



HAL
open science

Dépôt et caractérisation de couches minces de SiC_xN_y.H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés

Amanda Thouvenin

► To cite this version:

Amanda Thouvenin. Dépôt et caractérisation de couches minces de SiC_xN_y.H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0196 . tel-01527978

HAL Id: tel-01527978

<https://theses.hal.science/tel-01527978>

Submitted on 26 May 2017

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

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



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>

Dépôt et caractérisation de couches minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés

THÈSE

soutenue le 12 octobre 2016

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

(Physique des plasmas et application)

par

Amanda Thouvenin

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Patrice Raynaud	Directeur de Recherche au CNRS, LAPLACE, Toulouse
	Stéphanie Roualdès	Maître de Conférences à l'Université de Montpellier (Habilité à Diriger des Recherches)
<i>Examineurs :</i>	Thierry Belmonte	Directeur de Recherche au CNRS, IJL, Nancy
	Laurent Thomas	Professeur à l'Université de Perpignan
	Antoine Goulet	Professeur à l'Université de Nantes
	Angélique Bousquet	Maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand (Habilité à Diriger des Recherches)
	Patrice Miska	Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, Nancy (Habilité à Diriger des Recherches)
<i>Invité :</i>	Simon Bulou	Chercheur, LIST, Belvaux, Luxembourg
<i>Directeur de thèse :</i>	Mohammed Belmahi	Professeur à l'Université de Lorraine, Nancy

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Il n'y a qu'un seul auteur à ce manuscrit, mais cette thèse n'en est pas moins le fruit d'un travail collectif. Je tiens donc à remercier toutes les personnes y ayant contribué de près ou de loin.

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse, Mohammed Belmahi, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe ainsi que pour ses conseils et le soutien qu'il a manifesté à mon égard tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier également les membres du jury qui ont assisté à ma soutenance et accepté d'évaluer ces travaux : Thierry Belmonte, directeur de recherche au CNRS à l'IJL à Nancy, Laurent Thomas, professeur à l'Université de Perpignan, Antoine Goulet, professeur à l'université de Nantes, Angélique Bousquet, maître de conférence à l'Université de Clermont-Ferrand, Patrice Miska, maître de conférence à l'Université de Lorraine à Nancy et Simon Bulou, chercheur au sein du LIST à Luxembourg. Plus particulièrement, merci aux rapporteurs Stéphanie Roualdès, maître de conférence à l'Université de Montpellier, et Patrice Raynaud, directeur de recherche au CNRS dans le laboratoire LAPLACE à Toulouse, qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit.

Je suis très reconnaissante envers tous mes collègues, ceux de l'équipe ESPRIT aussi bien sur le site de la FST que sur celui de Saurupt, ainsi que ceux qui ont participé au projet ANR HD-Plasm-A-SiNOCH. Je les remercie chaudement. Je n'oublie pas non plus toutes les personnes qui ont contribué aux analyses réalisées dans cette thèse et en particulier Thomas Easwarakhanthan pour l'ellipsométrie, Martine Mallet et Aurélien Renard pour les analyses XPS, Hervé Glénat pour les caractérisations mécaniques, Thomas Gries pour l'imagerie AFM, et d'autres encore dont le travail n'a pas forcément été inclus ici, mais m'a permis d'avancer ma réflexion.

Je remercie tous les collègues croisés au quotidien, alimentant la discussion scientifique ou bien assurant une bonne ambiance. Je pense surtout à Mikaël, Xavier, Pigeat, Ludovic, Fred, Damien, etc. Et il y a ceux à qui je dois certainement le plus : Ahmad Ahmad, post-doctorant, qui a travaillé pendant 2 ans sur le même sujet que moi, cette thèse aurait sûrement une allure différente sans lui, Jean-Luc Briançon qui a, avec Ahmad, mis en place toute la partie calcul numérique dans cette thèse, et Robert Hugon, qui a été entraîné dans cette thèse, endossant un rôle proche de celui d'un directeur de thèse officieux, et sans qui ce travail n'aurait certainement pas atteint son terme.

Je remercie finalement toute ma famille et tous mes amis, leur soutien fut crucial. J'adresse mon dernier remerciement à celui qui partage ma vie, Nicolas, embarqué lui aussi dans ce périple qu'est la thèse : il a tenu bon dans mes pires moments de doute, j'espère lui rendre le soutien sans faille qu'il m'apporte tous les jours.

Table des matières

Chapitre I Étude bibliographique de la synthèse de films minces de carbonitrides de silicium	3
I.1 Bref historique des carbonitrides de silicium	5
I.2 Morphologies	6
I.2.a Cristallisé/amorphe	6
I.2.a.i Phases cristallines	6
I.2.a.ii Phases amorphes	7
I.2.a.iii Films composites	7
I.2.b Céramique/polymère	7
I.2.b.i SiCN à caractère céramique	8
I.2.b.ii SiCN à caractère polymère et polymères plasmas	9
I.2.c Mode de croissance	9
I.3 Propriétés et applications	12
I.3.a Propriétés mécaniques	12
I.3.b Propriétés et applications opto-électroniques	12
I.3.b.i Applications opto-électroniques	14
I.3.c Applications de barrières et de membranes	15
I.3.c.i Applications en micro- et nano-électronique : matériaux low-k	15
I.3.c.ii Matériaux barrières	15
I.3.c.iii Membranes séparatrices de gaz	15
I.4 Procédés plasmas de dépôts des films minces de SiCN	16
I.4.a Procédés PVD	16
I.4.b Procédés CVD	16
I.4.b.i Source de Si solide ou SiH ₄	17

I.4.b.ii	PE-CVD à base d'organosiliciés	17
I.5	Conclusion	18
Chapitre II	Environnement expérimental	21
II.1	Dispositif expérimental	23
II.1.a	Réacteur de dépôt	23
II.1.b	Mesure de la pression et éléments de pompage	25
II.1.b.i	Mesure de la pression	25
II.1.b.ii	Éléments de pompage	25
II.1.c	Substrats	25
II.1.c.i	Porte substrat	25
II.1.c.ii	Choix et préparation des substrats	25
II.1.d	Injection des gaz	26
II.1.d.i	Précurseurs organosiliciés	26
II.1.d.ii	Autres gaz	29
II.1.e	Génération du plasma	29
II.1.e.i	Antennes ECR	29
II.1.e.ii	Pulvérisation cathodique magnétron RF	31
II.2	Diagnostics	31
II.2.a	Diagnostics systématiques	32
II.2.a.i	Spectroscopie infrarouge d'absorption à transformée de Fourier	33
II.2.a.ii	Réflectométrie	36
II.2.a.iii	Spectroscopie optique d'émission	38
II.2.a.iv	Microscopie électronique à balayage	39
II.2.a.v	Absorption UV-visible	41
II.2.b	Diagnostics ponctuels	42
II.2.b.i	Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	42
II.2.b.ii	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	43
II.2.b.iii	Microscopie à force atomique	43
II.2.b.iv	Ellipsométrie	44
II.3	Conclusion	45
II.3.a	Caractérisation optique des films	45
II.3.b	Analyse chimique	46
II.3.c	Structure et morphologie	46
Chapitre III	Optique des films minces	47
III.1	Rappels généraux d'optique	49

III.1.a	Coefficients de Fresnel	49
III.1.b	Transmittance, réflectance et absorbance	51
III.1.c	Système interférentiel à une couche homogène	52
III.1.c.i	Réflectance	53
III.1.c.ii	Transmittance	54
III.1.d	Système interférentiel à deux couches homogènes	54
III.2	Diagnostics optiques – logiciel ASUVIR	57
III.2.a	Cas de la réflectométrie	58
III.2.b	Cas de la transmission UV-visible	61
III.2.b.i	Structures de bandes dans les amorphes	61
III.2.b.ii	Mesure de transmission UV-visible et coefficient d'absorption	62
III.2.b.iii	Détermination des paramètres du film	64
III.2.c	Cas de la spectroscopie IR à transformée de Fourier	65
III.2.c.i	Mesure d'absorbance	65
III.2.c.ii	Filtrage des interférences dans le substrat	66
III.2.d	Programme ASUVIR	69
III.3	Résultats	72
III.3.a	Ligne de base interférentielle	72
III.3.a.i	Solutions multiples	72
III.3.b	Films minces homogènes et non-absorbants	72
III.3.c	Films minces non-homogènes et absorbants	75
III.3.c.i	Films minces absorbants	75
III.3.c.ii	Films minces non-homogènes	77
III.3.d	Exploitation des mesures FT-IR <i>in situ</i>	79
III.4	Conclusion	82
Chapitre IV Étude du procédé de dépôt de SiC_xN_y:H par PE-CVD à partir d'organosiliciés		83
IV.1	Influence de la température de dépôt	85
IV.1.a	Vitesse de dépôt et activation thermique	85
IV.1.b	Caractérisation mécanique	88
IV.1.c	Réflectométrie	88
IV.1.d	Analyses FT-IR : extraction des couples (n,e) via ASUVIR	91
IV.1.d.i	Déconvolution	91
IV.2	Influence du flux de HMDSN	96
IV.2.a	Structure et morphologie	96
IV.2.a.i	Observations MEB	96
IV.2.a.ii	Courbes de réflectométrie	97

IV.2.b	Propriétés optiques	99
IV.2.c	Liaisons chimiques et composition	100
IV.3	Influence de la puissance	102
IV.3.a	Protocole	102
IV.3.b	Résultats	103
IV.4	Vieillessement	105
IV.4.a	Aucune oxydation	105
IV.4.b	Oxydation superficielle	106
IV.4.c	Oxydation en volume	107
IV.4.d	Lien entre densité et oxydation	108
IV.5	Conclusion	109
Chapitre V Effets de l'injection d'azote dans le mélange plasmagène		111
V1	Conditions de dépôt	113
V2	Étude du plasma par spectroscopie optique d'émission	115
V3	Morphologie	116
V3.a	Surface	116
V3.a.i	Clichés MEB	116
V3.a.ii	Microscopie à force atomique	118
V3.b	Vues en coupe	120
V4	Environnement chimique et composition	122
V4.a	Dépôts de référence obtenus par pulvérisation RF magnétron	122
V4.b	Zone <i>fingerprint</i>	124
V4.c	Zone entre 1900 cm ⁻¹ et 2300 cm ⁻¹	127
V4.d	Zone entre 2700 cm ⁻¹ et 3600 cm ⁻¹	128
V4.e	Analyses XPS	129
V4.f	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	130
V5	Propriétés optiques et liens avec la structure des films	132
V5.a	Réfectométrie	133
V5.b	Extraction des couples (n,e) via ASUVIR	136
V5.c	Transmission UV-visible	138
V5.d	Ellipsométrie	140
V6	Contrôle des propriétés	144
V6.a	Diminution du débit de précurseur	145
V6.b	Ajout d'une source de silicium	147
V7	Conclusion	149

Chapitre VI Conclusion	151
Bibliographie	153

Introduction générale

Les films minces SiCN sont des matériaux à haut potentiel. Ils peuvent aussi bien servir de revêtement dans le secteur de l'aéronautique, de matériau isolant et protecteur dans un circuit imprimé, que de couche antireflet dans un panneau photovoltaïque.

Le caractère ternaire des carbonitrides de silicium les place au carrefour entre plusieurs types de composés exploités pour leurs propriétés intéressantes (voir figure 1). Les films de carbonitrides de silicium se présentent sous de nombreuses formes. Leurs structures, leurs morphologies et leurs compositions extrêmement variées conditionnent leurs propriétés et les destinent à une multitude d'applications. Les propriétés de Si_3N_4 (diélectrique) et SiC (semi-conducteur) donnent une bonne idée des performances potentielles des SiC_xN_y . Dans une première approximation, selon que la composition se rapproche de Si_3N_4 ou SiC on peut considérer que les propriétés du matériau s'en rapprochent également. L'avantage du caractère ternaire réside dans la possibilité de combiner à la fois des propriétés des carbures de silicium et celles des nitrures de silicium. Les composés SiC_xN_y sont de plus susceptibles d'apporter de nouvelles propriétés.

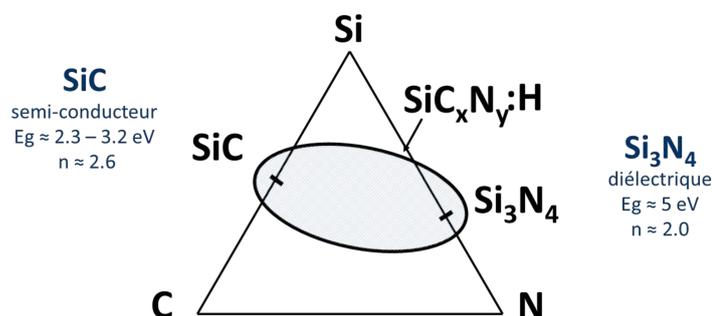


FIGURE 1 – Diagramme ternaire SiCN.

Ce travail est réalisé dans le cadre d'un consortium regroupant 4 laboratoires participant au programme de recherche HD-Plasm-A-SiNOCH soutenu par l'ANR : le PROMES à Perpignan, l'ICCF

à Clermont-Ferrand, l'IMN à Nantes et l'IJL à Nancy. Le PROMES se concentre sur l'élaboration de films minces de SiCN pour le photovoltaïque dans un réacteur plasma muni d'applicateurs micro-onde fonctionnant en cavité. Les études de l'ICCF sont centrées sur le dépôt de films minces de SiCN par pulvérisation cathodique et leur caractérisation. L'IMN intervient sur des études de surfaces et interfaces. À l'IJL, nous avons pris la suite du travail de thèse de Simon Bulou [Bul10] qui a étudié des films minces de SiCN déposés par un procédé plasma micro-onde en cavité avec un mélange gazeux Ar/N₂/H₂/HMDSN. Nous avons développé un procédé nouveau à basse pression avec des applicateurs ECR micro-onde, ce qui a nécessité la mise au point d'un nouveau réacteur à plasma.

La concentration des études actuelles sur les propriétés des films minces SiCN s'explique notamment par le caractère multipotential de cette famille de matériaux, mais s'avère insuffisante dans une approche de contrôle de procédé là où les besoins sont de plus en plus spécifiques. Comprendre et étudier les modes de croissance des films déposés est essentiel.

Les objectifs de ce travail de thèse sont multiples :

- la mise au point d'un réacteur de dépôt de SiCN par PE-CVD ECR micro-onde à base d'organosiliciés (HMDSN et TMS),
- dans une optique de contrôle de procédé, le développement de diagnostics optiques *in situ* en temps réel pertinents et originaux,
- et la caractérisation des dépôts synthétisés dans le but de contrôler le procédé permettant d'obtenir des films à propriétés fonctionnelles visées.

Le chapitre I est dédié à l'étude bibliographique des propriétés, applications et procédés de dépôt des films minces de SiCN. Le chapitre II décrit le réacteur de dépôt ainsi que les techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail de thèse. Les outils de diagnostic *in situ* et en temps réel (FT-IR et réflectométrie) ainsi que leur mise au point font l'objet du chapitre III.

Les chapitres IV et V sont consacrés à l'étude des dépôts de SiCN synthétisés dans un réacteur PE-CVD ECR micro-onde à partir d'organosiliciés. Dans un premier temps, le procédé de dépôt est étudié sous un angle large où l'on s'intéresse à l'influence de la température de dépôt, du flux de précurseur et de la puissance injectée (chapitre IV), puis l'étude se resserre autour de l'influence du taux d'azote dans le mélange gazeux (chapitre V). Dans ces deux chapitres, on s'attache à la mise en évidence de morphologies : à la fois selon le caractère organique/inorganique et selon le mode de croissance à ne pas négliger dans l'analyse du matériau.

Étude bibliographique de la synthèse de films minces de carbonitrures de silicium

Sommaire

I.1	Bref historique des carbonitrides de silicium	5
I.2	Morphologies	6
I.2.a	Cristallisé/amorphe	6
I.2.a.i	Phases cristallines	6
I.2.a.ii	Phases amorphes	7
I.2.a.iii	Films composites	7
I.2.b	Céramique/polymère	7
I.2.b.i	SiCN à caractère céramique	8
I.2.b.ii	SiCN à caractère polymère et polymères plasmas	9
I.2.c	Mode de croissance	9
I.3	Propriétés et applications	12
I.3.a	Propriétés mécaniques	12
I.3.b	Propriétés et applications opto-électroniques	12
I.3.b.i	Applications opto-électroniques	14
I.3.c	Applications de barrières et de membranes	15
I.3.c.i	Applications en micro- et nano-électronique : matériaux low-k	15
I.3.c.ii	Matériaux barrières	15
I.3.c.iii	Membranes séparatrices de gaz	15
I.4	Procédés plasmas de dépôts des films minces de SiCN	16
I.4.a	Procédés PVD	16
I.4.b	Procédés CVD	16
I.4.b.i	Source de Si solide ou SiH ₄	17
I.4.b.ii	PE-CVD à base d'organosiliciés	17
I.5	Conclusion	18

I.1 Bref historique des carbonitrides de silicium

Dans les années 1990, l'article de Liu et Cohen [Liu89] – prédisant pour la phase cristalline C_3N_4 à partir de calculs *ab initio* des propriétés mécaniques supérieures au diamant – a déclenché une effervescence autour de la synthèse de C_3N_4 , mais aussi de SiC_xN_y . En empruntant une voie de synthèse (voisine à celle du diamant) basée sur un procédé plasma micro-onde avec un mélange hydrocarbure et azote, les tentatives de synthèses aboutissaient à des phases cristallines (figure I.1) contenant invariablement du silicium en plus du carbone et de l'azote [Che96][Che97][Bad97][Bad98] [Fu02] [Kou08]. Le silicium était introduit dans la réaction de dépôt par gravure soit du substrat en Si, soit des parois en quartz du réacteur par le plasma. Ces études ont mis en lumière l'importance du silicium dans la croissance des alliages à base de C et N en soulignant son rôle catalytique pour les films cristallins [Che97] [Kou08].

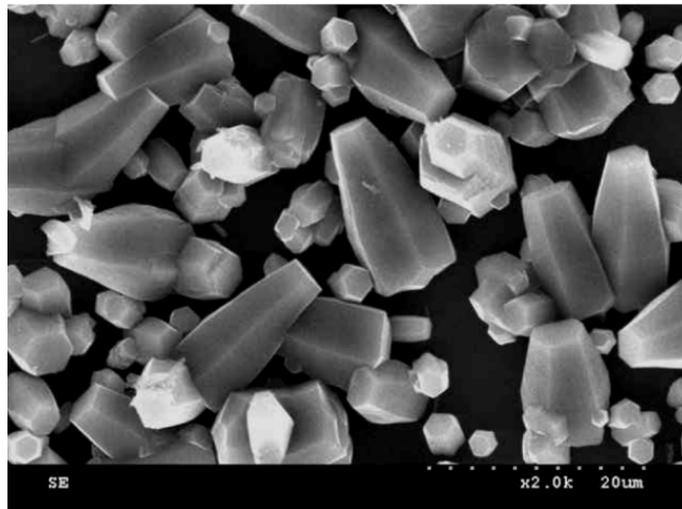


FIGURE I.1 – Photographie de cristallites de SiCN obtenue par microscopie électronique à balayage [Fu02].

Les premières études de films céramiques de SiCN ont été conduites dans les années 1970 [Ver73] sur des films composites SiC/Si₃N₄ produits par pyrolyse. Également dans les années 1970 et 1980, les polymères a-SiC_xN_y:H attirent l'attention grâce à leurs propriétés prometteuses et leurs applications potentielles en tant que matériaux d'encapsulation en micro-électronique, de revêtement protecteur à haute dureté et/ou pour des applications tribologiques, et de couche antireflet [Yas73] [Wro80] [Ina85].

Les applications potentielles des carbonitrides de silicium expliquent l'abondante littérature à leur sujet. La section suivante présente une étude bibliographique non-exhaustive concentrée sur les films SiCN obtenus par des procédés plasmas. On s'intéresse dans un premier temps aux différentes morphologies des films SiCN, aux conditions d'obtentions de films céramiques ou polymères, et aux modes de croissances connus. Puis, on présente la gamme des propriétés des films SiCN et leurs applications avant de s'attarder sur les procédés plasmas de dépôt.

I.2 Morphologies

Le caractère ternaire des matériaux SiCN et la multiplicité des procédés utilisés entraînent une grande diversité de compositions et de structures. Les différentes formes sous lesquelles on retrouve les matériaux SiCN sont présentées dans cette partie.

La structure d'un film est définie dans ce travail à partir de 3 aspects :

- le caractère cristallisé/amorphe,
- le caractère céramique/polymère ou inorganique/organique,
- et le mode de croissance.

Ces différentes propriétés structurelles ont une grande influence sur les performances, notamment mécaniques et optiques, des films de carbonitrides de silicium. Par exemple, les films cristallisés ont tendance à être plus durs que les amorphes ou les films composites par exemple. Les films amorphes à forte teneur en hydrogène, quant à eux, auront des indices de réfraction plus faibles et une bonne transparence.

I.2.a Cristallisé/amorphe

La littérature atteste que les carbonitrides de silicium se rencontrent aussi bien en phase cristalline, voire cristalline nanostructurée, en phase amorphe ou en matériau composite avec des nanoparticules dans une matrice amorphe [Kro00].

I.2.a.i Phases cristallines

Des phases cristallines sont obtenues à partir des procédés voisins de la synthèse de diamant (type MPACVD¹ à base de CH₄ et N₂ avec le Si provenant de la gravure d'une source solide) [Bad98], leurs diffractogrammes X se révèlent similaire à ceux de α -Si₃N₄ : on a une phase pauvre en carbone (moins de 5%) où des atomes de C sont substitués à des atomes de Si.

L'ajout d'une source de silicium gazeuse dans des procédés assistés par plasma micro-onde [Che98] [Che99b] [Cha01], a permis des taux d'incorporation du carbone plus importants dans les SiCN. L'obtention d'une phase cristalline demande le recours à des hautes températures de substrat (supérieures à 800°C). Cette condition de haute température n'est pas sans rappeler les *Structure Zone Model* (SZM) d'abord proposés pour les procédés d'évaporation, puis pour les dépôts par pulvérisation magnétron [Tho86]. Ces diagrammes ont pour but de relier les conditions de dépôt à la structure et à la morphologie des dépôts à travers des paramètres macroscopiques tels que la température du substrat ou la polarisation appliquée au porte-substrat par exemple.

Nanostructures L'ajout de H₂ dans les procédés PE-CVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) peut conduire à la formation de nanostructures [Tar00] (figure I.2) [Cha02] [Che06b]. L'emploi de catalyseurs métalliques (Fe, Co ou Ga) permet l'obtention de nanostructures cristallines à basse température autour de 500°C [Lia07] [Che09].

1. *Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*

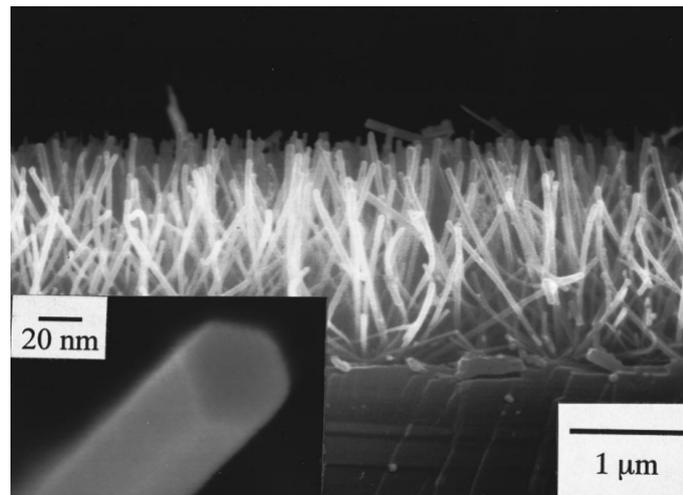


FIGURE I.2 – Nanotiges de SiCN cristallin (photographies obtenues par microscopie électronique à balayage et à transmission) [Tar00]

I.2.a.ii Phases amorphes

Les films de SiCN amorphes sont obtenus pour des températures de substrat modérées (inférieures à 500°C) [Che99b] [Che08]. Les teneurs en Si, C et N de ces films sont très variables et fortement dépendantes du procédé de dépôt. On trouve dans la catégorie des amorphes la plupart des SiCN à forte incorporation d'hydrogène originaire des gaz utilisés pour le dépôt de ces films : notamment les polymères plasma [Kaf09a] [Haa15b], les dépôts par PE-CVD avec des gaz hydrogénés à basse température de substrat [Vas06] [Pet13a], mais aussi les dépôts par PVD dans une atmosphère contenant des gaz hydrogénés [Lin02] [Hoc08] [Pen10].

I.2.a.iii Films composites

Les films minces de SiCN peuvent aussi exister sous forme de matériaux composites où l'on trouve des inclusions cristallines dans une matrice amorphe [Che98]. On synthétise également des matériaux où coexistent des phases SiC et Si₃N₄ [Wag06] [Xie03]. Notons que des films composites peuvent être obtenus directement par la synthèse ou bien après le recuit à haute température (> 1000°C) d'un dépôt amorphe [Du06] [Che10].

I.2.b Céramique/polymère

Le caractère céramique ou polymère d'un film de SiCN peut aussi être envisagé en terme de caractère inorganique ou organique. En effet, les matériaux céramiques sont des matériaux non métalliques et non organiques, tandis que les matériaux polymères sont constitués d'un assemblage de monomères organiques.

Les céramiques sont plus stables thermiquement et chimiquement que les polymères et sont renommées pour leurs qualités mécaniques supérieures. Les matériaux polymères présentent des du-

retés moindres mais sont plus souples et trouvent des applications dans le domaine des membranes séparatrices notamment [Kaf09a] [Kaf09b] [Haa15b] [Haa15a].

Les frontières entre ces deux types de films ne sont pas tranchées, les films céramiques de SiCN étant très souvent obtenus à partir de film polymères $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ auxquels on fait subir un processus de céramisation incluant des recuits à haute température [Dre97] [Kro00] [Col10] (voir schéma de synthèse figure I.3). On peut placer les polymères plasmas, connus pour posséder des taux de réticulation et des densités supérieurs aux autres polymères, à la frontière entre matériaux inorganiques et organiques.

I.2.b.i SiCN à caractère céramique

Les SiCN non organiques rentrent dans la catégorie des céramiques non-oxydes. Ces matériaux sont très présents dans la recherche de matériaux à haute résistance mécanique (*superhard materials*) [Mis07] [Mis13]. Ils sont particulièrement intéressants pour leur remarquable stabilité thermique jusqu'à 1000-1400°C [Kol06] [Gre05] et même jusqu'à 2000°C avec un enrichissement en bore [Rie96]. Les céramiques SiCN peuvent englober des matériaux cristallins, amorphes ou composites.

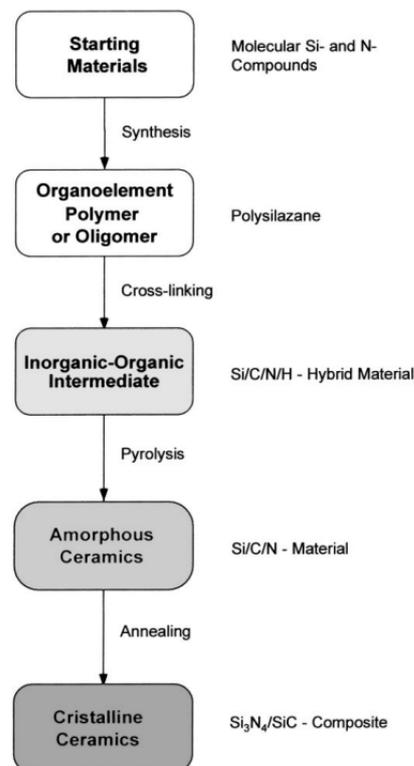


FIGURE I.3 – Voie de synthèse hybride des céramiques cristallines composites Si₃N₄/SiC [Kro00]

I.2.b.ii SiCN à caractère polymère et polymères plasmas

Les polymères SiCN sont très utilisés comme précurseurs des PDC (*Polymers Derived Ceramics*) [Kro00] [Col10] et présentent un fort potentiel pour des applications de membranes [Haa15a]. Les films polymères ont une densité faible par rapport aux céramiques et présentent des porosités que l'on peut contrôler grâce à une bonne maîtrise du procédé de dépôt.

Polymères plasmas Les polymères plasmas forment une catégorie à part entière : ces matériaux sont plus denses et plus réticulés que les autres polymères [Wro80]. Les films synthétisés par PECVD sont souvent rangés dans cette catégorie [Wro91] que ce soit ceux déposés à partir de silane ou à partir d'organosiliciés. Ils peuvent présenter un caractère très inorganique, leur conférant une meilleure tenue mécanique et une meilleure résistance à l'oxydation. Les polymères plasmas sont à l'interface entre les céramiques et les polymères.

Un paramètre déterminé empiriquement dans les décharges RF par Yasuda [Yas78] permet d'identifier des conditions de synthèses menant aux dépôts de polymères plasmas au caractère organique ou au contraire inorganique. Ce paramètre est exprimé comme le rapport de la puissance de la décharge par le débit massique de précurseur : (W/FM) où W est la puissance de la décharge, F est le flux de précurseur ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) et M la masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce paramètre est un indicateur permettant une estimation du degré de fragmentation du précurseur.

- Une faible valeur de (W/FM) correspond à des conditions plasmas dites douces. La puissance reçue par unité massique est faible, la fragmentation du précurseur est faible et on retrouve les motifs chimiques du monomère de départ dans le dépôt. On se rapproche d'un polymère classique avec un fort caractère organique.
- Une valeur élevée de (W/FM) correspond à des conditions plasmas dites dures. Dans ce cas, le précurseur est fortement fragmenté, on s'éloigne de la structure du monomère de base et le dépôt est alors plutôt inorganique et fortement réticulé.

Il est à noter que le paramètre de Yasuda ne s'utilise pas de manière absolue et ne serait pas forcément pertinent pour la comparaison de deux procédés différents. Ce paramètre est plus indiqué pour comparer deux précurseurs face à un même procédé plasma par exemple.

I.2.c Mode de croissance

Les morphologies développées durant la croissance des dépôts sont un enjeu majeur de la compréhension et du contrôle des propriétés des films minces. Un mode de croissance colonnaire est couramment rencontré pour les films minces cristallins ou amorphes déposés à partir d'une phase vapeur [Dir77]. L'influence de ce type de morphologie sur les propriétés optiques a également déjà été mise en évidence [Mac86]. Cette morphologie vient de la combinaison d'un effet de masque (*self-shadowing effect*) et une mobilité des espèces en surface réduite.

Le facteur principal agissant sur les propriétés des matériaux est la densité effective de la structure, reliée à la proportion de vide dans le film. En effet, lorsqu'un film croît avec un mode de

croissance colonnaire, suivant les conditions de dépôt et par un effet géométrique, il existe plus ou moins d'espace entre chaque colonne ou assemblage de colonnes. *MacLeod* rapproche les différentes morphologies résultantes du paramètre p , la densité de structure (*packing density*), qui est définie comme le volume solide du film (les colonnes) divisé par le volume total du film (les colonnes + le vide entre elles). Ce paramètre mesure l'éloignement du film à une structure idéalement dense correspondant à $p = 1$. La figure I.4 illustre avec un modèle simple les liens susceptibles d'exister entre la densité de structure et la morphologie du film mince déposé.

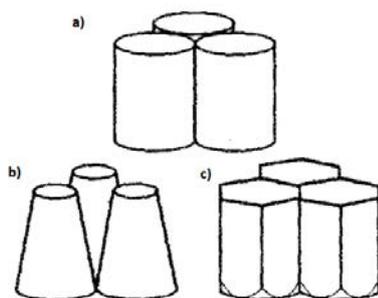


FIGURE I.4 – Les 3 variations principales exposées par [Mac86] : (a) modèle cylindre, $p = 0,09069$, (b) colonnes avec diamètre décroissant, $p < 0,9069$ et (c) colonnes avec diamètre croissant, $p > 0,9069$.

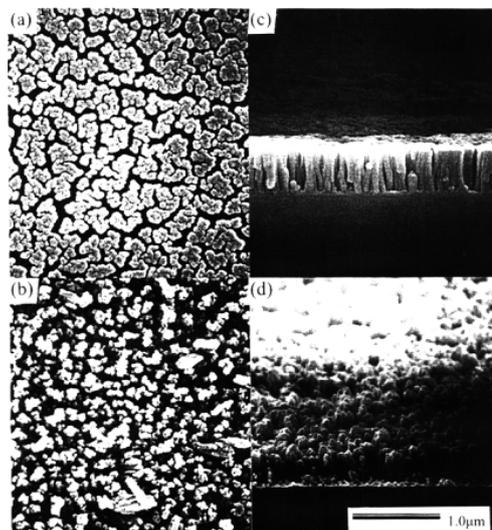


FIGURE I.5 – Exemple de morphologies observées par MEB ((a) et (b) vues des surfaces, (c) et (d) vues tiltées à 15°) de films minces amorphes de SiCN déposés par PVD dans un mélange gazeux CH_4/N_2 à deux températures de substrat différentes : (a) et (c) à température ambiante, (b) et (d) à 1000°C [Lin02]

Plusieurs auteurs rapportent un mode de croissance colonnaire pour les films minces de SiCN (la figure I.5 en donne un exemple), que ce soit pour des dépôts par PVD [Lin02] [Pen10] ou par CVD [Wag06] [Pet13b]. *Peter et al.* [Pet13b] font le lien entre le mode de croissance colonnaire

et le bombardement du dépôt par des ions de basse énergie (~ 10 eV) : il cite *Kim et al.* [Kim98] qui montrent un accroissement de la rugosité des films de SiN_x provenant de l'amplification d'une structure colonnaire lors du bombardement des films avec un flux d'ions de basse énergie.

L'énergie des ions, tout comme la température de dépôt sont des paramètres dans les SZM donnant les différentes morphologie des films [Mes84] [Tho86] en fonction des conditions de dépôt. Bien qu'ils n'aient pas été pensés pour cela, l'application des SZM aux films amorphes déposés par PE-CVD est possible [Dum02] et offre la possibilité de comprendre la mise en place des modes de croissance des films de SiCN. Par exemple, cette morphologie de surface de type "choux-fleur" (figure I.6) révèle une faible mobilité des adatoms en surface durant la croissance du film [Bul11].

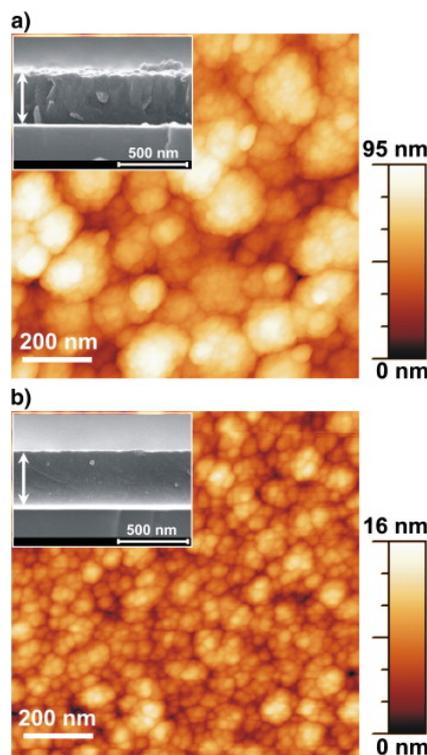


FIGURE I.6 – Images AFM de la surface de films minces déposés par PE-CVD micro-onde dans le mélange $\text{N}_2/\text{Ar}/\text{HMDSN}/\text{CH}_4$ pour différents taux de CH_4 (a) 0 % de CH_4 et (b) 6 % de CH_4 avec vues en coupe par MEB [Bul11]

Ces modèles SMZ jouissent d'une certaine universalité car ils sont simples et sont donc applicables à bon nombre de procédés de dépôt. Toutefois, leur simplicité les empêche d'être exhaustif vis à vis des paramètres pris en compte – d'où la recherche de phénomènes physiques à l'origine des structures de croissances plutôt que de grandeurs physiques. Ils offrent néanmoins l'avantage de proposer une vue globale des procédés de dépôt et permettent d'aiguiller le chercheur en quête de contrôle du procédé pour élaborer les matériaux qu'il souhaite.

I.3 Propriétés et applications

Les SiCN se situent entre Si_3N_4 , SiC, a-Si:H, a-SiN_x, a-SiC_x:H et a-C:H. Le Si_3N_4 est un matériau cristallin diélectrique utilisé en micro-électronique doté d'une dureté élevée et d'un grand gap. Le SiC, cristallin également, est un matériau dur à grand gap et semi-conducteur, il est utilisé dans le domaine de l'électronique de puissance et haute température. Du côté des amorphes, le silicium amorphe est utilisé dans les cellules photovoltaïques (gap faible entre 1 et 2 eV), le nitrure de silicium hydrogéné est à gap variable utilisé en microélectronique comme couche de passivation, antireflet ou matériau d'encapsulation, le carbure de silicium hydrogéné possède une grande dureté et des propriétés d'électroluminescence, et le carbone amorphe possède de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques.

La synthèse de films de SiCN permet de combiner les propriétés de ces matériaux voisins et de les moduler suivant la structure, la morphologie et la composition adoptées, faisant des SiCN des matériaux multipotentiels.

I.3.a Propriétés mécaniques

Les matériaux de type inorganiques – qu'ils soient cristallisés, amorphes ou composites – sont particulièrement indiqués pour des applications mécaniques où l'on recherche une haute dureté, ou un bon coefficient de friction.

Les plus hautes duretés sont reportées pour les films possédant les structures les plus denses. Les films cristallins sont généralement plus durs que les amorphes, avec des duretés de l'ordre de celle du nitrure de bore cubique [Bad98] [Bad98] [Che99b], ou parfois supérieure avec 57 GPa [Cha01]. Les films composites où une matrice amorphe contient des nanoparticules cristallines atteignent également de bonnes propriétés mécaniques (dureté de 30 à 40 GPa) [Ma08] [Mis09] [Fai09].

Les films amorphes possèdent en général des duretés de l'ordre de 10 à 30 GPa, donc inférieures aux films cristallins et composites. L'élément carbone exerce une influence différente selon sa teneur dans le film. Pour les films de type SiN avec une faible teneur en C, l'incorporation de C entraîne une hausse de la dureté attribuée à une plus grande densité de liaisons Si-C et/ou C-N. Puis au-delà d'un certain seuil de C, on observe une diminution de la dureté et de l'élasticité [Jed04] [Hoc08] [Mis07], car le carbone forme alors des phases graphitiques. Dans ce cas, la perte de dureté et l'élasticité se fait au profit de l'acquisition de bonnes propriétés tribologiques, les inclusions de phases graphitiques contribuant à la diminution du coefficient de frottement.

Le contrôle de la structure des dépôts pour les applications mécaniques est un point crucial. Un mode de croissance de type colonnaire détériore significativement la dureté des films [Wag06].

I.3.b Propriétés et applications opto-électroniques

SiCN cristallins La stoechiométrie peu permissive pour l'obtention d'une phase cristalline laisse moins de marge de manœuvre pour ajuster les propriétés que pour les amorphes. Les SiCN cristallins sont surtout attractifs en tant que matériaux à grand gap (gap direct de 3,8 eV [Bad99] [Che98])

[Cho08] et gap indirect de 3,2 eV [Che98]). La structure des SiCN cristallins étant basée sur celle de Si_3N_4 qui a un grand gap de 5,5 eV, l'incorporation de carbone fait baisser le gap, celui de SiC étant plus faible.

SiCN amorphes Une large part de la littérature constituée autour des SiCN amorphes s'intéresse aux modulations des leurs propriétés optiques. En effet, une gamme étendue d'indices de réfraction entre 1,5 et 2,5 (à 600 nm) est atteignable tout comme une grande gamme de gaps entre 1,5 et 5 eV.

Les films a-SiC_xN_y présentent une excellente transparence dans le visible [Fai09], voire jusque dans l'UV. L'indice de réfraction est affecté aussi bien par la composition chimique et la configuration atomique que par la densité et la structure du film mince.

L'augmentation de la densité de liaisons de Si-C a tendance à augmenter l'indice des films riches en Si et N [Jed04] [Kaf09a] [Kaf09b]. À l'inverse, l'incorporation d'azote et la hausse de liaisons Si-N rapprochent les films d'un type nitrure de silicium et diminuent l'indice de réfraction [Tom08] [Tom09] [Bul10] [Bou14] [Bel14].

La densité d'un film affecte directement l'indice de réfraction, en effet un film dense aura un indice de réfraction plus élevé. Les films amorphes de SiCN, particulièrement ceux déposés par PECVD demandant l'usage de gaz hydrogénés, montrent une grande variété de densité. Celle-ci est très influencée par la teneur en hydrogène des films, en effet les terminaisons Si-H, C-H et N-H baissent le taux de réticulation entraînant la baisse de la densité des films [Vas06] [BL06] [Smi08]. Les groupements organiques, que l'on retrouve notamment dans les films issus d'organosiliciés, induisent la baisse de la densité des films. Ces deux points sont en grande partie contrôlés par la température du substrat, la hausse de celle-ci active la désorption des espèces hydrogénées, et densifie le dépôt par la même occasion [Baa09] [Fai09] [Bul10]. La quantité de groupements organiques est également contrôlée pour une large part par la dissociation du précurseur organosilicié.

Le mode de croissance superposé à la nature céramique ou polymère du film ajoute un deuxième niveau de densité à prendre en considération. En effet, l'éloignement du paramètre p de 1 baisse l'indice de réfraction des films minces [Mac86].

La valeur du gap dépend également de la composition chimique, de la densité de liaisons pendantes et des liaisons des atomes avec leurs plus proches voisins.

De la même manière que pour l'indice de réfraction, suivant que le film a-SiC_xN_y se rapproche d'un type carbure ou nitrure de silicium, le gap verra sa valeur augmenter ou diminuer. En effet, les valeurs de gap pour a-SiC_xN_y sont généralement encadrées par celles de SiC (2,6 eV) et Si_3N_4 (5,5 eV). Ainsi, l'augmentation du taux d'azote dans un film mène à la hausse de la valeur du gap [Fai08] [Sun00] [Par03] [Tom09] [Bul12]. Au contraire, l'augmentation du taux de carbone coïncide avec la baisse de la valeur du gap [Gao07] [Che05b] [AC05].

Un autre paramètre important pour moduler le gap est la densité de liaisons C-C ou C-N où le carbone est hybridé sp². En effet, le gap peut être abaissé à une valeur de 1 eV avec une forte incorporation de carbone lié à du carbone ou à de l'azote [AC05].

La teneur en hydrogène d'un film peut également modifier la valeur du gap. La passivation des

liaisons pendantes entraîne la diminution de la densité de défauts profonds, élargissant la largeur de la bande interdite [Vas06].

I.3.b.i Applications opto-électroniques

Des films minces de SiC_xN_y ont été intégrés à des dispositifs optoélectroniques émetteurs ou détecteurs de lumière.

Pour les dispositifs émetteurs, un film de SiCN cristallin dopé n déposé par CVD thermique a été utilisé pour la réalisation d'une diode à hétérojonction n-SiCN/p-Si ainsi que pour une diode Schottky InZO/n-SiCN [Cha04]. Ces deux dispositifs émettent respectivement dans le bleu et le violet. Un film amorphe de SiCN déposé par PVD a été utilisé dans une hétérojonction [Rey03], engendrant une émission entre 400 et 650 nm centrée sur 450 nm. Les couches de SiCN ont également fait leurs preuves pour l'amélioration du rendement de LED reposant sur le confinement quantique de nanoparticules de Si dans une matrice SiN. L'ajout d'une couche de SiCN transparent [Huh08] ou bien d'une structure d'empilement alternatif de couches SiC/SiCN [Huh13] montre une nette amélioration des rendements de ce type de LED.

Les photodétecteurs UV sont généralement réalisés à base de SiC, cependant l'usage de films de SiCN dopés en homo ou hétérojonction peut s'avérer intéressant aussi bien du côté de l'efficacité du dispositif que de son coût. Des films cristallins de SiCN déposés par CVD thermique ont montré d'excellentes sélectivités dans l'UV [Jua11] et une très bonne sélectivité (rapport signal/bruit) dans une gamme de température allant de l'ambiante à 175°C [Cho08]. L'utilisation d'une couche active de a-SiCN comme couche active dans un dispositif Au/a-SiCN/Si a également été étudiée [Che05a] [Che06a] et montre une photosensibilité élevée pour une longueur d'onde incidente de 250 nm.

Les films SiCN sont également utilisés dans le domaine du photovoltaïque. Une cellule photovoltaïque s'organise schématiquement comme suit [Jan13] :

- une couche supérieure transparente servant d'**interface avec l'extérieur** (généralement en verre) assurant la protection de la cellule,
- une **couche anti-reflet** réalisant l'adaptation d'indice optique entre l'air ($n_{\text{air}} = 1$) et le silicium ($n_{\text{Si}} = 3,91$ à 600 nm) afin de minimiser le nombre de photons réfléchis,
- un **contact électrique avant**, transparent ou avec une surface minimale, dont le rôle est la collecte des charges,
- une **jonction PN** qui est la couche active réalisant la conversion,
- et un **contact électrique arrière**, collecteur de charges, qui peut réfléchir vers la jonction PN les photons transmis à travers la cellule.

L'optimisation du rendement des cellules photovoltaïques passe par plusieurs facteurs. L'utilisation de couches minces de a- SiC_xN_y peut limiter deux aspects responsables de pertes dans les cellules photovoltaïques : les pertes réfléchives et la recombinaison des porteurs de charges dans et en surface de la couche active.

Les performances de passivation des couches a- SiC_xN_y ont été étudiées et permettent de diminuer

fortement la vitesse de recombinaison des porteurs de charges en surface du silicium monocristallin [Vet04] [Lim08]. De plus, la réduction des épaisseurs des cellules permet d'augmenter leur rendement : à cet effet, il est envisageable d'utiliser les $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$ à la fois comme couche antireflet et comme couche passivante [Sil14] [Bou14].

I.3.c Applications de barrières et de membranes

I.3.c.i Applications en micro- et nano-électronique : matériaux low-k

La miniaturisation et la réduction du délai de propagation dans les microprocesseurs entraîne l'utilisation de matériaux aux constantes diélectriques très faibles : les matériaux low-k. Ces low-k sont nécessaires en tant que matériaux diélectriques interlignes et en tant que couche d'encapsulation du Cu et couche d'arrêt de la gravure, ces deux fonctions sont remplies actuellement par des couches $a\text{-SiO}_2$ et $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ respectivement.

La diminution de la constante diélectrique passe le plus souvent par l'introduction de nanoporosités dans la couche mince au moyen de l'incorporation de groupements organiques au moment du dépôt [Kin12]. La classe de matériaux $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$, dont font partie les $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, est donc fortement attractive pour ce type d'applications.

Les films $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ atteignent de bonnes valeurs de k (3 – 7) [Wan04] [Che05c] [Fai08]. Le contrôle des nanoporosités dans ces films est essentiel afin de ne pas détériorer leurs bonnes propriétés mécaniques (risque de craquelure et de délamination) ou leurs performances en tant que barrière à la diffusion du Cu et de l'humidité [Kin12] [Kin15].

I.3.c.ii Matériaux barrières

Les films de carbonitride de silicium hydrogénés se sont révélés être de bons candidats pour les applications de revêtements protecteurs [Pec06] [Pro05]. Leur excellente résistance à la corrosion provient de leur grande densité, de leur bonne résistivité et de leur caractère inerte chimiquement. La présence de phases type DLC permet l'amélioration des propriétés tribologiques de ces films tout en maintenant leur caractère protecteur inchangé [Pec06].

I.3.c.iii Membranes séparatrices de gaz

Le caractère nanoporeux des films minces de $a\text{-SiC}_x\text{N}_y$, utile à destination du domaine de la micro-électronique, trouve également une utilité dans le domaine des membranes séparatrices de gaz et notamment de H_2 [Kaf09a] [Kaf09b] [Haa15a]. Les propriétés hydrophobes, de résistance à l'oxydation de ces films et leur stabilité en température les placent comme de bonnes alternatives par rapport aux matériaux actuellement d'usage. Les films étudiés sont des polymères plasma déposés par un procédé CVD dans un mélange d'organosilicié (HMDSN) et d'ammoniac.

Là encore, le contrôle de la microstructure des films est essentiel pour l'obtention de films de bonne qualité [Cou14] : les films déposés à haute température (500°C) seront par exemple plus denses et plus résistants à l'oxydation que ceux déposés à température ambiante [Haa15b].

I.4 Procédés plasmas de dépôts des films minces de SiCN

Cette section consacrée aux techniques de dépôt des films de SiCN se focalise sur les procédés plasmas.

I.4.a Procédés PVD

Le principe de la PVD (*Physical Vapour Deposition*) est de pulvériser une cible solide à l'aide d'un flux d'ions. Ceux-ci peuvent être générés par un canon à ions ou par un plasma nécessitant une tension négative sur la cible (qui est alors la cathode) et une pression réduite. Les particules éjectées forment une vapeur qui vient se condenser en formant un dépôt sur un substrat placé en face de la cible.

Le dépôt de couches minces de SiCN déposés par PVD demande l'utilisation soit d'une cible de SiC cristallin ou composite entre Si et C, soit d'une cible de Si, soit de plusieurs cibles mono-élément Si et C. Dans le cas de l'usage d'une cible unique SiC, la variation de composition provient des gaz de la décharge, principalement de la concentration en N_2 [Tom09] [Xia00] [Du07] [Vlc03] [Rey03]. Avec l'utilisation d'une cible pour Si et d'une autre pour C, un second degré de liberté est ajouté. La PVD offre la possibilité d'utiliser ou non des gaz hydrogénés ; certains auteurs utilisent des hydrocarbures dans une atmosphère composée de $Ar/N_2/C_2H_2$ [Hoc08] [Pen10] ou de N_2/CH_4 [Lin02].

Les films SiCN déposés par PVD possèdent les duretés les plus élevées (25 – 40 GPa). Ils ont également tendance à avoir des indices de réfraction élevés ($> 2,0$) et des gaps modérés ($< 3,0$ eV) [Tom09] [Pen10] [Gao07] [Vlc03] [Sun00]. Ces caractéristiques sont directement liées aux modalités des conditions de dépôt : l'utilisation courante de cibles de SiC conditionne un film riche de ces deux éléments et l'absence d'hydrogène favorise un dépôt dense. La densité peut encore être ajustée par la température de dépôt [Xie03] [Mis09].

Les caractérisations de films déposés par pulvérisation RF, DC et HiPIMS² ont été étudiées dans des procédés utilisant des cibles Si et des cibles C [Hoc10] ou des cibles fragmentées [Pus11]. L'usage d'une cible fragmentée contenant des morceaux de Si et de C favorise la formation de liens entre tous les éléments du dépôt menant à des propriétés mécaniques améliorées.

I.4.b Procédés CVD

La technique de dépôt par CVD (*Chemical Vapour Deposition*) ou dépôt chimique en phase vapeur, repose sur l'activation d'espèces gazeuses qui vont alors former un dépôt en surface d'un substrat. L'activation des espèces se fait en apportant de l'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte sous vide. L'apport d'énergie peut se faire par chauffage (on parle alors de CVD thermique) ou bien à l'aide d'un plasma (on emploie alors PE-CVD ou PA-CVD, PE pour *plasma enhanced* et PA pour *plasma assisted*). Le phénomène de condensation des espèces réactives sur le substrat est en compétition avec des phénomènes de désorption et de gravure chimique ou physique. La croissance d'un film résulte alors de l'équilibre de ces phénomènes.

2. High Pulsed Power Magnetron Sputtering

I.4.b.i Source de Si solide ou SiH₄

L'inclusion de silicium est inévitable pour les décharges micro-onde avec une atmosphère N₂/CH₄ dans un réacteur contenant des éléments à base de silicium (substrat ou tube en quartz) [Che96] [Bad98]. L'ajout volontaire de silicium sous forme solide est donc une option viable pour le dépôt de films mince de SiCN. *Bulou et al.* [Bul09] ont mis en évidence le rôle majeur du silicium pour les dépôts à base de C et N dans les plasmas micro-onde avec une atmosphère N₂/CH₄; il obtient des films 5 fois plus épais avec une source additionnelle de Si solide.

Toutefois, l'introduction de Si dans la décharge dépend complètement de la gravure de la source solide par le plasma et il n'est pas aisé d'obtenir un apport constant et régulier de Si. Le recours à une source gazeuse de silicium est une solution à cet inconvénient.

La voie de synthèse utilisant le silane (SiH₄) comme source de silicium est employée depuis de nombreuses années à la fois dans les laboratoire de recherche et dans l'industrie. Le silane a l'avantage de ne contenir que Si et H, rendant la modulation des apports de C et N aisée, et de plus le radical SiH est très réactif. Les gaz additionnels apportant du carbone sont des hydrocarbures comme CH₄ ou C₂H₂, ceux contenant de l'azote sont soit N₂, soit NH₃.

Les films de SiCN synthétisés à base de silane présentent des propriétés intéressantes, comme l'obtention de phases cristallines pour des procédés plasma micro-onde à des températures élevées (> 800°C) [Che98], ou bien une variété de nanostructures avec ou sans catalyseur [Tar00] [Lia07] [Che98] [Che06b]. La composition chimique de ces films peut varier sur une large gamme et passer d'un film type SiN_x:H à un film type SiC_xN_y:H [AC05].

Cependant, de nombreux auteurs rapportent que malgré une bonne incorporation du carbone dans les films, celui-ci est peu lié au silicium, aussi bien dans les procédés micro-onde [Tar00] [Che99a] [Che06b] que RF [AC04]. On est alors limité dans la structure des films obtenus qui sont de type SiN_x:H avec des liaisons C-N.

Un des inconvénients majeur du silane est qu'il demande une installation sécurisée car il est inflammable et explosif à l'air. On recherche donc un procédé alternatif.

I.4.b.ii PE-CVD à base d'organosiliciés

Les précurseurs organosiliciés présentent une alternative à l'utilisation de silane. Ces composés sont plus sûrs que le silane, leur stockage est aisé, ils sont liquides à température ambiante et s'évaporent facilement pour leur introduction au mélange gazeux. De plus, les composés organosiliciés possèdent déjà dans leur structure des liaisons Si-C, ce qui peut favoriser l'incorporation de ces liaisons dans le dépôt.

Vue la large gamme de composés organosiliciés disponibles, une grande partie de la littérature est consacrée à l'élaboration de couches minces de SiCN et à leur caractérisation suivant le précurseur organosilicié. Les études menées par Wrobel et al. depuis les années 1980 [Wro80] [Wro91] [Wro02] [Wro07a] [Wro07b] [Wro14b] sont un reflet de cet aspect des problématiques liées aux organosiliciés. Sur la base de travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire IJL [Bul10] et chez

nos partenaires du PROMES [Bou14] dans l'ANR HD-Plasm-A-SiNOCH, nous avons utilisé les précurseurs HMDSN (hexaméthylsilazane) et TMS (tétraméthylsilane).

S'il est vrai que les propriétés des dépôts sont variables selon les précurseurs utilisés, il est néanmoins possible de mettre en évidence des comportements communs face aux influences des paramètres des procédés plasmas.

- **Paramètre de Yasuda (W/FM) :** Comme décrit plus haut, le paramètre de Yasuda [Yas78] permet de caractériser les décharges plasmas utilisées comme douces ou dures afin d'évaluer le taux de fragmentation du précurseur. L'augmentation de la puissance absorbée permet une meilleure dissociation du précurseur, menant au dépôt de films plus denses, plus durs, avec une meilleure réticulation et un caractère moins organique [DM05] [Vas06] [Bul10] [Haa15a].
- **Température de substrat :** La température de substrat augmente la mobilité des espèces en surface des échantillons, tout en assurant une certaine désorption des groupements organiques et hydrogénés [BL06] [Bul10] [Haa15a] [Bou14]. L'augmentation de la température de dépôt mène également à des films plus denses et mieux réticulés.
- **Gravure et bombardement ionique :** Des phénomènes de gravure peuvent intervenir lors du dépôt, augmentant là encore la densité du dépôt en éliminant les groupements organiques et hydrogénés, ne laissant que les liaisons les plus fortes dans le dépôt en formation [Bul10] [Bul11]. L'application d'une polarisation sur le porte-substrat permet de contrôler le bombardement ionique du dépôt. Il a été montré que le bombardement par des ions d'assez haute énergie d'un dépôt à base d'organosilicié peut densifier le film [Pet10] [Pet13b] [Bou14].
- **Mélange gazeux :** Les gaz additionnels ajoutés au précurseur organosiliciés peuvent être des gaz neutres (Ar ou He) ou bien réactifs comme N₂, NH₃, CH₄, etc. Le ratio C/N présent dans le mélange gazeux agit sur la composition du film [Haa15a] [Bou14]. Dans le cas d'un mélange H₂/N₂/Ar/HMDSN avec un plasma μ -onde cavité résonnante, Bulou a montré un rapide basculement de la composition des films de carbure à nitrure avec l'augmentation du taux de N₂ [Bul12] [Bel14].

Le contrôle de la structure et de la morphologie des dépôts SiCN à base d'organosiliciés est un enjeu essentiel au vu de leurs multiples applications. Les membranes séparatrices demandent un contrôle fin de la micro- et nano-porosité [Cou14], il en va de même pour les matériaux low-k [Kin15]. Les performances des céramiques synthétisées à partir de polymères (PDC) sont étroitement liées à leur structure et à leur morphologie [Col10].

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré le caractère multifonctionnel des films de SiCN. Les éléments Si, C et N étant abondants sur Terre, les carbonitrides de silicium offrent de bonnes perspectives industrielles. La multitude d'applications potentielles qu'ils présentent est due à leurs propriétés ajustables à travers leurs compositions, leurs structures et leurs morphologies qui sont interconnectées.

Le choix de la PE-CVD ECR micro-onde comprend plusieurs avantages : la basse pression permet un bon contrôle des espèces et des vitesses de dépôt, les applicateurs permettent une bonne homogénéité applicable au traitement de grandes surfaces et un bon couplage localisé autour des aimants. On peut ainsi atteindre une haute densité dans la zone ECR et assurer la fragmentation efficace du précurseur sans endommager la surface du substrat ou du dépôt par un bombardement ionique que l'on peut moduler indépendamment au besoin.

L'emploi d'organosiliciés assure la sécurité et la facilité de mise en œuvre du procédé. De plus, la pré-existence de liaisons Si-C et/ou Si-N dans ces molécules aident à l'incorporation de ces liaisons dans le dépôt.

Le chapitre suivant s'attache à la description de l'environnement expérimental comprenant le réacteur de dépôt ainsi que les techniques de caractérisation du dépôt.

II

Environnement expérimental

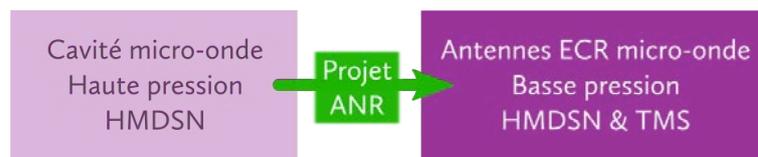


Sommaire

II.1 Dispositif expérimental	23
II.1.a Réacteur de dépôt	23
II.1.b Mesure de la pression et éléments de pompage	25
II.1.b.i Mesure de la pression	25
II.1.b.ii Éléments de pompage	25
II.1.c Substrats	25
II.1.c.i Porte substrat	25
II.1.c.ii Choix et préparation des substrats	25
II.1.d Injection des gaz	26
II.1.d.i Précurseurs organosiliciés	26
II.1.d.ii Autres gaz	29
II.1.e Génération du plasma	29
II.1.e.i Antennes ECR	29
II.1.e.ii Pulvérisation cathodique magnétron RF	31
II.2 Diagnostics	31
II.2.a Diagnostics systématiques	32
II.2.a.i Spectroscopie infrarouge d'absorption à transformée de Fourier	33
II.2.a.ii Réflectométrie	36
II.2.a.iii Spectroscopie optique d'émission	38
II.2.a.iv Microscopie électronique à balayage	39
II.2.a.v Absorption UV-visible	41
II.2.b Diagnostics ponctuels	42
II.2.b.i Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	42
II.2.b.ii Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	43
II.2.b.iii Microscopie à force atomique	43
II.2.b.iv Ellipsométrie	44
II.3 Conclusion	45
II.3.a Caractérisation optique des films	45
II.3.b Analyse chimique	46
II.3.c Structure et morphologie	46

Ce chapitre s'attache à la description du dispositif expérimental utilisé pour mes travaux de thèse. Une grande partie de mon travail a été dédiée à la mise au point de ce dispositif. En effet, au départ le dispositif expérimental était constitué d'un réacteur à cavité micro-onde fonctionnant à haute pression (~ 25 mbar) dans la continuité du travail de Simon Bulou [Bul10].

Au cours de ma première année de thèse, le lancement du projet ANR HDPlasm-A-SINOCHE nous a poussé à modifier le sujet d'étude ainsi que l'environnement expérimental. Il a donc fallu adapter les nouvelles sources plasma ECR. Le projet ANR se concentre sur les alternatives aux procédés de dépôt pour les couches minces antireflet aux propriétés passivantes des cellules photovoltaïques. L'industrie produit actuellement des films d'oxyde, de carbure ou de nitrure de silicium remplissant ces fonctions. Les procédés largement utilisés empruntent la voie du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence, l'apport de silicium se faisant via l'injection de silane. Cependant, le silane implique de lourdes mesures de sécurité et les procédés basse pression RF en usage limitent les vitesses de dépôt. Le but du projet HD-Plasm-A-SiNOCH est donc de mettre au point des procédés alternatifs à base de précurseurs organosiliciés et d'augmenter les vitesses de dépôt grâce à l'utilisation de plasma haute fréquence. Mon étude a donc évolué d'un procédé de dépôt plasma de type cavité micro-onde haute pression vers un procédé de plasma micro-onde avec confinement magnétique à basse pression.



Ce chapitre est divisé en deux parties principales : l'une décrivant tous les aspects purement matériels rattachés au réacteur, et l'autre focalisée sur les techniques de caractérisations des dépôts et du plasma.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.a Réacteur de dépôt

Le réacteur décrit sur la figure II.1 est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable d'un diamètre de 36,5 cm et d'une hauteur de 36 cm. Une chemise amovible en acier inoxydable protège les parois. Huit hublots sont répartis à mi-hauteur autour de l'enceinte tous les 45°. Ils permettent soit d'adjoindre des diagnostics optiques à l'expérience, soit d'introduire les antennes sources du plasma micro-onde ECR. L'enceinte est également dotée de cinq ouvertures sur la bride supérieure, dont quatre sont destinées aux jauges de pression et à l'injection des gaz, et une (au centre) accueille un magnétron de 2 pouces alimenté en RF.

Plusieurs solutions s'offraient à nous concernant le placement des antennes ECR :

- nous pouvions adopter une configuration dans laquelle les antennes étaient disposées verticalement

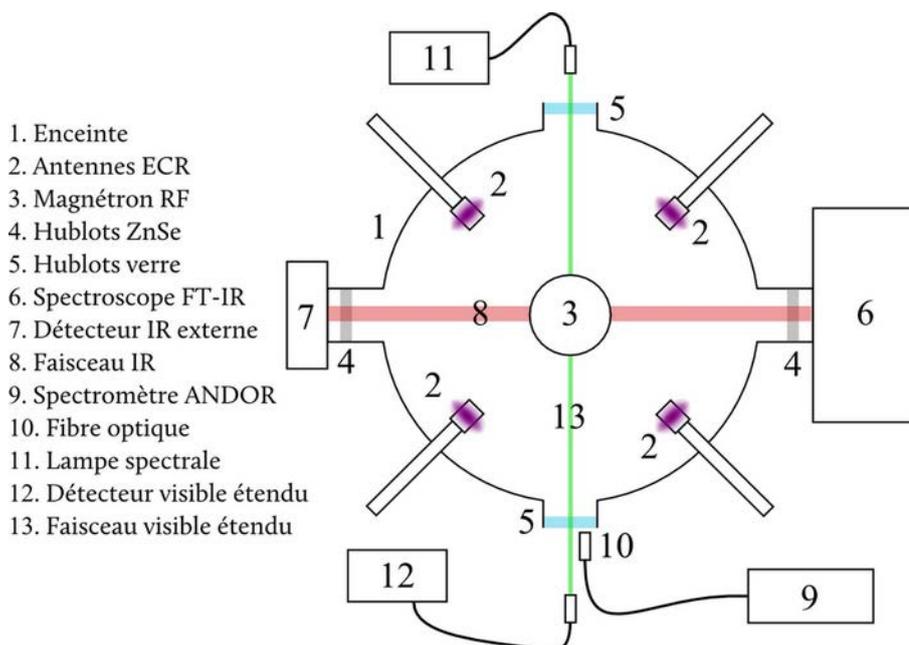


FIGURE II.1 – Schéma global du réacteur

- ou bien une configuration où les antennes étaient disposées dans un plan horizontal.

Ces deux configurations ont été testées, mais seule l'une d'entre elles a été retenue pour des raisons d'homogénéité. En effet, lorsque les antennes sont placées en position verticale, alors leur nombre de 4, trop réduit, ne permet pas un fonctionnement optimal : les dépôts formés présentent des irisations, signe d'un défaut d'homogénéité en épaisseur. La configuration horizontale a donc été finalement choisie (voir photo figure II.2) car les dépôts obtenus présentent une meilleure homogénéité.

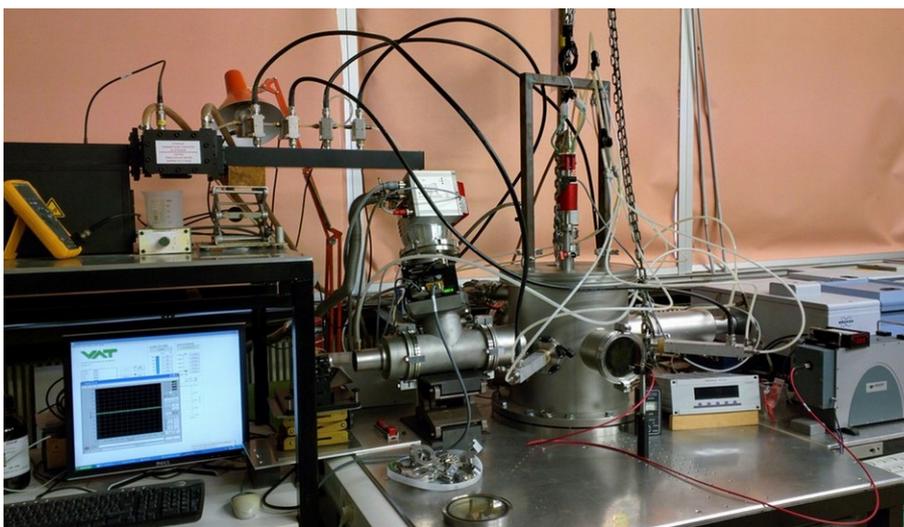


FIGURE II.2 – Photo du réacteur

II.1.b Mesure de la pression et éléments de pompage

II.1.b.i Mesure de la pression

Deux jauges différentes assurent la mesure de la pression. Une jauge capacitive (CMR 374 Pfeiffer Vacuum) fonctionnant sur quatre décades mesure la pression de travail comprise entre 1×10^{-3} et 1×10^{-2} mbar. Une jauge compacte contenant un module Piranni et un module cathode froide (Compact Full Range Gauge PKR 261) mesure les hautes et basses pressions en dehors de la plage de fonctionnement de la jauge capacitive.

II.1.b.ii Éléments de pompage

L'établissement du vide primaire est assuré par une pompe à palettes (Oerlikon Leybold Vacuum TRIVAC D 25 B) qui permet d'atteindre quelques 10^{-3} mbar. Une pompe turbomoléculaire (HiPace 300 C Pfeiffer Vacuum) réalise un vide secondaire de 1×10^{-7} mbar environ. L'ajustement de la pression se fait à l'aide d'une vanne de laminage placée entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire. Le réglage de la position de la vanne est automatique et se fait en fonction de la consigne et de la pression mesurée par la jauge capacitive.

II.1.c Substrats

II.1.c.i Porte substrat

Nous disposons d'un porte substrat de deux pouces de diamètre situé au centre du réacteur. Les substrats sont placés sur une plaque en molybdène. Cette plaque est électriquement isolée du reste du porte substrat, permettant ainsi une polarisation continue. À l'intérieur, une plaque de tantale découpée assure le chauffage par effet Joule et un thermocouple placé sous la plaque en molybdène relève la température. Ce porte-substrat a été réalisé par la société Cryoscan à l'Université de Lorraine pour être spécialement adapté au réacteur. Des photos ainsi qu'un schéma du porte-substrat sont présentés sur la figure II.3.

II.1.c.ii Choix et préparation des substrats

Deux types de substrats ont été utilisés durant ce travail de thèse : du silicium cristallin et de la silice fondue. Les substrats de silicium cristallin présentent une orientation (100), sont faiblement dopés et sont polis sur les deux faces afin d'assurer la meilleure transmittance possible dans le domaine infrarouge. Ils sont idéaux pour réaliser les mesures d'absorption IR. De plus, l'utilisation de substrat de silicium monocristallin permet de se rapprocher de la configuration des cellules photovoltaïques.

Les substrats de silice fondue (Suprasil®) présentent une grande transmittance dans le visible étendu et particulièrement dans l'UV : la gamme de transmission s'étend de 190 nm à 2600 nm. Ils sont donc employés pour les mesures de transmission UV-visible.

Avant l'introduction dans la chambre de dépôt, les substrats subissent une procédure de nettoyage. Ils passent par deux bains, successivement d'acétone et d'éthanol, dans un bac à ultrason



FIGURE II.3 – Schéma et photos vue de côté et vue du dessus du porte-échantillon

pour une durée de 15 minutes chacun. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'argon, puis introduits dans le réacteur avant d'être mis sous pompage jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire.

II.1.d Injection des gaz

II.1.d.i Précurseurs organosiliciés

Le procédé de dépôt par CVD se fait en apportant de l'énergie à un gaz dit précurseur. Les espèces réactives créées viennent alors former un dépôt à la surface d'un substrat. Dans ce travail, nous avons utilisé deux gaz précurseurs organosiliciés : le HMDSN et le TMS.

Hexaméthylsilazane (HMDSN) L'hexaméthylsilazane, de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ (voir figure II.4), contient à la fois du carbone, de l'azote et du silicium, ainsi que de l'hydrogène. Comme la plupart des organosiliciés, il présente l'avantage d'être plus sûr que le silane (SiH_4). Ce dernier est très utilisé dans les procédés de dépôts de carbonitride de silicium, mais s'enflamme spontanément à l'air entraînant de lourdes mesures de sécurité. Le HMDSN réduit la dangerosité du procédé et les coûts de sécurité. Il est liquide à température ambiante et pression atmosphérique. Il possède une masse molaire de 161,4 g/mol et sa température d'ébullition est de 124-127°C à la pression atmosphérique. Les énergies de liaison dans la molécule de HMDSN sont présentées dans le tableau II.1.

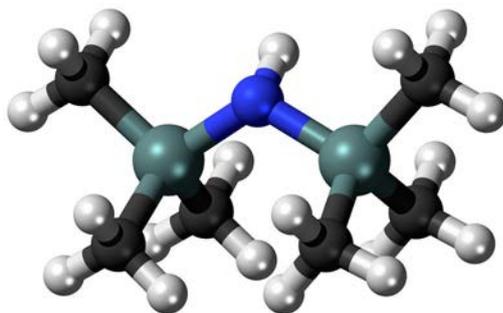


FIGURE II.4 – Molécule de HMDSN avec l’azote en bleu, le silicium en vert, le carbone en noir et l’hydrogène en blanc.

Liaison	Énergie (eV)
Si-C	3,12
Si-H	3,35
Si-N	3,42
N-H	4,05
C-H	4,31

TABLE II.1 – Énergies de liaison dans la molécule de HMDSN [Kim97]

Le système d’évaporation du HMDSN utilisé pour ce travail de thèse est un Controlled Evaporator Mixer (CEM) de chez Bronkhorst représenté sur la figure II.5 qui contient un réservoir de HMDSN, deux débitmètres et un boîtier d’évaporation. À l’entrée du réservoir on introduit de l’argon afin de créer une pression sur le liquide. Cette pression d’argon pousse le HMDSN à l’intérieur d’un tube qui l’achemine vers un débitmètre liquide acceptant une consigne maximum de 2,0 g/h (correspondant à ~ 5 sccm). Le précurseur liquide circule dans l’évaporateur où un élément de chauffage porté à 130°C réalise sa vaporisation. La vapeur de HMDSN est entraînée vers le réacteur par un flux d’argon régulé par un débitmètre gazeux (100 sccm). Pour éviter la recondensation, le mélange gazeux Ar/HMDSN est maintenu à une température de 60° C jusqu’à l’introduction dans le réacteur au moyen d’un ruban d’étuvage.

À des fins de comparaison, nous avons également employé du TMS, un second organosilicié.

Tétraméthylsilane (TMS) En plus de HMDSN, nous avons également utilisé le précurseur tétraméthylsilane abrégé en TMS et de formule chimique $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ dont la molécule est représentée sur la figure II.6. TMS présente l’avantage de ne pas s’oxyder au contact de l’air. Il est présent à température ambiante sous forme liquide puisque sa température de fusion est de -99°C et sa température d’évaporation de 26,6°C.

La pression de vapeur saturante de TMS est de 0,96 bar à 25°C, ce qui nous permet de l’injecter dans le réacteur via un débitmètre classique. Le débitmètre utilisé est un modèle Aera FC-7700CU calibré pour du N_2 avec 50 sccm en pleine échelle. Comme le débitmètre est étalonné pour un autre gaz, il faut calculer le facteur de correction FC pour connaître le vrai flux de TMS délivré. Voici la

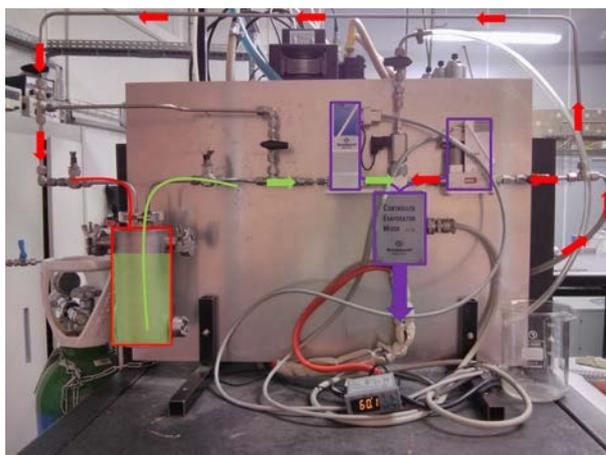


FIGURE II.5 – Photo et schéma du fonctionnement de l'évaporateur de HMDSN

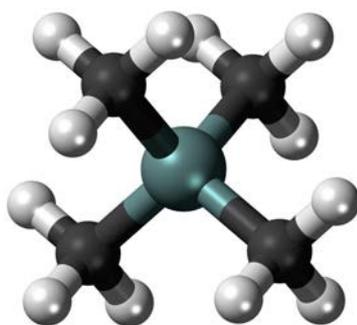


FIGURE II.6 – Molécule de TMS avec les atomes silicium en vert, de carbone en noir et d'hydrogène en blanc

formule du facteur de correction :

$$FC = \sqrt{\left(\frac{PS_{ref}}{PS_{nouv}}\right) \left(\frac{P_{nouv}}{P_{ref}}\right) \left(\frac{T_{ref}}{T_{nouv}}\right)} \quad (II.1)$$

où PS_{ref} et PS_{nouv} sont les poids spécifiques du gaz référent (ici le diazote) et du nouveau gaz utilisé, P_{ref} et P_{nouv} sont les pressions exercées par ces gaz et T_{ref} et T_{nouv} leurs températures. Ici, on considère que les pressions et les températures des deux gaz sont les mêmes et seuls les poids spécifiques entrent en jeu.

Le poids spécifique d'un gaz n'est autre que sa densité relative par rapport à celle de l'air. Or, la densité ρ d'un gaz se calcule en effectuant le rapport de sa masse molaire m_{gaz} sur la masse molaire de l'air ($\rho = 28,97 \text{ g.mol}^{-1}$). Donc, $PS_{gaz} = m_{gaz}/m_{air}$, et l'équation II.1 devient :

$$FC = \sqrt{\frac{m_{ref}}{m_{nouv}}} \quad (II.2)$$

Comme $m_{N_2} = 28,01 \text{ g.mol}^{-1}$ et $m_{TMS} = 88,23 \text{ g.mol}^{-1}$, alors $FC = 0,563$ dans notre cas. Ainsi, tout

se passe comme si l'on utilisait un débitmètre de TMS à 28 sccm pleine échelle.

II.1.d.ii Autres gaz

Les gaz additionnels au mélange Ar/organosilicié pour le procédé ECR-CVD sont l'hydrogène, l'azote et de l'argon provenant d'une bouteille séparée de la centrale d'évaporation. Les caractéristiques et les débitmètres utilisés pour l'injection de ces gaz sont détaillés dans le tableau II.2.

L'argon est présent dans la démarche pour son effet de dilution sur les précurseurs. L'injection de N₂ dans le mélange plasmagène a pour but la variation de la composition du dépôt. Tandis que l'hydrogène est introduit avec l'objectif d'étudier son impact sur les dépôts réalisés par PVD.

Gaz	Provenance	Pureté	Modèle débitmètre – pleine échelle
H ₂	Générateur Parker Balston H2PEM-260	99,9995 %	Aera FC-7700CD – 20 sccm
N ₂	Alphagaz 2	99,9999 %	Aera FC-R7700CD – 20 sccm
Ar	Alphagaz 2	99,9999 %	Aera FC-7700CU – 100 sccm

TABLE II.2 – Caractéristiques des gaz et des débitmètres utilisés

II.1.e Génération du plasma

Comme mentionné précédemment, le réacteur de travail permet de générer deux types de plasmas.

- Quatre antennes assurent la génération d'un plasma DECR. Via l'injection de HMDSN ou de TMS dans l'enceinte, ces antennes permettent de réaliser des dépôts par PE-CVD.
- Un magnétron alimenté en RF 13,568 MHz muni d'une cible de deux pouces réalise des dépôts par PVD réactive.

Ce travail de thèse s'appuie sur ces deux procédés décrits en détail ci-après pour l'élaboration de films minces de SiCN:H.

II.1.e.i Antennes ECR

Principe de la résonance cyclotronique électronique La génération d'un plasma à la résonance cyclotronique électronique ou RCE (en anglais *electron cyclotron resonance* ou ECR), dont on peut voir la photo figure II.7, demande le confinement d'électrons à l'aide d'un champ électrique oscillant et d'un champ magnétique adapté à la fréquence de l'onde. Un électron dans un champ magnétique statique se déplace selon une trajectoire hélicoïdale le long de la ligne de champ. La RCE survient lorsque la fréquence de rotation d'un électron est égale à la fréquence du champ électrique. Pour une fréquence de 2,45 GHz, il faut fournir un champ magnétique de 875 G.

Précisons que l'effet RCE limite la pression de travail. En effet, le confinement des électrons par RCE n'opère que si ceux-ci ne sont pas freinés par des collisions. Or, la fréquence de collisions est fixée par la pression de travail. Ainsi, la pression de travail est encadrée : en limite basse, car un minimum de collisions sont nécessaires à l'amorçage du plasma, et en limite haute, car un excès de

collisions entraîne l'interruption de la RCE. La fenêtre des pressions atteignables est alors réduite entre 10^{-4} et 10^{-3} mbar.

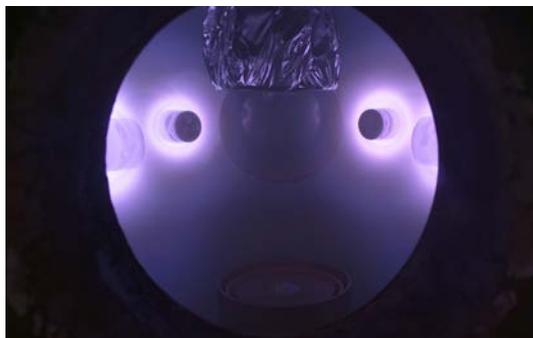


FIGURE II.7 – Photo d'un plasma ECR dans notre réacteur.

Types de sources Le type de source utilisée au cours de cette thèse reprend l'idée de la configuration DECR, mais en intégrant le système aimant et ligne coaxiale en une seule unité. Ce type de source est appelée IDECR pour *integrated distributed electron cyclotron resonance*. Chaque antenne est donc constituée d'une ligne coaxiale qui amène la puissance électromagnétique, et d'un aimant permanent en $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ produisant un champ magnétique de 875 G pour réaliser le couplage. La puissance micro-onde à 2,45 GHz est acheminée jusqu'au bout de l'antenne pour entrer dans la zone de résonance. Les différentes sources peuvent être réglées indépendamment les unes des autres, les interactions entre les antennes étant très limitées du fait de l'absorption totale de l'onde dans la zone RCE. Les plasmas ainsi créés peuvent atteindre des densités plus élevées que dans les autres configurations. En répartissant les sources intégrées en matrice, on peut s'affranchir de la limitation de taille de réacteur et de surface de traitement.

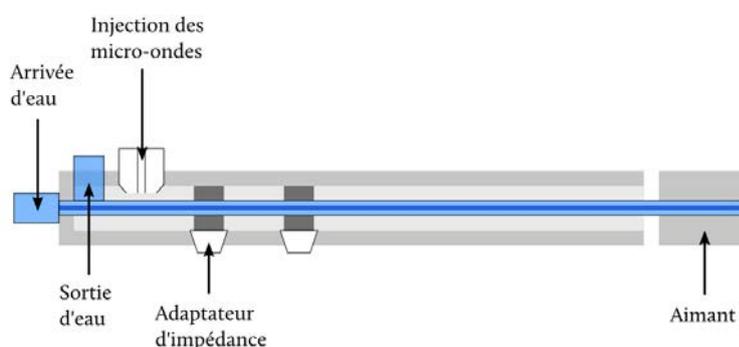


FIGURE II.8 – Schéma d'une antenne RCE

Dans notre réacteur, quatre antennes RCE telle que décrites sur la figure II.8 et dans le paragraphe précédent sont disposées horizontalement à 90° les unes des autres à mi-hauteur de l'enceinte en acier. Elles sont alimentées par un générateur micro-onde Sairem GMP 12 KE/D NUM capable de délivrer une puissance de 1,2 kW à une fréquence de $2450 \text{ MHz} \pm 25 \text{ MHz}$. La puissance micro-onde

est injectée dans un répartiteur qui la distribue aux quatre antennes via des câbles coaxiaux.

II.1.e.ii Pulvérisation cathodique magnétron RF

Nous exposons brièvement dans cette partie le principe de la pulvérisation cathodique magnétron et décrivons la configuration utilisée lors de cette thèse. Nous précisons que la pulvérisation cathodique n'est pas un objet d'étude de ce travail, mais seulement une manière de varier les procédés dans le but d'étendre la réflexion amorcée à partir des résultats obtenus avec un procédé CVD.

La pulvérisation cathodique consiste en l'établissement d'une décharge capacitive qui érode une cible produisant une vapeur. Un dépôt résulte de la condensation de cette vapeur sur un substrat généralement placé en face de la cible. Le plus souvent, ces décharges sont dites asymétriques car l'anode (l'enceinte) a une surface beaucoup plus importante que celle de la cathode (la cible). La cible pouvant être isolante, on travaille avec une décharge radiofréquence (RF).

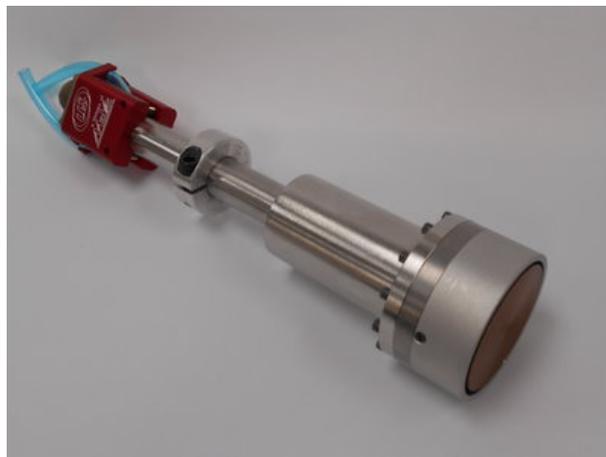


FIGURE II.9 – Photo du magnétron

Lors du dépôt de couches minces par voie PVD réactive, la cathode est située à 10 cm au-dessus du porte échantillon. Le magnétron est de la marque MDC Caburn, il peut recevoir une cible de 2" de diamètre (voir figure II.9). L'alimentation est assurée par un générateur radiofréquence 13,56 MHz dressler CESAR RF Power de chez Advanced Energy qui peut délivrer jusqu'à 600 W.

Pour déposer des couches minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{:H})$ par PVD, nous utilisons une cible de SiC ou de Si. Une atmosphère d'argon assure la pulvérisation de la cible. L'ajout de carbone se fait grâce à l'injection de CH_4 , et l'ajout d'azote via l'injection de N_2 .

II.2 Diagnostics

Les techniques de caractérisation des échantillons et du plasma sont principalement des techniques spectroscopiques, privilégiées car présentant la propriété avantageuse d'être non destructives. Dans cette partie, nous nous intéressons aux techniques de caractérisation du plasma et des films minces utilisées et développées au cours de cette thèse.

A la lumière des objectifs de la thèse, il semblait logique de développer des diagnostics capables de nous renseigner à propos des caractéristiques optiques de nos dépôts. Plus particulièrement, la mise au point d'un dispositif donnant accès aux propriétés optiques au cours de la croissance du film a été une priorité de la mise au point du dispositif expérimental. C'est pourquoi, je mets l'accent dans la suite de ce chapitre sur les diagnostics développés spécifiquement par rapport à nos besoins.

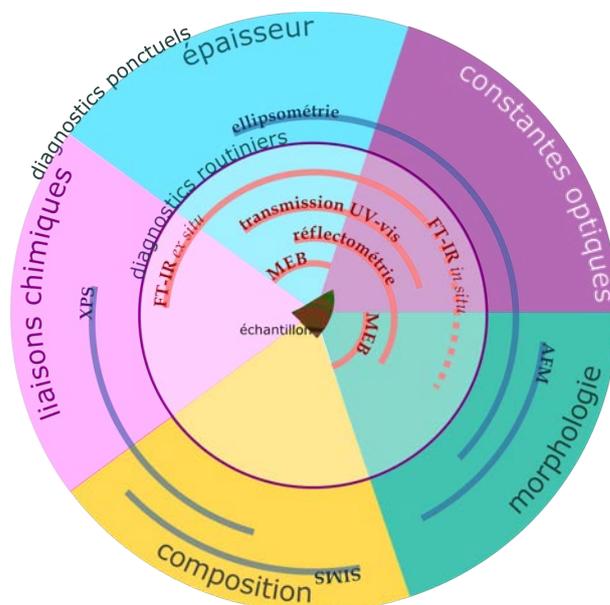


FIGURE II.10 – Schéma récapitulatif des différents diagnostics employés pour la caractérisation des échantillons

II.2.a Diagnostics systématiques

Cette section regroupe les diagnostics effectués systématiquement pour chaque série d'échantillons. Ils ont été choisis pour leur disponibilité et leur facilité de mise en œuvre. Les diagnostics *in situ* sont utiles pour l'étude de la cinétique de dépôt et pour la détection d'incidents en cours de croissance. Les diagnostics *ex situ* ont été réalisés le plus rapidement possible après la remise à l'air de l'échantillon.

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une méthode d'analyse chimique utilisable sur des composés sous forme solide, liquide ou gazeuse. L'absorption d'un faisceau IR traversant l'échantillon dépend des différentes liaisons chimiques et permet donc de les analyser. La section II.2.a.i décrit le principe de mesure de la spectroscopie FT-IR et l'appareillage utilisé.
- La réflectométrie décrite dans la section II.2.a.ii assure le suivi de la cinétique de dépôt et permet la détermination de constantes optiques d'un film mince. Cette technique repose sur l'étude de la réflexion de lumière UV-visible sur la surface d'un film mince en cours de croissance.
- La spectroscopie optique d'émission présentée dans la section II.2.a.iii est une technique de caractérisation du plasma au travers de l'étude des photons émis par les espèces présentes

dans le plasma.

- Dans la section II.2.a.iv, on décrit la microscopie électronique à balayage (MEB), qui permet l'accès à la topographie de surface d'un échantillon ainsi que l'observation de sa tranche.
- La spectroscopie d'absorption UV-visible présentée dans la section II.2.a.v permet d'accéder aux constantes optiques d'un film mince et à son épaisseur. Cette technique peut agir comme une confirmation vis-à-vis de l'étude réflectométrique. Toutefois, il y a ici un apport supplémentaire puisqu'on peut calculer le gap optique du matériau grâce à une meilleure sensibilité dans l'UV.

II.2.a.i Spectroscopie infrarouge d'absorption à transformée de Fourier

La spectroscopie IR d'absorption est une technique d'analyse chimique routinière commune de par sa mise en œuvre aisée et son caractère non-destructif. La matière (qui peut être solide, liquide ou à l'état gazeux) est sondée par un faisceau de photons IR dont l'énergie est renseignée en nombre d'onde³. L'absorption de ce faisceau est liée aux liaisons chimiques contenues dans le volume sondé, et l'identification se fait à partir de tables déjà existantes répertoriant les positions en nombre d'onde des différents types de liaisons.

La partie qui suit se concentre sur l'analyse chimique correspondant à l'utilisation classique de la technique. Pour un exposé de l'utilisation optimale de la spectroscopie FT-IR dans le cas des films minces, on se reportera à la partie III.2.c. Cette partie expose comment mettre à profit l'apparition d'une ligne de base oscillante due à la géométrie de la couche mince.

Interaction onde-matière En première approximation, l'énergie E d'une molécule peut être découpée en considérant l'énergie des électrons d'une part et l'énergie des noyaux bien plus lourds d'autre part. Ainsi, E peut s'écrire sous la forme d'une somme de trois termes :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (\text{II.3})$$

avec E_e le terme dû à l'énergie des électrons, E_v le terme provenant des vibrations des noyaux, et E_r conséquence de la rotation de la molécule. Chaque terme correspond à une gamme d'énergie différente et $E_e \gg E_v \gg E_r$.

L'énergie d'une onde électromagnétique s'écrit $E = h \times \nu$, avec $h = 4.135667516 \times 10^{-15}$ eV.s la constante de Planck. On peut relier la périodicité temporelle exprimée par la fréquence ν , la périodicité spatiale exprimé par la longueur d'onde λ et l'énergie E d'une onde électromagnétique. Les longueurs d'ondes du rayonnement électromagnétique dans l'IR se situent entre 800 nm pour le proche IR et 1 mm pour l'IR lointain, ce qui correspond à des énergies entre 1,24 meV et 1,6 eV. Toutefois, les conventions en spectroscopie IR induisent l'usage du nombre d'onde qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimé en cm^{-1} . Avec cette unité, le domaine IR se divise en 3 sous-domaines spectraux : le proche IR entre 12800 et 3330 cm^{-1} , l'IR moyen entre 3330 et 200 cm^{-1} et

3. Les nombres d'ondes notés σ correspondent à l'inverse des longueurs d'ondes $1/\lambda$ et sont exprimés en cm^{-1}

l'IR lointain entre 200 et 10 cm^{-1} . Le rayonnement IR correspond donc aux énergies de vibration et de rotation des molécules.

Une liaison covalente peut être modélisée sous la forme d'un oscillateur. En nous plaçant dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique, on peut représenter les deux atomes par deux boules de masses m et M et la force de liaison par un ressort de constante de raideur k . On définit sa fréquence de vibration ν_0 par

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \times \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

où μ est la masse réduite du système. En considérant qu'il est anharmonique, l'énergie d'un oscillateur de ce type est quantifiée, elle dépend d'un nombre entier v dit nombre quantique et d'un facteur d'anharmonicité x_e tel que :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e h\nu_0 \quad (\text{II.5})$$

L'équation (II.5) rend compte de l'énergie de dissociation et du rapprochement des niveaux vibrationnels avec l'augmentation de l'énergie.

Lorsqu'une onde électromagnétique de fréquence ν interagit avec une molécule, si $h\nu = \Delta E$ où ΔE est l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, alors l'onde est absorbée par la molécule et se met à vibrer. La gamme des énergies de vibration et de rotations correspondant aux fréquences de l'IR, la spectroscopie IR permet de sonder les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules et donc d'identifier les liaisons covalentes dans un matériau.

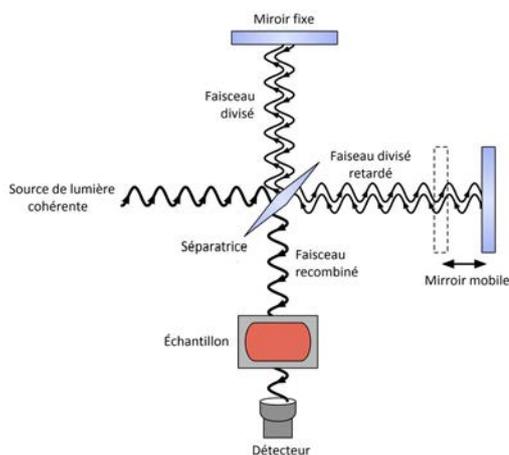


FIGURE II.11 – Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson pour la spectroscopie IR à transformée de Fourier

Spectromètre FT-IR Le principe du FT-IR repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. L'intérêt d'un tel dispositif se comprend en comparaison avec le fonctionnement d'un spectromètre IR dispersif. Un spectromètre dispersif exploite la séparation fréquentielle de l'énergie émise

par une source IR à l'aide d'un prisme ou d'un réseau. Ce type d'appareil implique un dispositif mécanique complexe composé de nombreuses pièces mobiles, ce qui multiplie les risques de casse et de dérèglement. Un capteur recueille ensuite la quantité d'énergie transmise à travers l'échantillon pour chaque fréquence, entraînant des temps d'acquisition relativement longs.

Dans le cas d'un appareil à transformée de Fourier, une source IR produit un faisceau incident qui est modulée par un interféromètre de Michelson dont le principe de fonctionnement est résumé par la figure II.11. Le faisceau passe ensuite à travers l'échantillon avant d'être recueilli sur le détecteur sous la forme d'un interférogramme. L'unique pièce mobile du montage est le miroir mobile de l'interféromètre. L'intensité I recueillie par le détecteur est donc fonction du déplacement du miroir mobile $I = f(\delta)$. Il est indispensable d'effectuer une transformée de Fourier inverse de l'intensité pour passer dans l'espace des nombres d'onde.

L'utilisation d'un interféromètre de Michelson permet une acquisition beaucoup plus rapide qu'avec un système dispersif. On passe de quelques minutes d'acquisition à quelques secondes, pour un même rapport signal/bruit. On atteint également une haute résolution spectrale et une meilleure sensibilité que dans un système dispersif, tout en limitant les risques de casse et en éliminant la calibration.



FIGURE II.12 – Photo du FT-IR Bruker Equinox 550

Appareillage L'appareil utilisé est un FT-IR Bruker Equinox 550 (voir figure II.12) qui produit le faisceau IR grâce à un barreau de SiC sur la plage entre 500 et 5000 cm^{-1} . Quelque soit la configuration envisagée dans cette thèse, le spectromètre FT-IR est utilisé pour des mesures sur la phase solide. En effet, deux types de mesures ont été réalisées : les mesures *ex situ* qui consistent à acquérir le spectre FT-IR d'un dépôt après sa sortie du réacteur, et les mesures *in situ* où l'on prend des spectres FT-IR au cours du temps alors que le dépôt est en cours de croissance. Pour les mesures *ex situ*, le faisceau traverse l'échantillon puis est recueilli sur le détecteur pyroélectrique DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate*) interne du spectromètre. Un spectre consiste en l'accumulation de 60 acquisitions

moyennées avec une résolution de 4 cm^{-1} . Quant aux mesures *in situ*, elles requièrent un dispositif externe car le faisceau est dirigé dans le réacteur muni de hublots en ZnSe, puis traverse l'échantillon fixé à la verticale avant d'être focalisé par un miroir en or sur un détecteur externe photoélectrique MCT (*Mercury Cadmium Telluride*) (voir figure II.13). Le temps d'acquisition est restreint au minimum, idéalement en-dessous de 30 secondes, ce qui réduit le nombre d'accumulations à 10 tout en maintenant une résolution de 4 cm^{-1} .

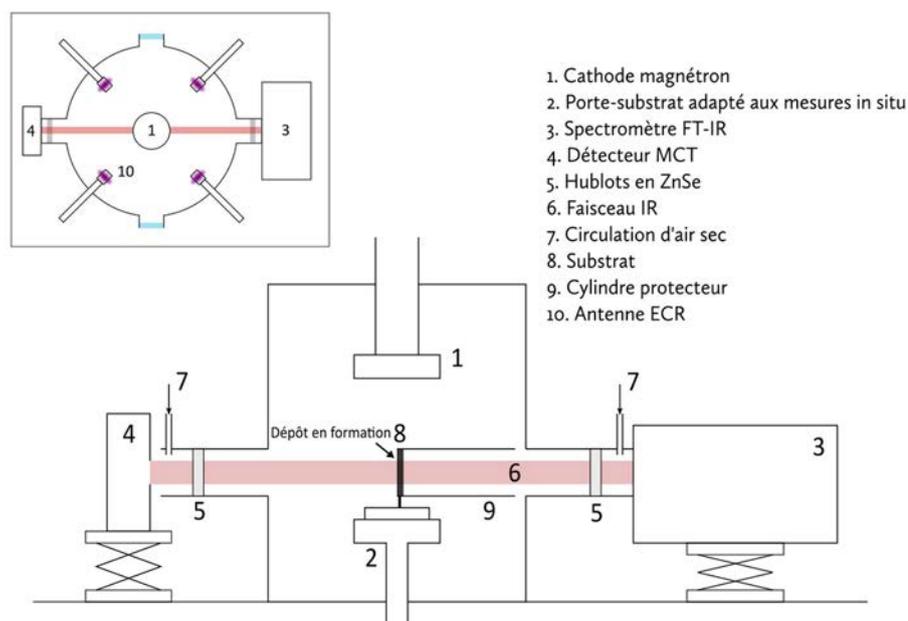


FIGURE II.13 – Schéma de la configuration permettant l'acquisition de mesures FT-IR *in situ*

II.2.a.ii Réflectométrie

Le réflectométrie est un diagnostic *in situ* réalisé sur le film mince en cours de croissance. Le dispositif est constitué d'une lampe à large spectre émettant dans le visible étendu (entre 200 et 1000 nm) et d'un détecteur relié à un spectromètre opérant dans la même gamme de longueur d'onde que la lampe spectrale. Des techniques similaires de caractérisation des films minces ont déjà été utilisées auparavant. La lampe utilisée dans notre dispositif est une DH-2000-BAL (Ocean Optics) équipée de deux lampes : l'une au deutérium pour l'émission dans l'UV et l'autre halogène générant l'émission dans le visible. Le spectromètre recueillant la réflexion est de marque Avantes, modèle AvaSpec-2048-USB2-RM (voir figure II.14), et sa gamme spectrale correspond à celle de la lampe.

La figure II.15 schématise le fonctionnement de la réflectométrie sur couche mince. Le faisceau lumineux est dirigé vers la surface du substrat, qui devient la surface du dépôt dès lors qu'un film commence à se former, où il est réfléchi vers le détecteur constitué d'une lentille focalisante et d'une fibre optique. Le signal réfléchi est recueilli par le spectromètre.

La croissance d'un film mince à la surface du substrat induit l'apparition d'un phénomène d'interférence. En effet, le film mince possède deux interfaces (air/film et film/substrat) que l'on assimile



FIGURE II.14 – Photo du spectromètre visible Avantes

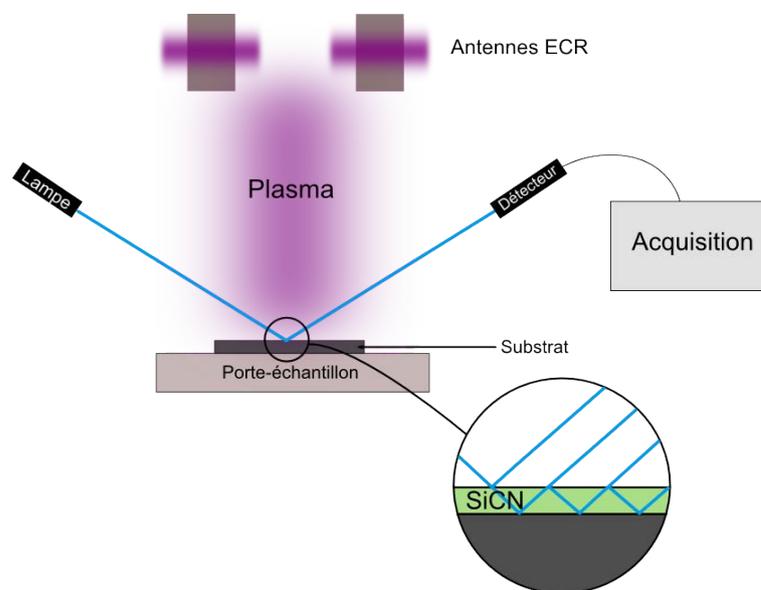


FIGURE II.15 – Schéma du dispositif de réflectométrie

à deux surfaces parallèles entre lesquelles ont lieu de multiples réflexions d'un rayon incident. On peut apparenter ce système à un interféromètre de Fabry-Pérot. Les calculs nécessaires à l'étude des données recueillies par réflectométrie sont exposés en détails dans le chapitre suivant. Par souci de clarté, nous ferons toutefois ici un rappel d'optique en avance.

En optique, dès lors qu'il existe des interférences, on parle de différence de marche que l'on notera ici δ . La différence de marche est l'écart de distance parcourue qui existe entre deux rayons émergents du système constitué de deux faces parallèles. Elle dépend de l'angle d'incidence θ du rayon incident, de la distance entre les deux faces parallèles – ici, l'épaisseur de la couche – et de l'indice de réfraction n du milieu – ici, l'indice de réfraction de la couche mince. Lorsqu'elle est tracée en fonction du temps pendant de dépôt, l'intensité mesurée après réflexion sur la couche mince prend la forme d'une fonction périodique dont la période est proportionnelle à δ (ces aspects sont détaillés

dans la section III.2.a).

Une étude approfondie de la courbe de réflectométrie implique un effort de modélisation de la couche en cours de croissance pour simuler l'intensité de la réflexion au cours du temps, avant de confronter simulation et expérience. Cette méthode peut permettre de remonter à la structure du dépôt à travers le modèle utilisé pour simuler la couche mince en croissance.

Cependant, de manière plus immédiate, raisonner sur la période des oscillations – directement liée à δ – d'un réflectogramme peut déjà apporter des précisions à propos de la croissance du film. Par exemple, un intervalle de temps inchangé entre deux extremums de la courbe tout au long du dépôt, implique des conditions homogènes : la vitesse de dépôt et l'indice de la couche sont restés constants.

II.2.a.iii Spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie optique d'émission a été systématiquement employée afin d'étudier les espèces excitées existantes dans le plasma de dépôt.

Des mesures par spectroscopie FT-IR en phase gazeuse pourraient théoriquement apporter des informations à propos des espèces présentes dans leur état fondamental [Ray05]. Cependant, ces mesures se sont révélées impossibles à mener à bien en raison de la faible pression de travail exigée par le confinement ECR menant à une densité d'espèce en deçà du seuil de détection du spectromètre FT-IR.

La spectroscopie optique d'émission est un diagnostic utilisé pour la caractérisation des plasmas. Elle consiste en l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, et présente notamment l'avantage d'être non-perturbatrice. Dans un plasma, suite à la collision ou bien à l'absorption d'un photon, une espèce peut passer dans un état électronique dit excité. Cela résulte de l'absorption d'énergie par un électron de valence qui migre alors vers un état de plus haute énergie. Une particule dans un état électronique i d'énergie E_i peut passer à un état j d'énergie inférieure E_j via l'émission spontanée d'un photon. Un tel photon a une énergie $h\nu_{ij}$ égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques de la particule dont il est issu :

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j \quad (\text{II.6})$$

avec h la constante de Planck et ν_{ij} la fréquence du photon. Notons que le niveau i n'est pas nécessairement le niveau fondamental de la particule.

L'énergie du photon émis est caractéristique de l'espèce et de la transition électronique en jeu. Pour un atome émettant un photon, la résultante sur le spectre d'émission est une raie avec une largeur spectrale très faible. Dans le cas d'une molécule excitée, la transition électronique peut s'accompagner d'une variation d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, et le spectre n'apparaît plus sous forme de raie, mais de bandes.

Une raie d'émission est représentative du peuplement du niveau supérieur de la transition électronique à laquelle elle correspond. Si l'aspect qualitatif de la méthode apparaît immédiatement après



FIGURE II.16 – Photo du spectromètre visible ANDOR Mechelle

identification des raies et des structures de bandes, il n'en va pas de même pour l'aspect quantitatif. En effet, la corrélation entre intensité I_{ji} de raie caractéristique et densité de l'espèce dans son état fondamental passe par la relation :

$$I_{ji} = C(\nu_{ji})A_{ji}[M_j] \quad (\text{II.7})$$

où $C(\nu_{ji})$ dépend à la fois de l'énergie des photons de la transition électronique mise en jeu et des propriétés optiques du dispositif (angle solide de détection, volume sondé et réponse spectrale du dispositif), A_{ji} est le coefficient d'Einstein associé à la probabilité d'émission spontanée et $[M_{ji}]$ est la densité du niveau excité j . Accéder à une étude quantitative à partir de la spectroscopie optique d'émission pose donc la question de la détermination du coefficient $C(\nu_{ji})$ et de la densité $[M_{ji}]$, ce qui n'est pas immédiat et suppose un travail de modélisation conséquent.

Les photons émis sont collectés par une fibre optique puis transmis au spectromètre. Les spectres d'émission enregistrés pour cette thèse ont été recueillis avec un spectromètre Mechelle 5000 de la société Andor Technology. Il balaye la gamme spectrale entre 200 et 900 nm avec une résolution spectrale de $\lambda/\Delta\lambda = 4000$. Une dizaine d'accumulations sont effectuées pour l'obtention de chaque spectre afin de limiter le rapport signal/bruit.

II.2.a.iv Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface du matériau à étudier. Dans un microscope électronique la production des électrons est assurée par un canon à électrons comprenant une source et un dispositif à haute tension accélérant les électrons à quelques keV. Cette partie est maintenue sous un vide poussé. Un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) focalisent le faisceau en un pinceau fin et intense, puis un diaphragme concentre le faisceau à la surface de manière à obtenir des trajectoires parallèles d'électrons. Tous ces éléments sont placés dans la colonne électronique qui surmonte la chambre du microscope électronique contenant la platine porte-échantillon et les détecteurs. Lorsque le faisceau électronique entre en interaction avec la surface à analyser, plusieurs types d'émission se produisent :

- une émission d'électrons rétrodiffusés ;
- une émission d'électrons secondaires ;
- une émission d'électrons Auger ;
- un courant d'électrons absorbés ;
- de la cathodoluminescence ;
- une émission de photons X ;
- d'autres phénomènes peuvent se produire suivant la minceur de l'échantillon.

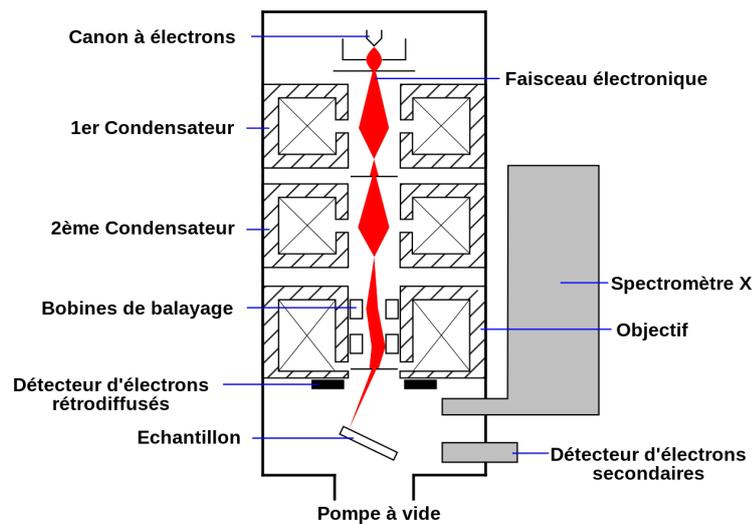


FIGURE II.17 – Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

Les collisions entre le faisceau d'électrons primaires et la matière se font au sein d'un volume d'interaction appelé poire de diffusion. L'accession à la topographie de la surface d'un échantillon est obtenue à partir des électrons secondaires et donne une impression de relief grâce à des différences de contraste. Cependant, à cause de la poire d'interaction, l'image finale n'est pas seulement représentative de l'extrême surface de l'échantillon, mais aussi de quelques nanomètres de profondeur sous la surface.

Le courant absorbé dans la platine porte-objet varie en fonction de la nature (conductrice, semi-conductrice ou isolante) de l'échantillon analysé. Il est responsable de l'apparition d'effets de charge lorsque le matériau évacue mal les électrons qui le bombardent.

Des clichés MEB des échantillons déposés sur silicium ont été enregistrés pour l'observation de la topologie de la surface, ainsi que pour la détermination de l'épaisseur des couches minces grâce à une observation sur la tranche. Ces mesures d'épaisseur ont été rendues difficiles à cause de l'apparition d'effets de charge sur certains échantillons rendant floue l'interface air/film supérieure. De plus, un autre facteur d'incertitude de mesure provient de la mise en place de l'échantillon : un angle différent de 90° par rapport à la platine porte-échantillon induit une sous-estimation ou une sur-estimation de l'épaisseur d'une couche mince.

Les observations de la tranche et de la surface d'un échantillon peuvent apporter une information sur la morphologie des films minces. Une image de la tranche d'un échantillon peut révéler une structure colonnaire, par exemple, qui dénote une certaine structuration accompagnée d'un caractère anisotrope. L'image d'une surface peut également révéler une structure, trahissant un processus de dépôt particulier.

II.2.a.v Absorption UV-visible

Si le traitement des spectres FT-IR donne accès à l'indice de réfraction du film mince déposé, la gamme concernée reste celle de l'IR. Pour atteindre les caractéristiques optiques dans le visible, on dispose de la transmission UV-visible.

En pratique, la mesure est réalisée entre 200 nm et 3000 nm (6,20 eV et 0,41 eV) à l'aide d'un spectromètre UV-visible VARIAN Cary 5000. Des substrats de Suprasyl® (silice fondue) d'une épaisseur de 1 mm ont été choisis pour leur très faible absorption dans la gamme spectrale étudiée, et tout spécialement dans l'UV. Toute mesure commence par l'acquisition d'un spectre de référence du faisceau passant dans l'air sans échantillon ce qui permet la détermination de la ligne de base. On prend ensuite le spectre d'un substrat nu, qui servira à la détermination de l'indice du substrat. On réalise enfin une mesure de transmission du système couche mince + substrat.

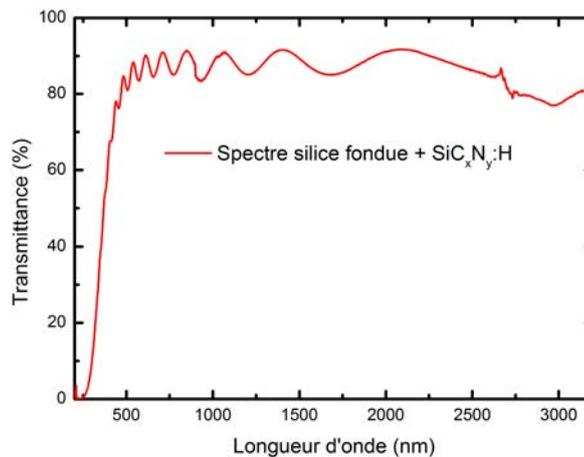


FIGURE II.18 – Spectre de transmission d'un film de $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ sur substrat de silice fondue

Comme dans le cas de la réflectométrie, le faisceau incident subit plusieurs réflexions aux différentes interfaces de la couche mince. Il se produit un phénomène d'interférences comme on peut le voir sur la figure II.18 qui représente un spectre typique de transmission UV-visible d'une couche mince déposée sur silice fondue. La simulation du spectre permet de remonter au gap de Tauc, à l'énergie d'Urbach, à l'épaisseur et à l'indice de réfraction du film mince. Des précisions sont apportées concernant les calculs liés à la détermination des constantes optiques dans la section III.2.b.

II.2.b Diagnostics ponctuels

II.2.b.i Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X (abrégé en XPS pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* en anglais) ou spectroscopie électronique pour analyse chimique (abrégé en ESCA pour *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* en anglais) est une méthode d'analyse de surface jusqu'à entre 0,5 et 5 nm de profondeur (selon les conditions). Le principe repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X. On récupère ensuite les électrons émis par la surface et l'analyse de leur énergie contient l'information nécessaire à l'analyse chimique du matériau bombardé. En effet, l'excitation par rayons X permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes et leur interaction avec l'environnement chimique.

- L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique à l'atome sondé et permet son identification et son dosage dans le matériau. On a également des renseignements sur l'environnement chimique qu'il a traversé.
- La distribution en énergie des électrons de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et la structure électronique du système.
- Les électrons récupérés après bombardement se divisent en deux groupes : les électrons primaires (soit de type I qui n'ont subi aucun choc inélastique donc qui ont l'énergie initiale E_0 , soit de type II qui ont subi un choc inélastique avant d'atteindre la surface) et les électrons secondaires de type III (qui ont subi plusieurs chocs inélastiques avant d'atteindre la surface).

Les électrons III contribuent à la formation d'un fond continu, tandis que les électrons de type I et II donnent naissance à des pics d'intensités variables. Précisons que cette technique est plus ou moins sensible suivant les composés chimiques étudiés. Plus particulièrement, elle ne peut pas détecter les atomes d'hydrogène ou d'hélium car ils n'ont pas d'électron de cœur.

Une installation de spectrométrie à photoélectrons X comprend :

- une source de photons ;
- un échantillon ;
- un analyseur à électrons ;
- un système de détection et de comptage ;
- une ou plusieurs enceintes sous vide.

L'appareil utilisé est un KRATOS Axis Ultra LDD muni d'une source monochromatisée AlK_{α} , avec une résolution de 0,45 eV et équipé d'un neutraliseur de charges. Puisque l'XPS est une technique d'analyse de surface, on peut abraser l'échantillon afin de connaître la composition dans le volume et de s'affranchir ainsi des problèmes de contamination chimique (principalement oxygène et carbone) à l'air ambiant. L'abrasion se fait à l'aide d'un canon à ions Ar^+ avec une énergie de 30 kV. Cela peut entraîner des problèmes, notamment de pulvérisation préférentielle et de modifications des liaisons chimiques du matériau.

Ainsi, l'XPS permet d'évaluer la composition chimique des matériaux solides ou gazeux, ainsi que les natures des liaisons chimiques de ces matériaux. De surcroît, cette technique est non-destructive,

sauf si l'analyse nécessite l'abrasion de la surface.

II.2.b.ii Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

Nous avons soumis quelques échantillons à des analyses par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (ou SIMS pour *secondary ions mass spectroscopy* dans sa version anglophone). Cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions ou d'amas ionisés polyatomiques. L'énergie du faisceau d'ions primaires peut varier entre une centaine de volts à quelques kV. Le faisceau d'ions primaire est focalisé sur la surface de l'échantillon où se produit la pulvérisation des atomes. Les ions secondaires générés par la pulvérisation de l'échantillon sont recueillis puis triés en masse (voire en énergie) par un spectromètre de masse.

En analysant les ions collectés à travers leur masse, on peut déterminer quelles espèces ont été pulvérisées et donc quelles espèces étaient présentes dans l'échantillon. Cette technique est très sensible à la quasi-totalité des éléments du tableau périodique, et autorise la détection d'éléments présents sous forme de trace. En revanche, une quantification absolue n'est pas toujours possible. L'un des atouts de ce diagnostic est qu'il permet la réalisation d'un profil de concentration des espèces dans la couche mince.

II.2.b.iii Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (*atomic force microscopy* ou AFM en anglais) repose sur le dispositif schématisé dans la figure II.19 composé : d'une pointe fixée à l'extrémité d'un cantilever (microlevier), d'un échantillon posé sur une platine de déplacement, d'un laser, d'une diode photoélectrique segmentée qui collecte le signal du laser réfléchi par le cantilever. On mesure ainsi le déplacement de la pointe au dessus de la surface cartographiée grâce à la déviation du faisceau laser. En fonction de la distance séparant la pointe de la surface de l'échantillon, des forces attractives (Van der Waals) et répulsives (électroniques) vont modifier la courbure du cantilever. La pointe AFM peut être statique ou bien fonctionner en mode oscillant.

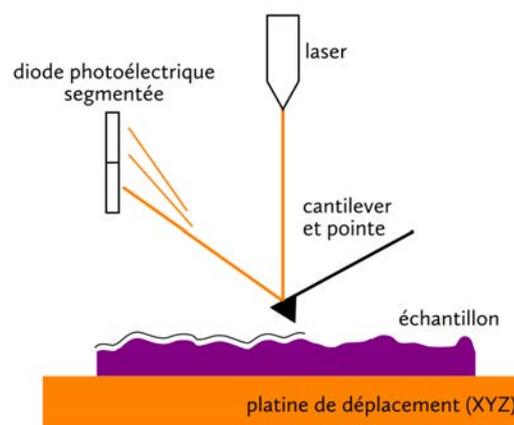


FIGURE II.19 – Schéma de principe d'un microscope à force atomique

Plusieurs modes de fonctionnement résultent des différentes utilisations de la pointe. Les deux modes destinés à la topographie de la surface d'un échantillon sont les suivants : le mode contact et le mode tapping.

- Dans le mode contact, le cantilever est statique et "touche" la surface. Cependant, ce mode peut être à l'origine d'une usure et d'une déformation de l'échantillon, entraînant une baisse de la qualité des images. Il est souvent employé couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur.
- Dans le mode tapping (ou contact intermittent), le cantilever est utilisé en mode oscillant grâce à un dispositif piézoélectrique qui anime la pointe d'une oscillation. La position moyenne de la pointe est proche de la surface et à chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface modifiant au passage l'amplitude de l'oscillation. Une boucle de rétroaction maintient constante l'amplitude des oscillations du cantilever en modifiant sa position. Les positions du cantilever permettent la reconstruction de la topographie de la surface avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Les acquisitions pour nos échantillons ont été enregistrées en mode tapping afin d'éviter le phénomène d'usure apparu en mode contact. En effet, le mode tapping ne génère pratiquement pas de force de frottement, évitant ainsi les inconvénients du mode contact. La quantification de la rugosité de surface a été réalisée via le traitement de l'image par le logiciel Gwyddion.

II.2.b.iv Ellipsométrie

La technique de l'ellipsométrie tire avantage du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'examen de la polarisation de la lumière assure une étude plus fine des caractéristiques optiques qu'avec l'absorption UV-visible ou la réflectométrie. En effet, les composantes de polarisation perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence ne se comportent pas de la même manière après réflexion sur une surface, ce qui affine l'information disponible. Le montage optique comprend toujours :

- une source
- un polariseur
- un analyseur
- un détecteur

Dans le cas des ellipsomètres à large spectre (par opposition à ceux à une seule longueur d'onde non traités ici), l'appareil utilise la méthode de la modulation par élément tournant ou la méthode à modulation de phase. Ici, l'appareil utilisé est un Woollam ES 44λ à analyseur tournant avec une plage d'utilisation allant de 190 nm à 2 μm.

On travaille avec les grandeurs Ψ et Δ qui sont des paramètres calculés à partir des positions des éléments constituant l'ellipsomètre. Ces paramètres contiennent les informations nécessaires pour remonter, après confrontation à un modèle, à l'indice de réfraction du matériau, son coefficient d'extinction, son épaisseur, voire même sa rugosité ou sa structure.

II.3 Conclusion

Deux types de diagnostics se dégagent de la présentation du dispositif expérimental :

- les diagnostics *ex situ*, nous renseignant sur les propriétés finales du dépôt telles que son épaisseur, sa composition atomique, ses liaisons chimiques, ses propriétés optiques ;
- les diagnostics *in situ*, source d'informations sur la cinétique du dépôt, sa structure, ses propriétés optiques en cours de croissance, etc. qui viennent s'ajouter, corroborer ou étoffer les observations conduites *ex situ*.

L'environnement expérimental, résumé dans la figure II.20, permet une certaine souplesse dans le procédé d'élaboration des films minces, puisqu'il comprend deux types de sources plasma différentes qui peuvent être utilisées séparément. Cela nous permet d'étudier et de comparer différents processus de dépôt, notamment CVD et PVD, et éventuellement de les coupler afin de moduler les propriétés des dépôts de SiCN:H.

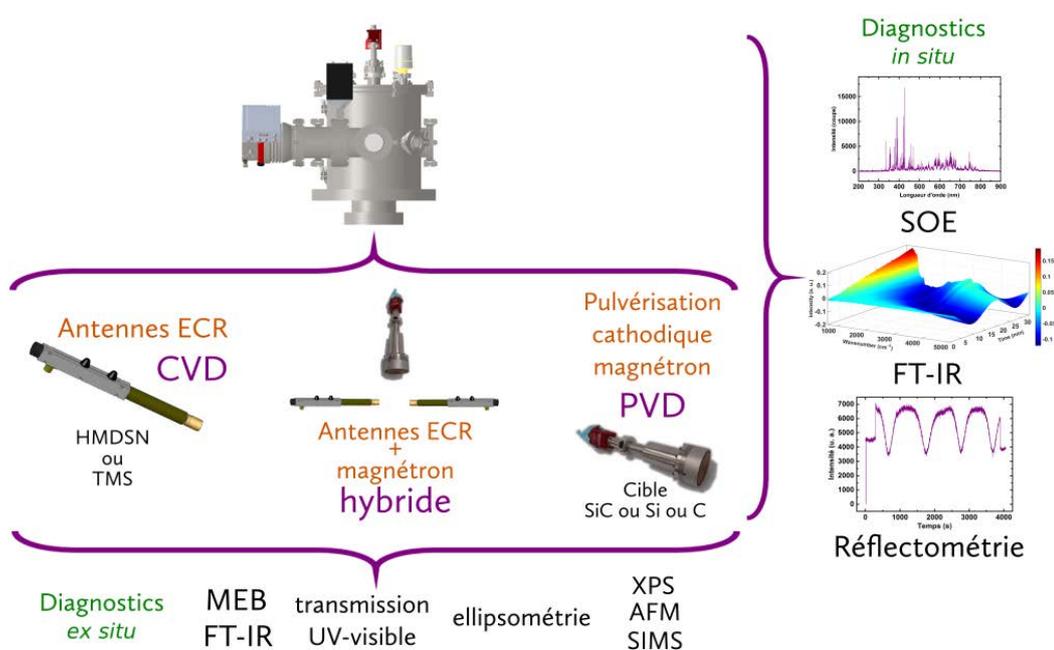


FIGURE II.20 – Schéma récapitulatif de l'environnement expérimental

II.3.a Caractérisation optique des films

La caractérisation optique des couches minces peut être effectuée dans l'infrarouge grâce à la spectroscopie FT-IR : puisqu'une couche de quelques dizaines de nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres produit des interférences dans les gammes proche et moyen IR, celles-ci apparaissent sur les spectres d'absorbance IR.

Le phénomène d'interférence pour les mêmes épaisseurs intervient également dans la gamme du

visible étendu, et c'est ce dont tirent avantage les techniques de caractérisation optique présentées dans cette section. En effet, comme les phénomènes d'interférences sont régis par le chemin optique δ de la lumière dans la couche mince, alors la manifestation des interférences sur les spectres contiennent de l'information quant aux constantes optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption) et à l'épaisseur de cette couche.

C'est ce qu'exploitent, en transmission, la technique de l'absorption UV-visible, et en réflexion, les techniques de réflectométrie et d'ellipsométrie. On ajoutera que ces techniques permettent également une mesure du gap de Tauc qui est lié au coefficient d'absorption de la couche, mais pas directement au chemin optique de la lumière et aux phénomènes d'interférences.

II.3.b Analyse chimique

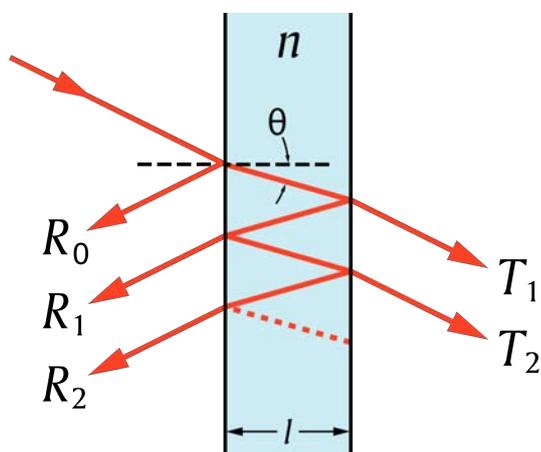
Pour des raisons de disponibilité, l'analyse chimique des films minces a été principalement réalisée à l'aide de la spectroscopie d'absorption infrarouge. Ces mesures ont été menées de manière systématique sur chaque échantillon élaboré. La spectroscopie IR permet de déterminer les liaisons chimiques présentes dans les matériaux étudiés. De manière plus ponctuelle, des analyses par spectrométrie de photoélectron X (XPS) et de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) nous ont permis d'accéder à la composition atomique des échantillons.

II.3.c Structure et morphologie

On a déjà vu que les méthodes de simulation nécessaires à la caractérisation optique des films (FT-IR, réflectométrie, ellipsométrie, absorption UV-visible) peuvent faire appel à des notions de structure, en particulier lorsque le film étudié présente une anisotropie.

Des méthodes d'observation directes ont aussi été employées : la microscopie électronique à balayage et de la microscopie à force atomique. La plupart des échantillons ont également été soumis à des analyses par diffraction des rayons X. Celles-ci ne seront pas décrites dans ce manuscrit car aucun échantillon n'a présenté de pic sur son diffractogramme, révélant leur caractère totalement amorphe.

Optique des films minces



Sommaire

III.1 Rappels généraux d'optique	49
III.1.a Coefficients de Fresnel	49
III.1.b Transmittance, réflectance et absorbance	51
III.1.c Système interférentiel à une couche homogène	52
III.1.c.i Réflectance	53
III.1.c.ii Transmittance	54
III.1.d Système interférentiel à deux couches homogènes	54
III.2 Diagnostics optiques – logiciel ASUVIR	57
III.2.a Cas de la réflectométrie	58
III.2.b Cas de la transmission UV-visible	61
III.2.b.i Structures de bandes dans les amorphes	61
III.2.b.ii Mesure de transmission UV-visible et coefficient d'absorption	62
III.2.b.iii Détermination des paramètres du film	64
III.2.c Cas de la spectroscopie IR à transformée de Fourier	65
III.2.c.i Mesure d'absorbance	65
III.2.c.ii Filtrage des interférences dans le substrat	66
III.2.d Programme ASUVIR	69
III.3 Résultats	72
III.3.a Ligne de base interférentielle	72
III.3.a.i Solutions multiples	72
III.3.b Films minces homogènes et non-absorbants	72
III.3.c Films minces non-homogènes et absorbants	75
III.3.c.i Films minces absorbants	75
III.3.c.ii Films minces non-homogènes	77
III.3.d Exploitation des mesures FT-IR <i>in situ</i>	79
III.4 Conclusion	82

III.1 Rappels généraux d'optique

Cette section détaille l'établissement des expressions analytiques décrivant le caractère réfléchissant ou transparent d'une couche mince homogène déposée sur un substrat [Hea91]. Pour mener à bien le raisonnement, il est d'usage d'utiliser les coefficients de Fresnel que nous allons définir ci-après.

III.1.a Coefficients de Fresnel

Les ondes électromagnétiques considérées dans ce chapitre seront toujours des ondes planes. On décrit le champ électrique noté \vec{E} d'une onde électromagnétique par son expression mathématique comme suit :

$$\vec{E} = E e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \vec{u}_{\vec{k}} \quad (\text{III.1})$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde, $\vec{u}_{\vec{k}}$ est le vecteur unitaire parallèle à \vec{k} , \vec{r} est le vecteur position, E est l'amplitude du champ électrique, ω est la pulsation de l'onde et t la variable temporelle. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu d'indice de réfraction n , son vecteur d'onde \vec{k} est caractérisé par :

$$\|\vec{k}\| = \frac{n\omega}{c} \quad (\text{III.2})$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide. Les diagnostics optiques mis en œuvre dans cette thèse tirent avantage de ces caractéristiques pour, entre autres, accéder *in situ* aux propriétés optiques des dépôts durant leur croissance.

Lorsqu'une onde électromagnétique passe d'un milieu à un autre, une partie est transmise et une partie est réfléchi (voir figure III.1). Considérons une interface plane entre deux milieux homogènes. L'onde incidente de champ électrique \vec{E}_i se propage dans le milieu i vers le milieu j avec un angle incident θ_i par rapport à la normale à l'interface. L'onde réfléchi de champ électrique \vec{E}_r se propage dans le milieu i avec l'angle θ_i , tandis que l'onde transmise de champ électrique \vec{E}_t se propage dans le milieu j avec un angle θ_j .

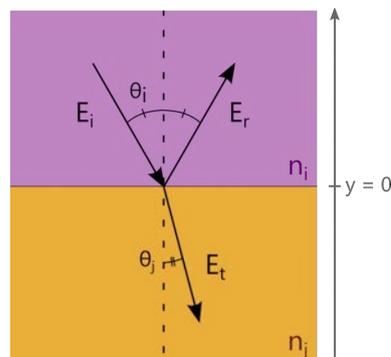


FIGURE III.1 – Schéma de la réflexion et de la transmission d'une onde électromagnétique à l'interface entre un milieu d'indice n_i et un milieu d'indice n_j .

On définit les coefficients de Fresnel en réflexion r_{ij} et en transmission t_{ij} à partir des modules des champs électriques des ondes incidentes, réfléchies et transmises :

$$\begin{cases} r_{ij} = \frac{E_r}{E_i} \\ t_{ij} = \frac{E_t}{E_i} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Pour établir les expressions des coefficients de Fresnel, il est nécessaire de considérer une lumière polarisée. En introduisant la notion d'onde polarisée perpendiculairement \perp ou parallèlement \parallel au plan d'incidence, les coefficients de Fresnel sont dédoublés et deviennent :

$$\begin{cases} r_{ij}^{\perp} = \frac{E_r^{\perp}}{E_i^{\perp}} \\ t_{ij}^{\perp} = \frac{E_t^{\perp}}{E_i^{\perp}} \end{cases} \quad \begin{cases} r_{ij}^{\parallel} = \frac{E_r^{\parallel}}{E_i^{\parallel}} \\ t_{ij}^{\parallel} = \frac{E_t^{\parallel}}{E_i^{\parallel}} \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Les expressions usuelles des coefficients de Fresnel sont déterminées à partir des conditions de continuité d'une onde électromagnétique à l'interface de deux milieux. Nous détaillons ici le cas d'une onde polarisée \perp , le cas d'une onde polarisée \parallel se retrouvant via l'application d'une démarche similaire.

Après projection à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents n_i et n_j , les conditions de continuité des composantes tangentielle des champs électrique et magnétique pour une onde électromagnétique polarisée \perp imposent que :

$$\begin{cases} E_i^{\perp} + E_r^{\perp} = E_t^{\perp} \\ -B_i^{\perp} \cos(\theta_i) + B_r^{\perp} \cos(\theta_i) = -B_t^{\perp} \cos(\theta_j) \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Comme $B_x^{\perp} = n_x E_x^{\perp} / c$, après substitution à partir des équations (III.5), on obtient les expressions usuelles des coefficients de Fresnel en fonction des indices de réfraction des milieux et des angles entre les directions de propagation et le plan d'incidence :

$$\boxed{\begin{cases} r_{ij}^{\perp} = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \\ t_{ij}^{\perp} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \end{cases}} \quad (\text{III.6})$$

Avec un raisonnement similaire, on aboutit aux expressions des coefficients de Fresnel dans le cas

d'une onde polarisée \parallel :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_i \cos(\theta_j) - n_j \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \\ t_{ij}^{\parallel} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \end{array} \right. \quad (\text{III.7})$$

III.1.b Transmittance, réflectance et absorbance

Les grandeurs accessibles en optique sont les énergies. Les intensités des faisceaux lumineux ne sont pas fonction des modules des champs électriques, mais de leur énergie. Or, les coefficients de Fresnel ne représentent pas directement les énergies transmises et réfléchies. En conséquence, la description des intensités lumineuses s'appuie le vecteur Poynting \vec{P} dont la valeur moyenne temporelle correspond à l'intensité ou irradiance I (= énergie reçue par un capteur).

$$\vec{P} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{\mu_0} \quad (\text{III.8})$$

$$I = \langle \vec{P} \rangle = \frac{cn\epsilon_0}{2} E^2 \quad (\text{III.9})$$

Parce que cela correspond aux mesures physiques, on normalise les valeurs des intensités transmises et réfléchies par rapport à l'intensité incidente. On parle ainsi de réflectance R et de transmittance T , qui sont définies comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{\text{Puissance réfléchie}}{\text{Puissance incidente}} \\ T = \frac{\text{Puissance transmise}}{\text{Puissance incidente}} \end{array} \right. \quad (\text{III.10})$$

On peut ici faire la distinction entre une onde polarisée \perp et une onde polarisée \parallel . Cependant, le raisonnement employé étant le même que la polarisation soit \perp ou bien \parallel , on ne fera pas cette distinction et l'on notera r et t sans mention de polarisation.

Considérons que le faisceau illumine une surface \mathcal{A} à l'interface entre les milieux n_i et n_j . Les sections transverses des faisceaux incident, réfléchi et transmis sont donc $\mathcal{A} \cos(\theta_i)$, $\mathcal{A} \cos(\theta_r)$ et $\mathcal{A} \cos(\theta_t)$. Sachant que $\theta_r = \theta_i$ et que $\theta_t = \theta_j$, en utilisant la relation $c^2 \mu_0 \epsilon = 1$, et d'après les équations (III.9) et (III.10), il vient que :

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{I_r \mathcal{A} \cos(\theta_i)}{I_i \mathcal{A} \cos(\theta_i)} = \frac{E_r^2}{E_i^2} = r^2 \\ T = \frac{I_t \mathcal{A} \cos(\theta_j)}{I_i \mathcal{A} \cos(\theta_i)} = \frac{n_j \cos(\theta_j) E_t^2}{n_i \cos(\theta_i) E_i^2} = \frac{n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i)} t^2 \end{array} \right. \quad (\text{III.11})$$

Dans certaines disciplines – notamment en spectroscopie IR – on abandonne parfois la représentation en transmittance d'une mesure de transmission au profit de celle en absorbance. L'absorbance

A d'un système est définie par rapport à la transmittance T grâce à la relation suivante :

$$A(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda) \quad (\text{III.12})$$

pour une longueur d'onde λ donnée. Cette représentation est à rapprocher de la loi de Beer-Lambert qui établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance d'un matériau et sa densité.

III.1.c Système interférentiel à une couche homogène

On suppose qu'un rayon lumineux avec une longueur d'onde λ frappe avec un angle θ_0 la surface d'une lame mince à faces parallèles, d'indice de réfraction n_1 , homogène, isotrope, et d'épaisseur d_1 . Cette lame mince est encadrée de part et d'autre de deux milieux considérés comme semi-infinis : l'air d'un côté d'indice n_0 et un substrat d'indice n_2 de l'autre. Ce rayon lumineux est divisé en multiples réflexions et transmissions successives (qui ne sont pas atténuées si le milieu de propagation est transparent) que l'on exprimera à l'aide des coefficients de Fresnel définis plus haut. Un schéma résume la situation sur la figure III.2. Les notations ont été choisies pour repérer les coefficients de Fresnel en indice par rapport à l'interface qu'ils mettent en jeu, et en exposant par le prime qui indique le passage du rayon dans le sens décroissant. Par exemple t'_1 implique que le coefficient s'applique à l'interface 1 et du milieu d'indice n_1 vers celui d'indice n_0 .

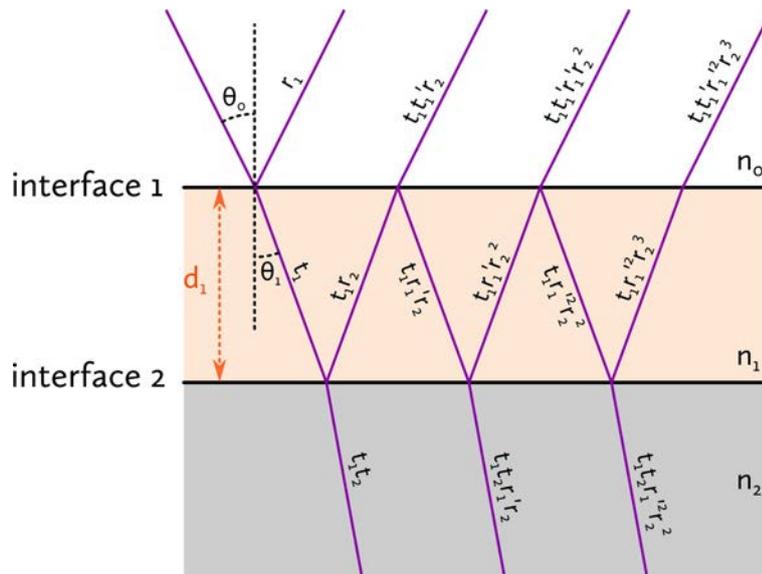


FIGURE III.2 – Schéma d'un système interférentiel à une couche homogène annoté des coefficients de Fresnel impliqués dans le calcul.

La réflectance et la transmittance d'un tel système sont obtenues en additionnant les amplitudes de tous les rayons émergents dans le milieu 0 d'indice n_0 pour l'un et tous les rayons émergents dans le milieu 2 d'indice n_2 pour l'autre. Il faut adjoindre l'amplitude E_0 et le déphasage induit par les différences de trajet optique aux coefficients de Fresnel représentés sur la figure III.2 pour exprimer les amplitudes transmises et réfléchies totales. Le déphasage φ_1 pour un passage à travers le milieu

l d'indice n_1 s'exprime en fonction de la longueur d'onde λ du rayon incident, de l'épaisseur d_1 du milieu et de l'angle θ_1 :

$$\boxed{\varphi_1 = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1} \quad (\text{III.13})$$

III.1.c.i Réflectance

Pour déterminer l'amplitude réfléchie notée ici \mathcal{R} , on somme alors toutes les amplitudes émergentes dans le milieu 0 :

$$\mathcal{R} = E_0 r_1 + E_0 t_1 t'_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + E_0 t_1 t'_1 r_2 (r'_1 r_2) e^{-2i\varphi_1} + \dots \quad (\text{III.14})$$

On peut exprimer l'équation (III.14) sous la forme d'une série géométrique :

$$\mathcal{R} = E_0 \left[r_1 + t_1 t'_1 r_2 e^{-i\varphi_1} \sum_{n=0}^{\infty} (r'_1 r_2 e^{-i\varphi_1})^n \right] \quad (\text{III.15})$$

Comme le module de la raison de cette série géométrique est strictement inférieur à 1, elle est convergente et on peut simplifier le résultat (III.15) en :

$$\mathcal{R} = E_0 \left(r_1 + \frac{t_1 t'_1 r_2 e^{-i\varphi_1}}{1 - r'_1 r_2 e^{-i\varphi_1}} \right) \quad (\text{III.16})$$

Exprimer la réflectance fait appel aux rapports des modules des amplitudes tels qu'illustré avec l'équation (III.10), et ainsi :

$$R = \left| \frac{\mathcal{R}}{E_0} \right|^2 = \frac{\mathcal{R} \mathcal{R}^*}{|E_0|^2} \quad (\text{III.17})$$

Lorsqu'on travaille avec des milieux non-absorbants, alors le principe de conservation de l'énergie donne les formules de Stokes :

$$\begin{cases} t_n t'_n = 1 - r_n'^2 \\ r'_n = -r_n \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Ces formules de Stokes permettent de simplifier l'expression de \mathcal{R} comme suit :

$$\mathcal{R} = E_0 \left(\frac{r_1 + r_2 e^{-i\varphi_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1}} \right) \quad (\text{III.19})$$

En injectant l'expression de \mathcal{R} trouvée en (III.19) dans l'équation (III.17), on obtient l'expression de la réflectance R d'une couche mince à lames parallèles pour un milieu non-absorbant :

$$\boxed{R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + (r_1 r_2)^2}} \quad (\text{III.20})$$

Pour une lumière non polarisée, il faut adapter la formule précédente (III.20) qui est établie pour un cas de lumière polarisée perpendiculairement ou parallèlement :

$$R_{\text{non-polarisée}} = \frac{R_{\perp} + R_{\parallel}}{2} \quad (\text{III.21})$$

III.1.c.ii Transmittance

Pour déterminer la transmittance, on somme toutes les amplitudes émergentes dans le milieu 2 d'indice n_2 :

$$\mathcal{T} = E_0 t_1 t_2 e^{-\frac{i\varphi_1}{2}} + E_0 t_1 t_2 r'_1 r_2 e^{-\frac{3i\varphi_1}{2}} + E_0 t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-\frac{5i\varphi_1}{2}} + \dots \quad (\text{III.22})$$

L'équation (III.22) peut également s'écrire sous forme d'une série géométrique :

$$\mathcal{T} = E_0 \left[t_1 t_2 e^{-\frac{i\varphi_1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (r'_1 r_2 e^{-i\varphi_1})^n \right] \quad (\text{III.23})$$

On retrouve la même série géométrique que dans l'équation (III.15), et on peut donc écrire :

$$\mathcal{T} = E_0 \left(\frac{t_1 t_2 e^{-\frac{i\varphi_1}{2}}}{1 - r'_1 r_2 e^{-i\varphi_1}} \right) \quad (\text{III.24})$$

De la même manière que pour l'établissement de la réflectance, on établit la transmittance d'une lame mince à faces parallèles à l'aide des équations de Stokes (III.18) et des équations (III.11) :

$$T = \left(\frac{n_2 \cos(\theta_2)}{n_0 \cos(\theta_0)} \right) \left(\frac{(t_1 t_2)^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + (r_1 r_2)^2} \right) \quad (\text{III.25})$$

Sans oublier, de même que pour la réflectance, il faut prendre en compte la moyenne des deux contributions – perpendiculaire et parallèle – dans le cas d'une onde non-polarisée.

$$T_{\text{non-polarisée}} = \frac{T_{\perp} + T_{\parallel}}{2} \quad (\text{III.26})$$

III.1.d Système interférentiel à deux couches homogènes

Partant du schéma de la figure III.2, on ne considère plus le milieu 2 comme semi-infini, mais comme une nouvelle couche finie. On ajoute donc une 3^e interface et un milieu 3 au système optique étudié. La situation est résumée dans la figure III.3 qui offre une vision schématique du système à quatre milieux (4M), l'incidence normale a été choisie afin de simplifier la représentation qui devient illisible avec un angle d'incidence quelconque. Rappelons que l'on se place toujours dans le cas de milieux non-absorbants, homogènes et isotropes.

Afin d'établir les expressions analytiques de la réflectance et de la transmittance du système 4M, on adopte ici un raisonnement en deux étapes :

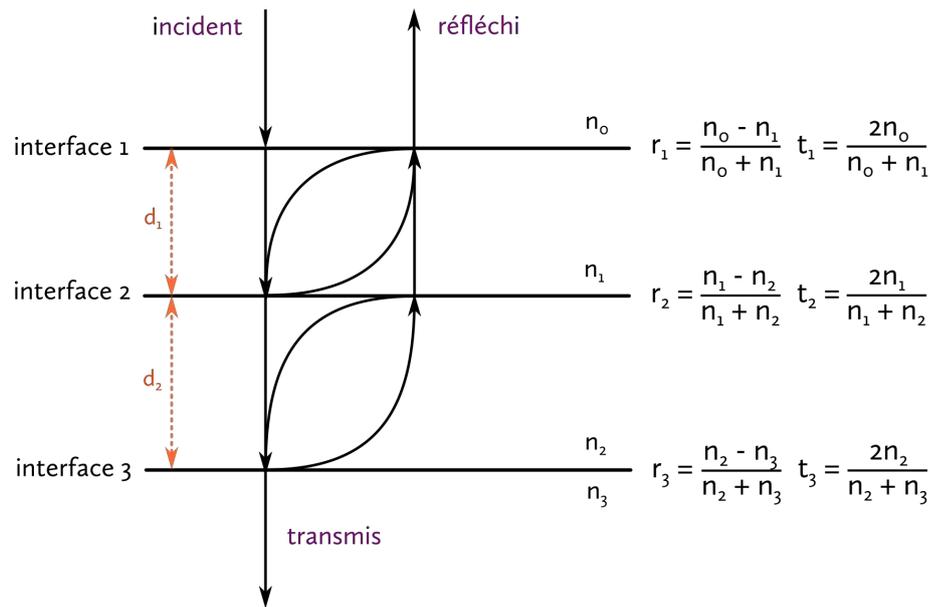


FIGURE III.3 – Schéma d'un système interférentiel à deux couches homogènes.

- Il s'agit tout d'abord de déterminer les coefficients de réflexion r_{2+3} et de transmission t_{2+3} des couches 2 et 3 donc du système composé du substrat et du milieu semi-infini à l'interface 3. D'après, les équations établies dans la partie précédente cela donne :

$$\begin{cases} r_{(2+3)} = \frac{r_2 + r_3 e^{-i\varphi_2}}{1 + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2}} \\ t_{(2+3)} = \frac{t_2 t_3 e^{-\frac{i\varphi_2}{2}}}{1 + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2}} \end{cases} \quad (\text{III.27})$$

- Le seconde étape consiste en la prise en compte de ces nouveaux coefficients de Fresnel pour calculer ceux du système 4M. On considère que les milieux 2 et 3 n'en forment plus qu'un et le système revient alors à un empilement de 3 milieux.

$$\begin{cases} r_{4M} = \frac{r_1 + r_{(2+3)} e^{-i\varphi_1}}{1 + r_1 r_{(2+3)} e^{-i\varphi_1}} \\ t_{4M} = \frac{t_1 t_{(2+3)} e^{-\frac{i\varphi_1}{2}}}{1 + r_1 r_{(2+3)} e^{-i\varphi_1}} \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

On a ainsi établi les expressions analytiques des coefficients de réflexion et de transmission d'un

système 4M comprenant des milieux homogènes et isotropes.

$$\begin{cases} r_{4M} = \frac{r_1 + r_2 e^{-i\varphi_1} + r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}} \\ t_{4M} = \frac{t_1 t_2 t_3 e^{-\frac{i(\varphi_1 + \varphi_2)}{2}}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}} \end{cases} \quad (\text{III.29})$$

Si les équations (III.29) expriment bien les équivalents des coefficients de Fresnel pour un système 4M, il faut encore calculer le module de ces deux coefficients pour obtenir la réflectance et la transmittance :

$$\begin{cases} R_{4M} = |r_{4M}|^2 = \frac{|r_1 + r_2 e^{-i\varphi_1} + r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2}|^2}{|1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}|^2} \\ T_{4M} = |t_{4M}|^2 = \frac{|t_1 t_2 t_3|^2}{|1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}|^2} \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Le problème majeur de ces expressions analytiques demeure que leur encombrement empêche l'utilisateur d'en extraire une explication, sans compter que l'accession à la réflectance et à la transmittance demande une étape supplémentaire. C'est pourquoi les parties suivantes s'attachent à la particularisation de ces expressions pour les appliquer aux techniques de caractérisation utilisées.

Dans cette première section, nous avons établi les expressions analytiques de la réflectance, transmittance et absorbance de systèmes composés d'une ou deux couches homogènes. La section suivante montre comment adapter ces expressions analytiques à des fins de diagnostics. On y décrit la réflectométrie, la transmission UV-visible ainsi que la spectroscopie FT-IR via les principes de l'optique des films minces. On s'attachera également au traitement des données expérimentales via un programme dédié pour en extraire les caractéristiques optiques des couches minces.

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij}^{\perp} = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \\ t_{ij}^{\perp} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_i \cos(\theta_j) - n_j \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \\ t_{ij}^{\parallel} = \frac{2n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + (r_1 r_2)^2} \\ T = \left(\frac{n_2 \cos(\theta_2)}{n_0 \cos(\theta_0)} \right) \left(\frac{(t_1 t_2)^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + (r_1 r_2)^2} \right) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{4M} = \frac{|r_1 + r_2 e^{-i\varphi_1} + r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2}|^2}{|1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}|^2} \\ T_{4M} = \frac{|t_1 t_2 t_3|^2}{|1 + r_1 r_2 e^{-i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-i(\varphi_1 + \varphi_2)}|^2} \end{array} \right.$$

$$\varphi_i = \frac{4\pi}{\lambda} n_i d_i \cos(\theta_i)$$

III.2 Diagnostics optiques – logiciel ASUVIR

Cette section détaille l'application des principes de l'optique des films minces aux diagnostics suivant :

- la **réflectométrie** qui exploite la variation d'épaisseur d'un film en cours de croissance et la modification de la réflectance en résultant,
- la **transmission UV-visible** qui s'appuie sur les interférences produites en fonction de la longueur d'onde pour extraire les constantes optiques et l'épaisseur d'un film mince,
- et la **spectroscopie FT-IR** où l'étude de la ligne de base interférentielle apparaissant sur les spectres de films minces permet la détermination de l'épaisseur et de l'indice dans l'IR.

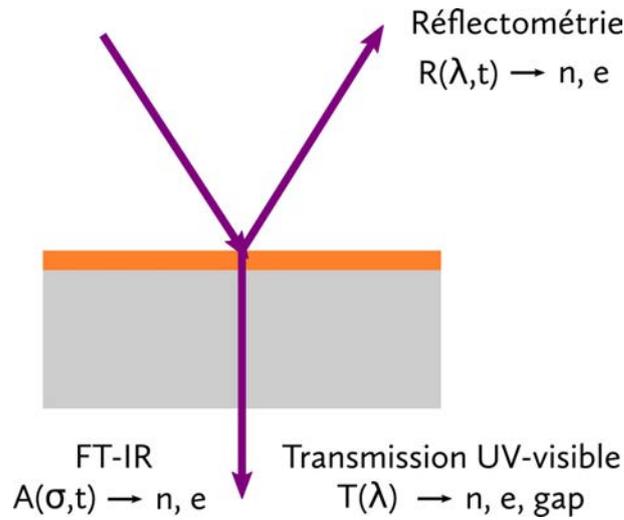


FIGURE III.4 – Diagnostics optiques

Les expressions établies dans la section précédente sont parfois suffisantes pour modéliser les spectres expérimentaux, mais cela ne saurait décrire tous les cas rencontrés. Nous décrivons l'inhomogénéité par un empilement de plusieurs couches. Les films non-homogènes sont traités exclusivement numériquement grâce au programme ASUVIR développé sous MATLAB. Le fonctionnement de ce programme est également présenté à la fin de cette section.

III.2.a Cas de la réflectométrie

Comme décrit plus haut II.2.a.ii et rappelé sur le schéma de principe figure III.5, la réflectométrie tire avantage des interférences produites par un faisceau lumineux réfléchi par un film mince transparent sur un substrat réfléchissant. Cette technique a déjà été mise en œuvre dans la gamme spectrale de l'IR pour le contrôle *in situ* de dépôts transparents élaborés par pulvérisation magnétron [Per08]. De par sa réflectance élevée [Gre08], un substrat de silicium est donc idéal pour la mise en œuvre de cette technique.

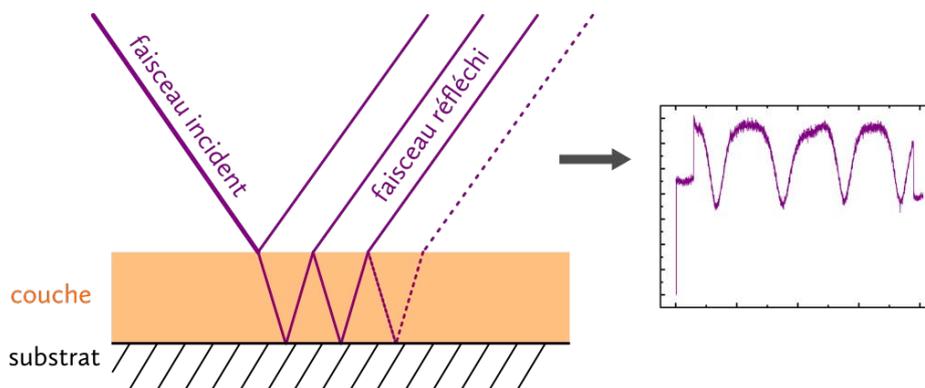


FIGURE III.5 – Schéma de principe de la réflectométrie.

Comme on s'attache à l'analyse du faisceau réfléchi, la réflectance s'impose ici comme représen-

tation des données collectées. Un modèle tel que défini dans la partie III.1.c.i en considérant que le milieu 2 est un substrat de silicium semi-infini suffit à décrire les phénomènes en jeu. En effet, l'absorption du substrat dans le visible ne permet pas l'établissement d'interférences entre les deux interfaces de ce dernier. La lampe utilisée, la nature de la fibre optique, ainsi que le type de hublots que traverse le faisceau (verre ou quartz, typiquement) limitent les longueurs d'onde accessibles. La gamme spectrale s'étend dans notre cas entre 300 et 1000 nm.

La possibilité du suivi en temps réel du dépôt en formation est l'atout le plus significatif de cette technique de caractérisation. La visualisation immédiate de la courbe de réflectométrie permet à l'opérateur de détecter les accidents survenus en cours de dépôt comme des interruptions et les instabilités du plasma ou des déplacements de l'échantillon. De surcroît, comme toute technique collectant des informations *in situ*, l'analyse des données *a posteriori* nous donne accès à l'histoire de la formation du dépôt et peut mener à la détection d'inhomogénéités.

L'acquisition se fait via un spectromètre Avantès piloté par le logiciel AvaSpec. On enregistre un spectre toute les secondes ce qui nous permet d'accéder après coup à n'importe quelle longueur d'onde comprise dans la gamme spectrale accessible. Durant le dépôt, le logiciel offre la possibilité de suivre une ou plusieurs longueurs d'onde en temps réel – on choisit généralement 455 nm. La figure III.6(a) présente un réflectogramme à une longueur d'onde de 455 nm, le décrochage observé aux alentours de 300 secondes résulte de l'émission du plasma et n'est donc pas imputable au dépôt. En réalité, les plasmas générés au cours de cette thèse ne présentent quasiment pas d'émission à cette longueur d'onde, mais la résolution du spectromètre utilisé entraîne l'élargissement des raies d'émission et la création d'un fond continu artificiel.

Pour représenter la réflectance de la couche analysée par réflectométrie, il faut soustraire la contribution du plasma que l'on considère constante pendant la durée de l'expérience, puis diviser par l'intensité de référence qui se trouve être la valeur à l'instant t_0 au moment où se déclenche le plasma marquant le début du dépôt.

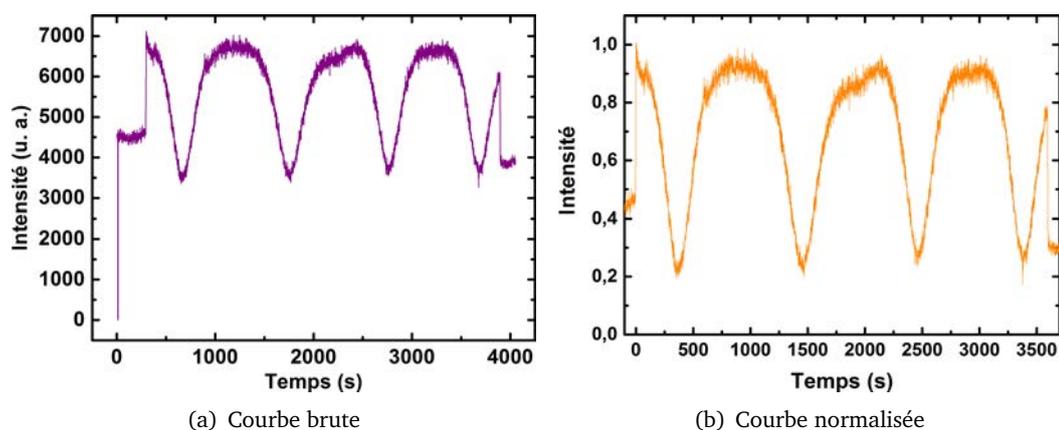


FIGURE III.6 – Exemple d'une courbe de réflectométrie typique enregistrée au cours d'un dépôt réalisé par plasma ECR avec HMDSN comme précurseur.

La confrontation d'une courbe de réflectométrie enregistrée au cours du dépôt comme présenté

sur la figure III.6(a) à une modélisation à partir de l'équation (III.20) (pour un film mince homogène et isotrope) permet de remonter aux paramètres optiques de la couche étudiée. Comme on travaille avec de la lumière non polarisée, il est essentiel de prendre en compte les deux composantes R_{\perp} et R_{\parallel} . D'après les équations (III.20) et (III.21), la réflectance peut s'exprimer comme suit :

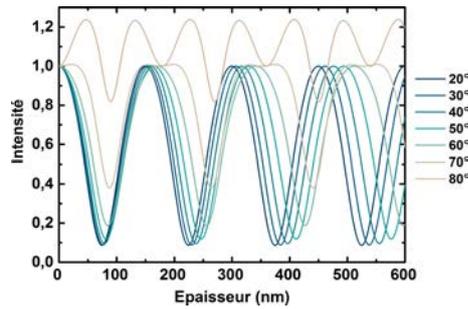
$$R = \frac{\frac{r_1^{\perp 2} + 2r_1^{\perp} r_2^{\perp} \cos(\varphi_1) + r_2^{\perp 2}}{1 + 2r_1^{\perp} r_2^{\perp} \cos(\varphi_1) + (r_1^{\perp} r_2^{\perp})^2} + \frac{r_1^{\parallel 2} + 2r_1^{\parallel} r_2^{\parallel} \cos(\varphi_1) + r_2^{\parallel 2}}{1 + 2r_1^{\parallel} r_2^{\parallel} \cos(\varphi_1) + (r_1^{\parallel} r_2^{\parallel})^2}}{2} \quad (\text{III.31})$$

Il est encore possible de détailler et d'écrire l'expression (III.31) en remplaçant les coefficients de Fresnel par leurs expressions, mais la lecture devient alors difficile, nous l'épargnerons donc. Cependant, il est important de relever quels sont les paramètres connus – ou évaluables – de cette expression et quels sont les paramètres que l'on cherche à déterminer.

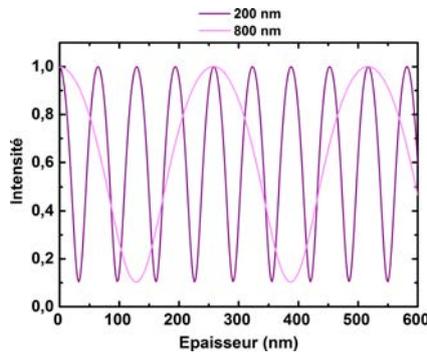
- Les coefficients de Fresnel r_1^{\perp} , r_1^{\parallel} , r_2^{\perp} et r_2^{\parallel} sont fonctions de n_0 , n_1 , n_2 , θ_0 et θ_1 où :
 - n_0 est l'indice de l'air, connu et égal à 1
 - n_1 est l'indice du matériau en cours de dépôt et est donc un paramètre que l'on cherche à déterminer ;
 - n_2 est l'indice du substrat, connu et disponible dans la littérature [Gre08] ;
 - θ_0 est l'angle d'incidence du faisceau lumineux, connu car mesurable ;
 - θ_1 est l'angle de réfraction du faisceau dans le milieu 1, connu car dépendant de θ_0 à travers la loi de Snell-Descartes.
- Le déphasage φ_1 (voir équation (III.13)) dépend de :
 - λ qui est soit imposée par le laser utilisé, soit dans notre cas à choisir donc connue ;
 - n_1 , l'indice du matériau que l'on cherche ;
 - d_1 est l'épaisseur du matériau en cours de dépôt et reflète la dépendance temporelle de la courbe de réflectométrie.

L'effet de la variation de l'angle d'incidence est illustré sur la figure III.7(a). On notera le changement de forme de la courbe entre 70° et 80° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. En dessous de 70° , lorsque l'angle diminue, on observe une augmentation de l'amplitude ainsi qu'une diminution de la période d'une oscillation. On a donc intérêt à utiliser un angle plus proche de la normale à la surface afin d'obtenir la meilleure sensibilité possible aux variations d'épaisseur.

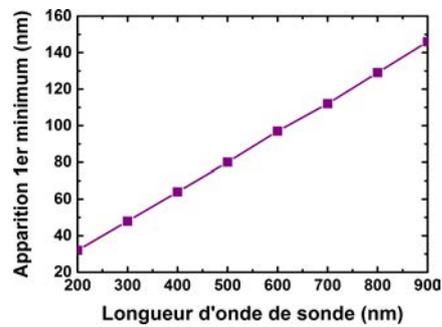
L'effet de la variation de longueur d'onde est montré sur les figures III.7(b) et III.7(c). Pour un même dépôt, l'utilisation d'une longueur d'onde plus basse apporte une meilleure sensibilité aux faibles épaisseurs.



(a) Effet de la variation de l'angle d'incidence pour un film mince d'indice 1,7 et d'épaisseur 600 nm



(b) Effet de la variation de la longueur d'onde de sonde pour un film mince d'indice 1,7 et d'épaisseur 600nm



(c) Effet de la variation de la longueur d'onde de sonde sur l'épaisseur correspondant à l'apparition du 1^{er} minimum sur le réflectogramme ($e = 600 \text{ nm}$; $n = 1,7$)

FIGURE III.7 – Réflectogrammes simulés pour des films minces homogènes et non-absorbants grâce à ASUVIR

III.2.b Cas de la transmission UV-visible

III.2.b.i Structures de bandes dans les amorphes

La théorie des bandes modélise les valeurs d'énergies que peuvent prendre les électrons d'un solide en son sein. La répartition des énergies des électrons dans un solide est une situation intermédiaire entre celle d'un électron autour d'un atome isolé et d'un électron libre. Dans un atome isolé, l'électron peut prendre des valeurs d'énergies discrètes. Un électron libre peut prendre toutes les valeurs d'un continuum d'énergie. Les électrons d'un solide voient leur énergie répartie dans une structure de bande qui comprend des bandes permises séparées par des bandes interdites. Les électrons de la bande de valence assurent la cohésion locale du solide et sont dans des états localisés (ils ne contribuent pas aux phénomènes de conduction), contrairement aux électrons de la bande de conduction qui sont des états délocalisés (participent à la conduction).

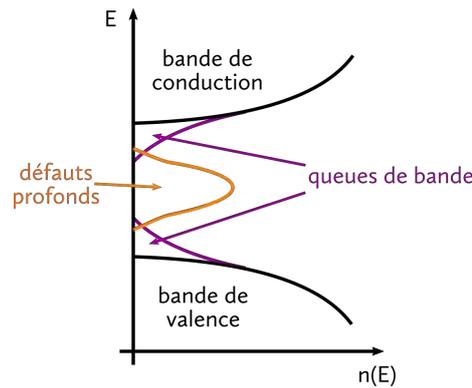


FIGURE III.8 – Densité d'état en fonction de l'énergie dans un cristal (lignes noires) et dans un amorphe (lignes en couleurs)

- Dans un **cristal**, la structure de bande naît de l'ordre à longue distance. Les électrons ne sont pas localisés autour d'un atome mais ont une probabilité non nulle de présence dans tout le cristal. La bande de valence est définie comme la dernière bande complètement remplie à 0 K, tandis que la bande de conduction est la première bande vide ou partiellement remplie d'électrons. La différence d'énergie séparant ces deux bandes est la bande interdite ou *gap* en anglais. On représente ces bandes par des densités d'état en fonction de l'énergie. Dans un cristal, les bords des bandes de valence et de conduction sont paraboliques (figure III.8).
- Un **amorphe** ne possède pas d'ordre à longue distance, on y retrouve cependant une structure de bande. L'ordre local dans un amorphe conserve la présence des bandes de valence et de conduction. Toutefois, le désordre engendre une distribution aléatoire des distances interatomiques et des angles entre les atomes. Ces défauts entraînent des états localisés à l'origine de queues de bandes dans le gap déformant les bords des bandes de valence et de conduction (en violet sur la figure III.8). De plus, la présence de défauts de coordinations (défauts profonds) sur certains atomes amène des états localisés à l'intérieur de la bande interdite (en orange sur la figure III.8).

Avec une énergie suffisante, un photon 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.

III.2.b.ii Mesure de transmission UV-visible et coefficient d'absorption

On mesure l'intensité lumineuse transmise à travers le film (principe rappelé figure III.9). On relie l'intensité transmise I_t et le coefficient d'absorption avec la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\lambda, d) = I_0(\lambda)e^{-\alpha d} \quad (\text{III.32})$$

où I_0 est l'intensité incidente, d l'épaisseur traversée, λ la longueur d'onde et α le coefficient d'absorption. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie (voir III.10) peut être découpé en 3

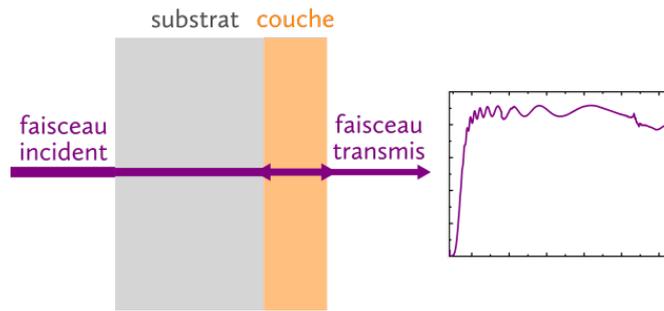


FIGURE III.9 – Schéma de principe de la transmission UV-visible

zones correspondant à 3 types de transitions différentes.

- La **faible absorption** pour les grandes longueurs d'onde (zone A sur la figure III.10) correspond à la zone de transparence. Les transitions mises en jeu sont celles entre les états localisés de milieu de gap et les états délocalisés. La faible densité de ces états localisés entraîne une faible probabilité de ces transitions.
- Dans la zone de **moyenne absorption** (zone B), α suit une loi exponentielle appelée loi d'Urbach :

$$\alpha = \alpha_0 e^{E/E_u} \quad (\text{III.33})$$

où α_0 est le coefficient d'Urbach et E_u est l'énergie d'Urbach. L'énergie est associée au niveau de désordre dans l'amorphe. Les transitions associées sont celles ayant lieu entre les états localisés de la bande de valence ou des queues de bandes et les états délocalisés de la bande de conduction.

- La zone de **forte absorption** (zone C) correspond aux courtes longueurs d'onde. Le coefficient α y obéit à une loi de puissance appelée loi de Tauc :

$$\alpha E = B(E - E_g)^2 \quad (\text{III.34})$$

avec B le coefficient de Tauc exprimé en $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ et E_g le gap de Tauc qui est communément employé dans la littérature pour caractériser le gap des matériaux amorphes. Les transitions associées sont celles entre des états délocalisés de la bande de valence et de la bande de conduction.

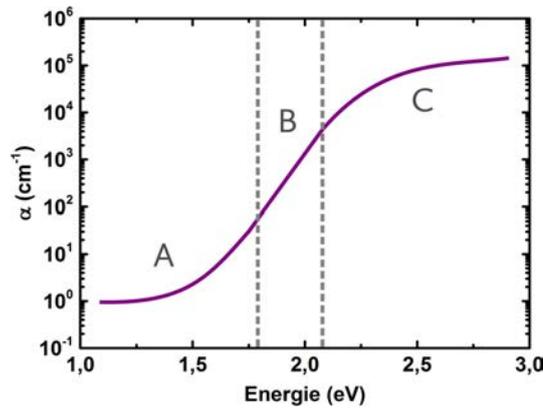


FIGURE III.10 – Coefficient d'absorption dans un amorphe en fonction de l'énergie de photon

Les limites de ces 3 zones sont déterminées expérimentalement en traçant $\ln(\alpha) = f(E)$: la partie linéaire correspond alors à la zone dite d'Urbach.

III.2.b.iii Détermination des paramètres du film

La procédure de détermination des paramètres du film mince se fait en 3 temps :

- acquisition du spectre de transmission UV-visible,
- simulation des spectres théoriques,
- optimisation du modèle théorique jusqu'à l'obtention d'un bon accord entre les 2 courbes.

L'expression théorique de la transmittance d'un film mince déposé sur un substrat transparent est la suivante [Swa83] :

$$T = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}} \quad (\text{III.35})$$

avec :

$$\begin{aligned} A &= 16n_s(n^2 + k^2) \\ B &= [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + n_s^2) + k^2] \\ C &= 2 \cos(\varphi)[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - n_s^2 + k^2) - 2k^2(n_s^2 + 1)] - \\ & 2k \sin(\varphi)[2(n^2 - n_s^2 + k^2) + (n_s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \\ D &= [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - n_s^2) + k^2] \end{aligned}$$

Pour déterminer l'indice expérimental de la silice fondue n_s , on utilise le spectre de transmission du substrat seul T_s et l'expression suivante [Swa83] :

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^2 \quad (\text{III.36})$$

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

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{n_1}{\lambda^2} + \frac{n_2}{\lambda^4} \quad (\text{III.37})$$

avec n_0 , n_1 et n_2 des constantes que l'on ajuste modélisant la variation de n en fonction de λ .

III.2.c Cas de la spectroscopie IR à transformée de Fourier

La spectroscopie IR à transformée de Fourier repose sur l'absorption d'un faisceau de photons IR passant à travers la matériau analysé (voir le schéma de principe sur la figure III.11). L'utilisation classique et usuelle d'un spectre FT-IR est d'en tirer les liaisons chimiques actives en IR présentes dans le matériau examiné, ces dernières se manifestant sous forme de bandes d'absorption d'intensités et de largeurs variables. Cependant, lorsqu'on travaille sur des films minces avec des épaisseurs comprises entre quelques centaines de nanomètres et quelques dizaines de micromètres, des phénomènes d'interférences apparaissent [Mil12] [Mil13].

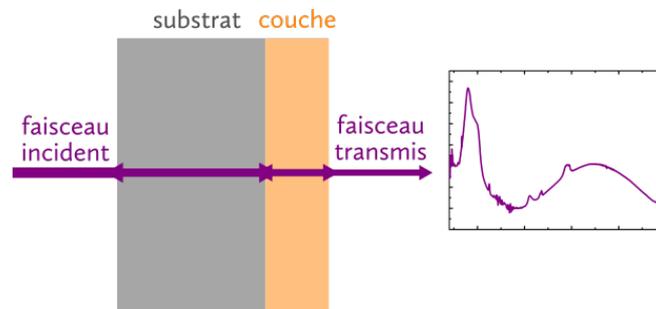


FIGURE III.11 – Schéma de principe de la mesure d'absorption FT-IR

III.2.c.i Mesure d'absorbance

Le spectromètre FT-IR Brüker Equinox 550 permet de faire des mesures en transmission suivant deux modes : l'un interne à l'appareil utilisé pour les acquisitions post-dépôt, et l'autre externe à l'appareil qui permet l'acquisition de spectres FT-IR *in situ*. L'acquisition des spectres se fait entre 500 et 5000 cm^{-1} (donc de 2 à 20 μm). On représente alors les spectres en absorbance – et non en transmittance – dont on rappelle ci-dessous l'expression déjà établie par l'équation (III.12) :

$$A = -\log_{10} T$$

Les mesures d'absorbance se font nécessairement par rapport à une référence. Cette référence peut simplement être la transmission du faisceau incident à travers l'air, ou bien on peut inclure le substrat sur le chemin du faisceau. L'absorbance du substrat (figure III.12) n'est pas nulle et on y trouve notamment les bandes d'absorption dues aux liaisons Si-élément dopant vers les bas nombres d'onde. Les bandes d'absorption de l'eau et du dioxyde de carbone provenant de l'air sont également présentes et annotées sur le spectre.

Les valeurs dans l'IR de l'indice de réfraction du substrat de silicium sont calculées à partir de la

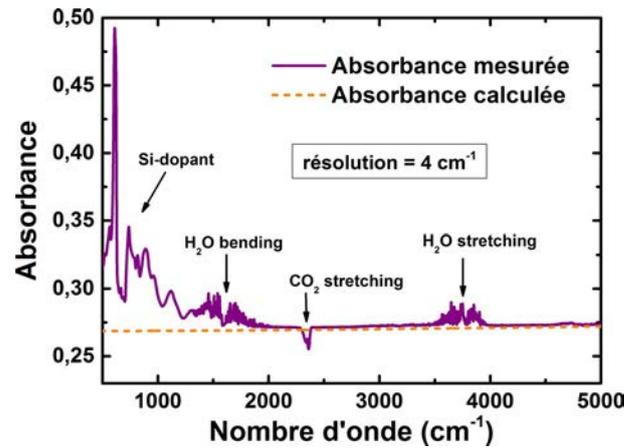


FIGURE III.12 – Absorbance mesurée du substrat de silicium non revêtu (en ligne pleine) et absorbance calculée à partir des valeurs tabulées dans la littérature (en pointillés)

relation suivante [Edw80] :

$$n_{\text{sub}} = 3,41983 + \frac{0,159906}{\lambda^2 - 0,028} - 0,123109 \left(\frac{1}{\lambda^2 - 0,028} \right)^2 + 1,26878 \times 10^{-6} \lambda^2 - 1,95104 \times 10^{-9} \lambda^4 \quad (\text{III.38})$$

On s'affranchit alors de la contribution du substrat au spectre FT-IR en incluant celui-ci dans la mesure de référence. Tous les spectres FT-IR présentés par la suite contiennent le substrat dans la référence. Ainsi, la transmittance expérimentale d'une couche mince s'exprime comme le rapport de la transmittance T du système couche + substrat par la transmittance du substrat non revêtu T_{ref} :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{III.39})$$

On décrit le substrat de silicium comme une couche homogène. D'après son expression (équation III.25), la transmittance d'un tel système comprend une composante interférentielle. Il y a eu filtrage de ces interférences, ce qui fait l'objet de la section suivante.

III.2.c.ii Filtrage des interférences dans le substrat

La figure III.13 montre les spectres FT-IR d'un film mince déposé sur un substrat de silicium. Chaque spectre est enregistré avec une résolution différente, l'une de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et l'autre de 4 cm^{-1} .

- Le spectre pris avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ présente des oscillations dites *rapides* qui sont associées aux interférences produites par le substrat de silicium orienté [100] d'une épaisseur de $500 \mu\text{m}$.
- Au contraire le spectre du même film mince pris avec une résolution de 4 cm^{-1} ne présente que les oscillations dites *lentes* dues au dépôt et les oscillations *rapides* n'apparaissent plus.

Comme plusieurs ordres de grandeur séparent les deux fréquences d'oscillation, il est possible de les découpler aussi bien par le calcul que par l'expérience [Har86] [Mil12].

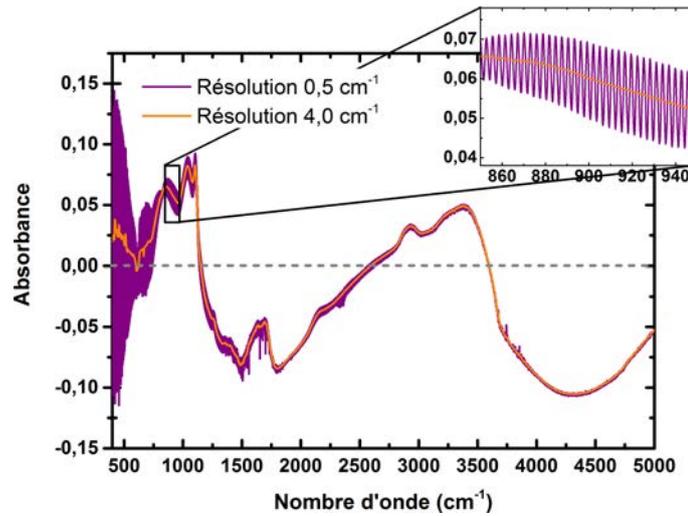


FIGURE III.13 – Spectres FT-IR d'un dépôt sur substrat de silicium pris en violet avec une résolution de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ et en orange de 4 cm^{-1} . L'insert présente un zoom sur la zone comprise en 850 et 950 cm^{-1} .

On ne peut pas se contenter de prendre un point tous les 4 cm^{-1} : il est nécessaire d'effectuer une opération supplémentaire dans le calcul pour effacer ses interférences qui n'apparaissent pas dans les spectres expérimentaux. Un spectre d'absorbance étant le résultat de deux mesures (T et T_{ref}), le filtre doit être appliqué dans les deux cas.

Substrat seul Dans le cas de la mesure de T_{ref} , on considère un système interférentiel à une couche homogène. En ce plaçant en incidence normale, l'équation (III.25) de la transmittance d'un tel système devient :

$$T = \frac{(t_1 t_2)^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1) + (r_1 r_2)^2}. \quad (\text{III.40})$$

Ici, le milieu 0 est l'air de part et d'autre du milieu 1 qui est le substrat de silicium. C'est le terme $\cos(\varphi_1)$ qui est responsable de l'apparition des oscillations rapides dues au substrat. Pour éliminer cet effet interférentiel, on effectue l'intégrale $\overline{T_{\text{ref}}}$ de l'expression précédente (III.40) entre $-\pi$ et π correspondant à la périodicité de cette fonction :

$$\overline{T_{\text{ref}}} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} T_{\text{ref}}(\varphi_1) d\varphi_1 = \frac{2n_1}{1 + n_1^2}. \quad (\text{III.41})$$

L'expression de $\overline{T_{\text{ref}}}$ établie en (III.41) est bien exempte de terme interférentiel. L'indice du substrat n_1 dans l'infrarouge est réel et se situe aux alentours de 3,45. $\overline{T_{\text{ref}}}$ correspond à la transmittance d'un substrat de silicium pur sans défaut : c'est l'expression analytique utilisée pour tracer l'absorbance calculée d'un substrat de silicium non revêtu dans la figure III.12.

Couche + substrat Dans le cas du calcul de l'absorbance, la formule (III.30) de la transmittance du système couche + substrat fait apparaître les oscillations dues au substrat. Nous rappelons cette

formule ci-dessous :

$$T = \frac{|t_1 t_2 t_3|^2}{|1 + r_1 r_2 e^{-2i\varphi_1} + r_2 r_3 e^{-2i\varphi_2} + r_1 r_3 e^{-2i(\varphi_1 + \varphi_2)}|^2}$$

Comme précédemment, le milieu 0 et le milieu 3 sont composés d'air, le milieu 1 est le substrat de silicium et on ajoute le milieu 2 qui est la couche mince de SiC_xN_y . On a donc ici deux termes sources d'interférences : φ_1 et φ_2 . Rappelons qu'on ne veut éliminer que les interférences dues aux substrats, donc générées par φ_1 . Cela est possible en appliquant la même intégrale à T qu'à T_{ref} . Comme $d_1 \gg d_2$, φ_2 peut être considéré comme une constante en prenant φ_1 comme variable et \bar{T} devient :

$$\bar{T} = \int_{-\pi}^{+\pi} T(\varphi_1) d\varphi_1 = \frac{16n_1 n_2^2}{(1 + n_2)^3 (n_2 + n_1^2) - (1 - n_2^2)(n_1 + n_2^2) \cos(\varphi_2) + (n_2 - 1)^3 (n_2 - n_1^2)} \quad (\text{III.42})$$

Expression de l'absorbance L'expression de la transmittance mesurée par spectroscopie FT-IR est donc le rapport de la transmittance \bar{T} du système substrat + couche débarrassée des interférences dues au substrat par la transmittance \bar{T}_{ref} du substrat également exempte de phénomène d'interférence. Ce qui donne une nouvelle expression de l'absorbance reflétant les étapes de la mesure expérimentale :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{\bar{T}}{\bar{T}_{\text{ref}}} \right) \quad (\text{III.43})$$

En injectant les expressions analytiques de \bar{T} (équation III.41) et \bar{T}_{ref} (équation III.42) dans l'équation (III.43), on obtient l'expression analytique de la mesure par FT-IR de l'absorbance d'une couche mince homogène déposée sur un substrat de silicium :

$$A(\sigma) = -\log_{10} \left(\frac{8n_2^2(1 + n_1^2)}{(1 + n_2)^3 (n_2 + n_1^2) - (1 - n_2^2)(n_1 + n_2^2) \cos(\varphi_2(\sigma)) + (n_2 - 1)^3 (n_2 - n_1^2)} \right) \quad (\text{III.44})$$

L'intégration par rapport à φ_1 a neutralisé la composante interférentielle due au substrat. Cette formule (III.44) met en évidence la composante interférentielle générée par la couche mince à travers le terme en cosinus contenant $\varphi_2(\sigma)$. Rappelons que φ_2 dépend non seulement du nombre d'onde, mais aussi de l'indice et de l'épaisseur de la couche considérée ($\varphi_2 = 2\pi\sigma n_2 d_2$).

Absorbance négative On note sur la figure (III.14), que l'absorbance prend des valeurs négatives. Cela semble de prime abord contraire à la définition d'absorbance car on n'ajoute aucune source lumineuse sur le chemin du faisceau IR lors de la mesure. Il n'y a donc aucune raison *a priori* pour qu'on observe une augmentation de l'intensité collectée.

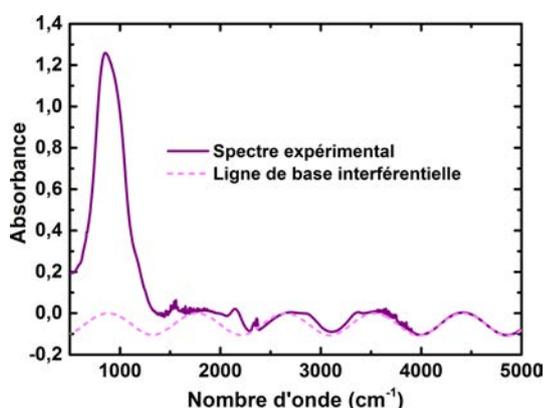


FIGURE III.14 – Exemple de spectre FT-IR expérimental et de la ligne de base interférentielle due à la géométrie de la couche mince

Il ne faut cependant pas négliger l'effet de couche antireflet qu'exerce le film mince déposé par rapport au substrat. En effet, ce n'est que le produit de la procédure de mesure : l'effet antireflet provient de la différence d'indice de réfraction entre la couche mince et le substrat. Comme il y a moins de réflexion à l'interface substrat/couche qu'à l'interface substrat/air et comme $R + T = 1$, la transmittance du substrat revêtu est plus grande que celle du substrat nu. On a alors à certaines longueurs d'onde $\frac{\bar{T}}{T_{\text{ref}}} > 1$ et par conséquent une absorbance négative.

Après application du filtrage adéquat sur l'équation de l'absorbance, nous pouvons décrire de manière satisfaisante le comportement interférentiel dans l'IR d'une couche mince. À titre d'exemple, la figure (III.14) illustre le bon accord entre la ligne de base d'un spectre expérimental et sa simulation au moyen de l'équation (III.44). Grâce à cette équation, on peut estimer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un dépôt sur substrat de silicium. Afin de systématiser cette étape d'extraction de la ligne de base interférentielle menant à l'estimation des caractéristiques optiques du dépôt, nous devons développer un programme dont les fonctions sont détaillées dans la section suivante.

III.2.d Programme ASUVIR

Un programme de traitement des mesures optiques a été développé au sein du laboratoire. Ce programme appelé ASUVIR – pour Analyses Spectroscopiques UV-Visibles et InfraRouges – est écrit à l'aide du logiciel MATLAB. Dans ASUVIR, on compare spectres expérimentaux et simulations, puis on ajuste les paramètres grâce à la méthode des moindres carrés afin qu'expérience et simulation soient le plus proche possible.

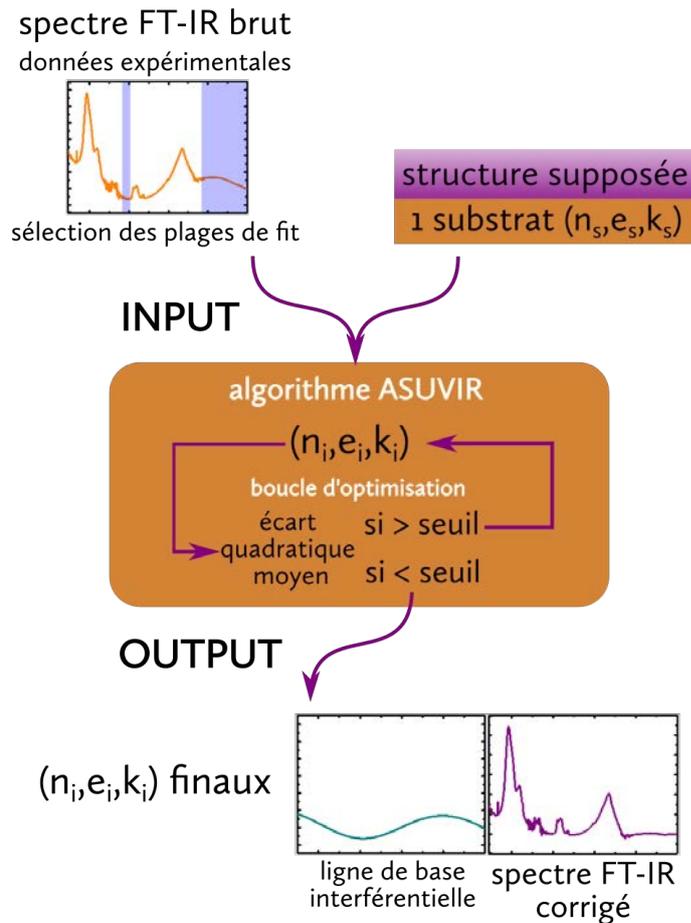


FIGURE III.15 – Principe de fonctionnement du programme ASUVIR dans le cas de la spectroscopie FT-IR.

ASUVIR est équipé de différents modules capables de :

- extraire la ligne de base d'un spectre FT-IR ainsi que l'épaisseur et les constantes optiques associées dans la gamme IR ;
- déconvoluer un spectre FT-IR (après correction de la ligne de base) ;
- ajuster un modèle à un réflectogramme expérimental et en extraire l'épaisseur et les constantes optiques dans le visible.

Le schéma III.15 présente succinctement le fonctionnement du programme ASUVIR pour les spectres FT-IR.

• ENTRÉE :

- On commence par charger les données expérimentales et sélectionner les plages de nombre d'onde où aura lieu l'ajustement du modèle.
- Il faut également spécifier les caractéristiques du substrat : son épaisseur e_s , son indice de réfraction et son coefficient d'absorption dans la gamme IR n_s et k_s .
- Enfin, on doit décrire la couche mince grâce à un modèle dont les paramètres (e_i, n_i, k_i) seront ajustés par ASUVIR. Ainsi, on peut décider si la couche simulée sera homogène

ou non en choisissant un modèle à simple couche ou à couches multiples – qui peuvent éventuellement reproduire une anisotropie selon l'axe perpendiculaire à la surface.

- PROGRAMME : Le cœur du programme repose sur la méthode des moindres carrés dans laquelle on calcule l'écart quadratique moyen entre modèle et expérience, puis on optimise les paramètres variables pour minimiser cet écart. L'ajustement du modèle aux données expérimentales se fait ici via l'algorithme de Levenberg-Marquardt.
- SORTIE :
 - Quand la convergence est atteinte, c'est-à-dire quand l'écart quadratique moyen est minimal, on récupère sa valeur ainsi que celles des paramètres ajustés (e_i , n_i , k_i).
 - On dispose également du spectre FT-IR analysé débarrassé de sa ligne de base interférentielle.

Passée cette première étape, il est possible de procéder à la déconvolution des bandes d'absorption sur le spectre FT-IR. Les bandes d'absorption sont modélisées par des gaussiennes dont on peut laisser libre ou fixer la position et la largeur à mi-hauteur, ainsi que l'intensité.

Afin de tester la fiabilité d'ASUVIR, nous avons simulé des lignes de base interférentielles aux épaisseurs, indices de réfraction et coefficients d'absorption choisis au préalable. Ces lignes de base interférentielles, exemptes de tout pic d'absorption, ont été traitées par ASUVIR afin d'en extraire leurs paramètres (épaisseur et indice de réfraction). Les résultats sont présentés pour 4 épaisseurs (10 nm, 50 nm, 100 nm et 1000 nm) en fonction des indices de réfraction utilisés pour la simulation des lignes de base interférentielles simulées. Nous présentons l'écart entre les paramètres de simulation et ceux retrouvés par ASUVIR sur la figure (III.16(a)) pour l'épaisseur et sur la figure (III.16(b)) pour l'indice. On constate des écarts significatifs pour les faibles épaisseurs inférieures à 100 nm, et aucun pour les épaisseurs supérieures à 100 nm. Pour les épaisseurs inférieures à 100 nm, l'oscillation de la ligne de base n'est pas suffisamment développée pour permettre la détermination fiable de l'épaisseur et de l'indice.

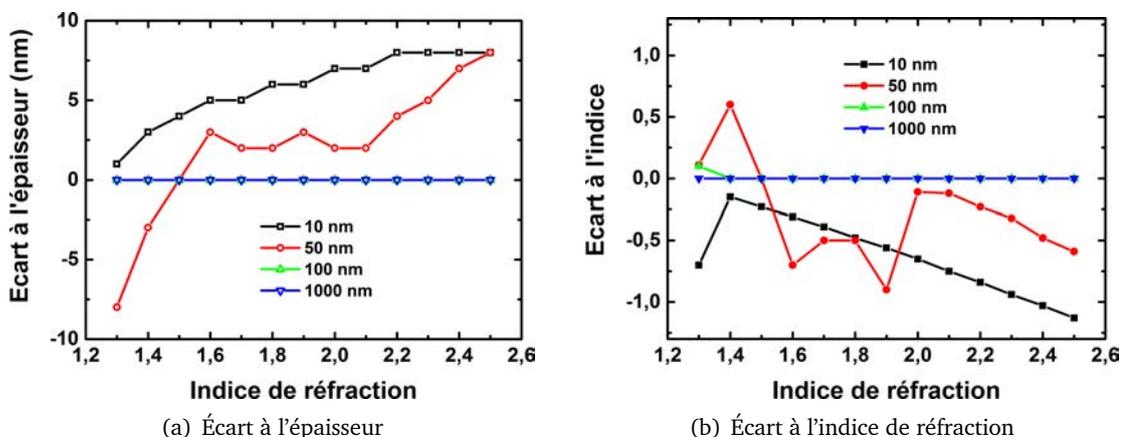


FIGURE III.16 – Précision de ASUVIR sur (a) l'épaisseur et (b) l'indice.

III.3 Résultats

Nous avons déjà établi qu'un traitement adéquat des spectres FT-IR de films minces commençait obligatoirement par l'analyse et la suppression de la ligne de base interférentielle. Nous détaillons dans cette section le déroulement de l'analyse du spectre FT-IR d'un film mince de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$.

III.3.a Ligne de base interférentielle

Pour des raisons d'efficacité et de rapidité de calcul, nous avons utilisé l'approximation suivante : l'indice de réfraction de la couche mince est considéré comme invariant et son coefficient d'absorption est considéré comme nul dans la gamme de longueur d'onde utilisée pour les mesures FT-IR, c'est-à-dire de 400 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} . Cette approximation est justifiée dans la mesure où d'une part les mesures FT-IR montrent une bonne transparence des $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ dans le domaine IR, et d'autre part la plupart des modèles utilisés pour décrire les indices de réfraction de ces matériaux présentent une valeur pratiquement invariante dans l'IR (à l'exception des bandes d'absorption).

La première étape de l'analyse du spectre FT-IR d'une couche mince est d'éliminer la ligne de base interférentielle due à sa géométrie. Lorsque la ligne de base est régulière et que l'on a affaire à une couche mince homogène, alors deux caractéristiques suffisent à la décrire : l'amplitude et la fréquence. Notons que l'amplitude n'est fonction que de l'indice de réfraction de la couche mince. Quant à la fréquence, elle est régie par le terme $\cos(\varphi_2)$ de l'expression III.44 et dépend alors à la fois de n_2 et de d_2 , respectivement l'indice et l'épaisseur de la couche mince analysée.

III.3.a.i Solutions multiples

La figure III.17 montre la valeur de l'amplitude de la ligne de base interférentielle en absorbance générée par une couche mince déposée sur un substrat de silicium en fonction de l'indice de réfraction de cette couche. On y voit que la fonction n'est pas bijective, une amplitude équivaut à deux solutions pour l'indice. Comme la fréquence des oscillations interférentielles est fonction à la fois de l'épaisseur et de l'indice de la couche, il existe deux couples (n, e) solutions produisant exactement la même ligne de base [Mil12]. Un spectre FT-IR seul n'est donc pas suffisant pour en extraire indice et épaisseur ; il est indispensable de faire appel à une technique de caractérisation supplémentaire afin de discriminer le résultat sur l'indice ou sur l'épaisseur. Le maximum de cette courbe correspond à $\sqrt{n_{\text{substrat}}} \approx 1,85$ dans l'IR.

III.3.b Films minces homogènes et non-absorbants

Le cas le plus simple possible est celui d'un film mince homogène non-absorbant qui est complètement décrit au moyen de l'expression analytique de l'absorbance par l'équation III.44 :

$$A = -\log_{10} \left(\frac{8n_2^2(1+n_1^2)}{(1+n_2)^3(n_2+n_1^2) - (1-n_2^2)(n_1+n_2^2)\cos(\varphi_2) + (n_2-1)^3(n_2-n_1^2)} \right)$$

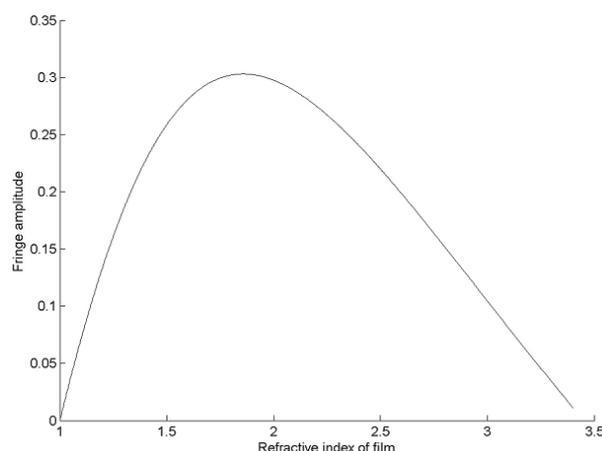
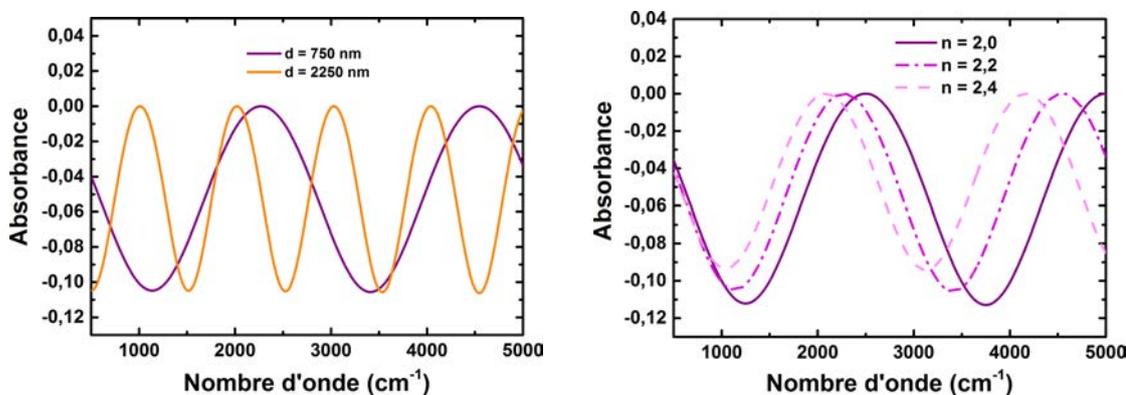


FIGURE III.17 – Amplitude des franges d'interférences (en absorbance) en fonction de l'indice de la couche mince déposée sur un substrat de silicium [Mil12].

Nous avons utilisé cette équation pour simuler les franges d'interférences générées par un tel film mince. Comme on peut le constater sur la figure III.18(a), varier l'épaisseur du dépôt tout en gardant son indice de réfraction constant permet d'illustrer la non-dépendance de l'amplitude par rapport à l'épaisseur. Au contraire, en fixant l'épaisseur et en modifiant l'indice de réfraction tel que dans la figure III.18(b), il apparaît bien qu'à la fois l'amplitude et la fréquence des oscillations subissent des changements.



(a) Franges d'interférences calculées pour un indice de réfraction de 2 et deux épaisseurs différentes

(b) Franges d'interférences calculées pour une épaisseur de 1500 nm et des indices de réfraction différents

FIGURE III.18 – Simulations de franges d'interférences pour différentes couches minces homogènes non-absorbantes

Trois échantillons identifiés par les noms de témoin 1, 2 et 3 ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron dans les mêmes conditions (voir tableau III.1) pour trois temps de dépôt différents. Ces échantillons engendrent trois spectres FT-IR dont la ligne de base interférentielle obéit aux remarques faites ci-dessus. En effet, on note sur la figure III.19 que les oscillations interférentielles des trois spectres ont une amplitude identique, mais des fréquences différentes augmentant avec

l'épaisseur de la couche. Remarquons également que les oscillations de la ligne de base d'une couche mince homogène transparente sont toujours comprise entre 0 et une constante fixée par les indices du substrat et de la couche. Cela est mis en valeur sur la figure III.19 par les droites en pointillés gris.

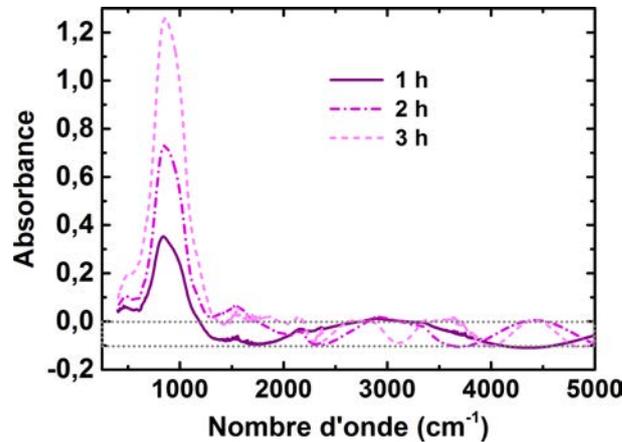


FIGURE III.19 – Spectres FT-IR expérimentaux pour les échantillons témoins 1,2 et 3 déposés dans les conditions résumées dans le tableau III.1.

Échantillon	t_{dpt}	Pression de travail	Puissance RF	Cible	F_{Ar}	F_{N_2}	F_{H_2}
Témoin 1	1h	$1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar	200 W	SiC	60 sccm	4 sccm	15 sccm
Témoin 2	2h						
Témoin 3	3h						

TABLE III.1 – Résumé des conditions de dépôts pour les échantillons PVD dont les spectres FT-IR sont présentés dans la figure III.19

Les clichés MEB des tranches de ces échantillons révèlent des épaisseurs d'environ 800 nm, 1600 nm et 2600 nm pour respectivement 1h, 2h et 3h de dépôt. L'analyse de ces spectres grâce au programme ASUVIR donne un indice de 2,15 pour tous les échantillons et des épaisseurs de 800 nm, 1570 nm et 2650 nm pour 1h, 2h et 3h de dépôt (tableau III.2).

Échantillon	d_{MEB}	d_{ASUVIR}	n_{ASUVIR}	k_{ASUVIR}
Témoin 1	800 nm	800 nm	2,15	0
Témoin 2	1600 nm	1570 nm		
Témoin 3	2600 nm	2650 nm		

TABLE III.2 – Paramètres extraits grâce à ASUVIR des échantillons 1, 2 et 3

La figure III.21 montre les résultats de la soustraction grâce à ASUVIR de la ligne de base interférentielle des films témoin 1, 2 et 3. Nous avons normalisé à l'épaisseur les spectres FT-IR corrigés des échantillons témoin 1, 2 et 3 : le résultat est présenté dans la figure III.21(d). Comme attendu, les trois spectres sont presque superposés. L'écart du témoin 3 normalisé à l'épaisseur par rapport aux deux autres provient de la conjonction de plusieurs causes :

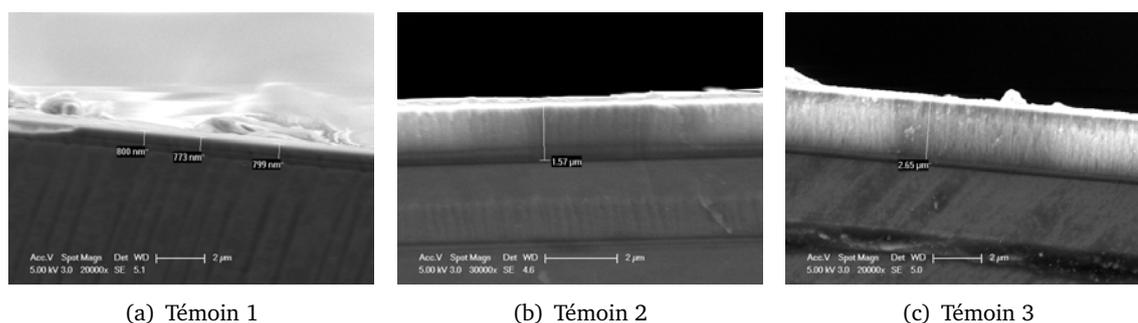


FIGURE III.20 – Clichés MEB des tranches des échantillons

- La procédure d'extraction développée dans ASUVIR est basée sur un modèle simple quoique efficace qui contient des approximations afin d'être fonctionnel. Le programme ASUVIR ne donne donc qu'une estimation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (réel ou complexe) de la couche mince, engendrant une certaine erreur.
- Les trois échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, mais lors de journées différentes pour chacun d'entre eux. Un état initial du réacteur différent dans chaque cas peut générer des disparités sur les échantillons.

Ces résultats nous ont permis de valider la procédure d'extraction des caractéristiques des couches minces développée dans ASUVIR.

III.3.c Films minces non-homogènes et absorbants

III.3.c.i Films minces absorbants

Deux échantillons à teneur en hydrogène réduite par rapport aux témoins 1, 2 et 3 ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron. Les conditions de dépôt sont exposées dans le tableau III.3. Ce sont pratiquement les mêmes que celles utilisées pour les échantillons du tableau III.1 de la section précédente avec beaucoup moins d'H₂ dans le mélange gazeux.

Échantillon	t _{dpt}	Pression de travail	Puissance RF	Cible	F _{Ar}	F _{N₂}	F _{H₂}
Témoïn 4	1h	7,0.10 ⁻³ mbar	200 W	SiC	60 sccm	4 sccm	1 sccm
Témoïn 5						2 sccm	2 sccm

TABLE III.3 – Résumé des conditions de dépôts pour les échantillons PVD dont les spectres FT-IR sont présentés dans la figure III.22.

La figure III.22 montre les spectres FT-IR des échantillons 4 et 5. Contrairement aux échantillons témoïn 1, 2 et 3, on constate sur ces spectres une déviation de la ligne de base interférentielle : les valeurs minimums et maximums des oscillations ne sont plus des constantes et notamment les maximums (sans bande d'absorption) prennent des valeurs positives différentes de 0 (voir insert de la figure III.22). Les films témoïn 1, 2 et 3 sont homogènes et nous n'avons pas de raison de penser que cela changerait avec une réduction du débit de H₂ dans le mélange plasmagène, ce gaz ne

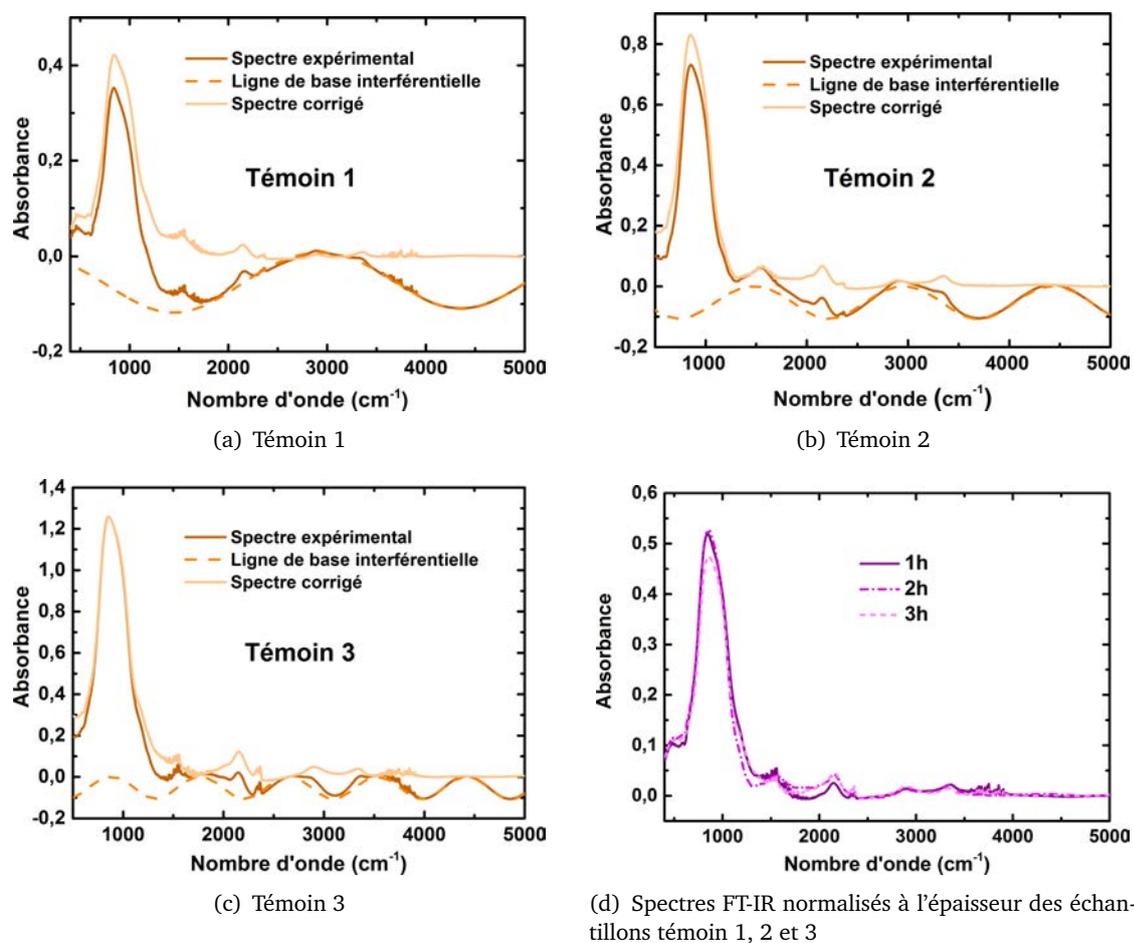


FIGURE III.21 – (a) (b) (c) Spectres FT-IR expérimentaux, spectres corrigés et lignes de base interférentielles pour les échantillons témoins 1, 2 et 3, et (d) spectres corrigés puis normalisés à l'épaisseur déterminée par ASUVIR des échantillons témoins 1, 2 et 3

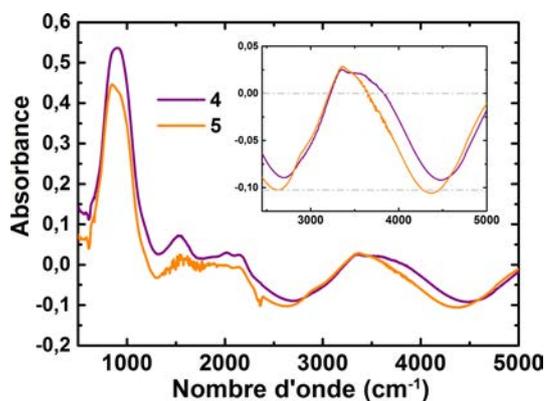


FIGURE III.22 – Spectres FT-IR pour les échantillons a et b dont les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau III.3

participant pas au processus de pulvérisation. La déviation de la ligne de base constatée correspond alors vraisemblablement à un coefficient d'absorption k non nul.

Les valeurs retenues dans ASUVIR pour les caractéristiques des échantillons sont exposées dans le tableau III.4.

Échantillon	d_{ASUVIR}	n_{ASUVIR}	k_{ASUVIR}
Témoin 4	1251 nm	2,23	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Témoin 5	1315 nm	2,18	$7,0 \cdot 10^{-4}$

TABLE III.4 – Paramètres extraits grâce à ASUVIR des échantillons 4 et 5

La figure III.23 montre les spectres FT-IR des échantillons témoin 4 et 5 après correction de la ligne de base et normalisation à l'épaisseur. Une comparaison rapide des spectres FT-IR normalisés à l'épaisseur semble indiquer qu'une augmentation du taux d'hydrogène dans la décharge et dans le film entraîne une meilleure transparence. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats des coefficients d'absorption pour chaque film donnés par ASUVIR (tableau III.4).

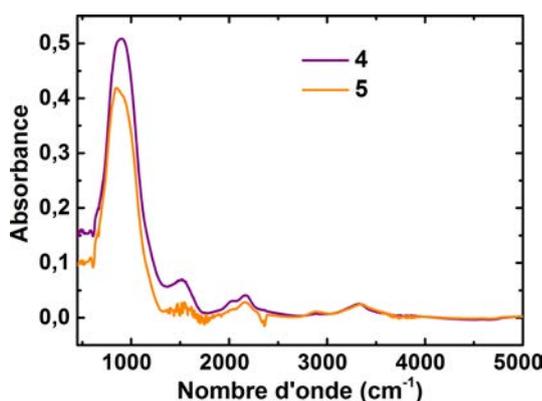


FIGURE III.23 – Spectres FT-IR des échantillons témoin 4 et 5 après correction de la ligne de base et normalisation à l'épaisseur.

III.3.c.ii Films minces non-homogènes

Il arrive que les couches minces déposées par plasma ECR ne soient pas homogènes sans toutefois présenter une absorption. En effet, ce procédé entraîne la présence de grandes quantités d'hydrogène dans la décharge et a fortiori une forte incorporation de cet élément dans le film mince. Comme on l'a vu dans la section précédente et comme cela sera développé plus loin, une forte concentration d'hydrogène dans le film augmente considérablement sa transparence.

Échantillon	t_{dpt}	Pression de travail	Puissance μ -onde	F_{Ar}	F_{N_2}	F_{TMS}
Témoin CVD	1 h	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mbar	800 W	12 sccm	8 sccm	10 sccm

TABLE III.5 – Résumé des conditions de dépôts pour l'échantillon plasma ECR dont le spectre FT-IR est présenté dans la figure III.24.

La figure III.24 montre le spectre FT-IR d'une couche mince de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ non-homogène déposée par plasma ECR dans les conditions décrites dans le tableau III.24. On remarque que la ligne de base interférentielle n'intersecte jamais $y = 0$ et qu'elle prend exclusivement des valeurs d'absorbance négatives. Cette caractéristique rend peu plausible un coefficient d'absorption non nul, car on a déjà vu dans la section précédente que la ligne de base interférentielle dépasse $y = 0$ dans ce cas.

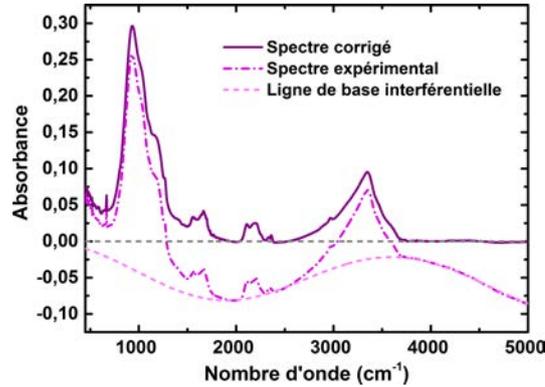


FIGURE III.24 – Exemple de spectre expérimental corrigé d'une couche mince non-homogène sans absorption.

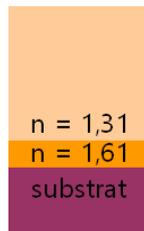


FIGURE III.25 – Structure du film mince témoin CVD

On fait alors l'hypothèse d'une structure de type gradient d'indice pour expliquer l'allure de la ligne de base. Afin de confronter cette idée au spectre expérimental, nous avons créé dans ASUVIR une structure constituée de plusieurs couches d'indices différents pour simuler un film mince à gradient d'indice. Avec seulement deux couches (d'indices 1,61 et 1,31 et d'épaisseur 177 nm et 859 nm respectivement), on peut s'approcher de la ligne de base interférentielle de l'échantillon témoin CVD, comme exposé dans la figure III.24.

Dans cet exemple, la structure utilisée place la couche avec l'indice de réfraction le plus élevé $n = 1,61$ du côté du substrat (voir III.25). C'est cette particularité qui donne une ligne de base interférentielle aux valeurs strictement inférieures à zéro. Si l'empilement des couches était renversé, la ligne de base pourrait alors prendre des valeurs positives. Ici, si l'analyse du spectre FT-IR aidée du programme ne donne pas directement la structure réelle de la couche mince, elle peut cependant renseigner quant à cette structure. Il apparaît nécessaire de compléter ces analyses via d'autres techniques de caractérisation donnant accès à la structure comme le SIMS ou l'ellipsométrie pour corroborer les résultats obtenus.

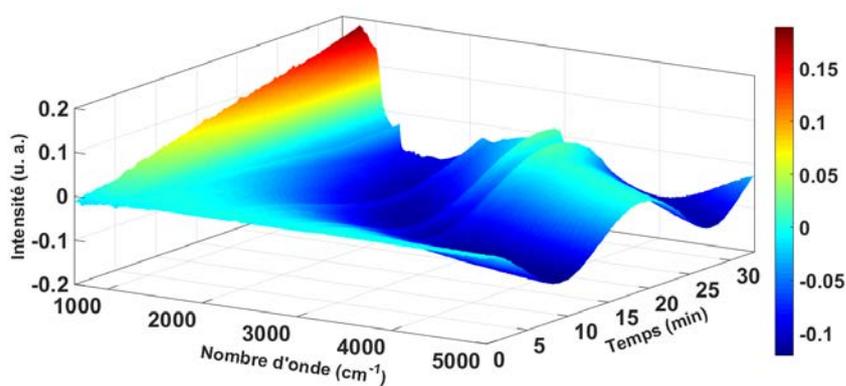
III.3.d Exploitation des mesures FT-IR *in situ*

Nous avons réalisé un dépôt de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ suivi par spectroscopie FT-IR au cours du temps. Dans ce cas, comme exposé dans le chapitre précédent, le dispositif expérimental comprend un porte-échantillon vertical permettant l'acquisition de spectres FT-IR du film en cours de croissance.

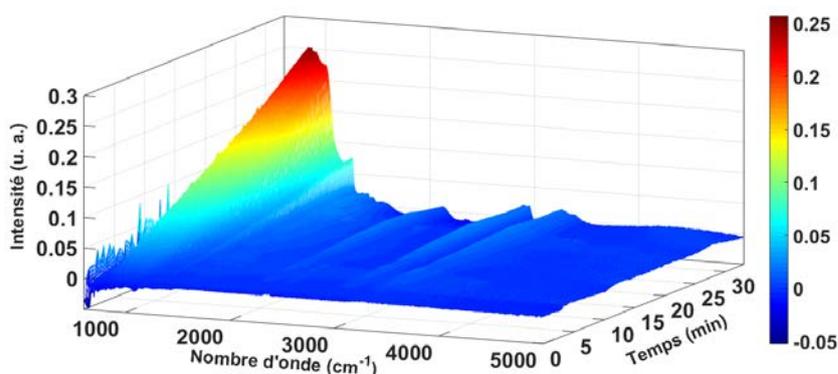
Échantillon	Pression	$P_{\mu\text{-onde}}$	Phase	t_{dpt}	F_{N_2}	F_{Ar}	F_{HMDSN}
SiCN <i>in situ</i>	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mbar	800 W	A	0 - 26 min	-	10 sccm	2,0 g/h
			B	26 - 33 min	4 sccm		

TABLE III.6 – Tableau récapitulatif des conditions de dépôt pour l'échantillon réalisé par plasma ECR et suivi par FT-IR *in situ*.

Les conditions du dépôt sont résumées dans le tableau III.6. Ces conditions ont été maintenues inchangées pour la phase A (les 26 premières minutes de dépôt). Dans la phase B (à partir de la 26^{ème} minute et jusqu'à la fin du dépôt), nous avons introduit dans le réacteur un flux de 4 sccm N_2 afin de simuler une fuite.



(a) Spectres sans correction

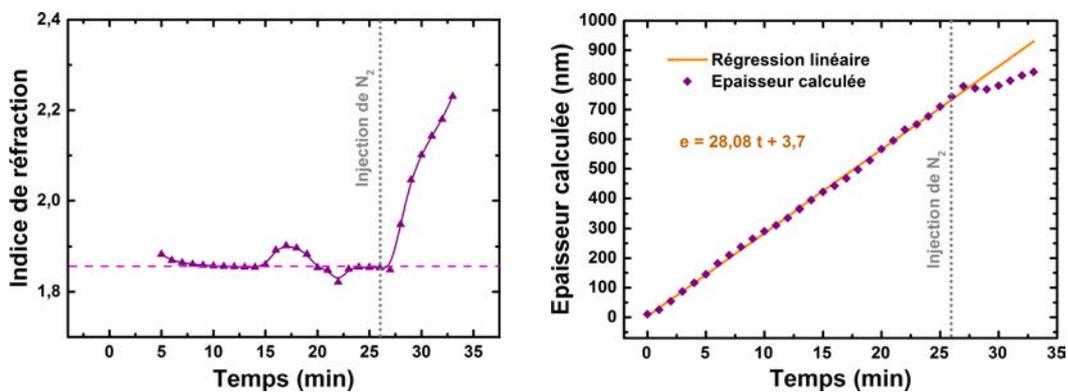


(b) Spectres corrigés

FIGURE III.26 – Spectres FT-IR *in situ* en fonction du temps de dépôt pour l'échantillon du tableau III.6.

La figure III.26(b) montre les spectres FT-IR expérimentaux et corrigés pour cet échantillon. On réalise une acquisition toutes les 20 secondes, permettant un bon compromis entre rapidité de la mesure et rapport signal/bruit. Les corrections des spectres FT-IR ont été réalisées avec ASUVIR. Les paramètres utilisés pour déterminer la ligne de base interférentielle sont invariants pour chaque spectre traité. Nous avons utilisé ici un modèle comportant une seule couche homogène quelque soit le spectre considéré.

Les graphiques (a) et (b) de la figure III.27 montrent les résultats des estimations via ASUVIR de l'indice et de l'épaisseur du film mince en formation. Pour les deux valeurs, on note un décrochage à partir du début de la phase B (donc à partir de la modification des conditions expérimentales). On



(a) Indice de réfraction calculé grâce à ASUVIR en fonction du temps de dépôt.

(b) Épaisseur calculée grâce à ASUVIR en fonction du temps de dépôt.

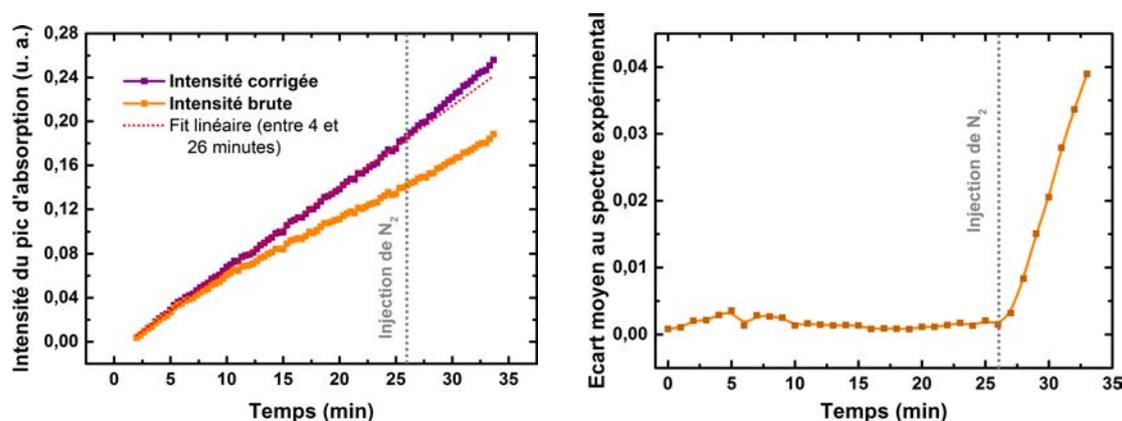
FIGURE III.27 – Résultats calculés avec ASUVIR pour les spectres FT-IR de l'échantillon réalisé dans les conditions du tableau III.6.

remarque sur la figure III.27(a) qu'entre 5 et 26 minutes de dépôt, l'indice du film mince est constant et prend une valeur de 1,85. Cependant, entre 15 et 23 minutes, une dispersion est constatée autour de cette valeur alors que les conditions de dépôt n'ont pas été modifiées. Ces résultats mettent l'accent sur la sensibilité de notre méthode par rapport à l'amplitude de la ligne de base interférentielle. En effet, l'amplitude est seulement liée à l'indice de réfraction du matériau. Or, pour les spectres pris entre 15 et 23 minutes de dépôt, le maximum ou le minimum de la courbe est "masqué" par la présence de bandes d'absorption, perturbant la détermination de l'indice. Il est remarquable de constater que pour les mêmes temps, l'épaisseur n'apparaît pas perturbée et semble suivre une tendance linéaire.

De plus, les estimations de l'indice de réfraction pour les premières minutes de dépôt affichent des valeurs bien supérieures à 1,85 allant jusqu'à 2,5 (non représentées sur la figure III.27(a)). Ces valeurs doivent être manipulées avec précaution. D'abord, les premières minutes de dépôt correspondent à des épaisseurs de film inférieures à 100 nm, ce qui est plus de dix fois plus faible que la longueur d'onde minimum de 2 μm utilisée en IR. À de telles épaisseurs, les interférences sont visibles mais de faible intensité. La plage de longueur d'onde balayée en spectroscopie FT-IR ne suffit pas à l'apparition d'une période entière, et l'on a déjà mis en évidence que la détermination de l'am-

plitude des oscillations de la ligne de base est primordiale pour une bonne estimation de l'indice. De plus, nous avons déjà montré que les épaisseurs inférieures à 100 nm ne permettent pas une détermination fiable de l'épaisseur et de l'indice avec ASUVIR. Ces nécessaires précisions étant posées, on peut cependant s'interroger sur l'éventualité d'un processus de dépôt comprenant une première étape hors-équilibre.

L'intensité d'une bande d'absorption est proportionnelle au nombre de liaisons dans le volume sondé. On peut considérer que l'intensité est représentative de la densité et de l'épaisseur de matériau traversé par le faisceau IR. La région *fingerpint* comprise entre 500 et 1300 cm^{-1} contient la plupart des bandes d'absorption dues aux liaisons contenant du silicium. Il est donc attendu que le maximum d'intensité du spectre d'absorbance des films minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ soit localisé dans la région *fingerpint*. Sur la figure III.28(a), on observe que dans la phase A l'intensité maximale issue des spectres corrigés suit une loi linéaire par rapport au temps de dépôt, contrairement à l'intensité des spectres bruts. De plus, cela souligne la nécessité d'effectuer l'étape d'extraction de la ligne de base pour les spectres FT-IR de films minces. Dans la phase B, on constate comme prévu que l'intensité corrigée s'éloigne de la linéarité.



(a) Intensités brute et corrigée du pic d'absorption de la région *fingerpint*

(b) Écart quadratique moyen au spectre expérimental

FIGURE III.28 – (a) Intensité du pic d'absorption de la région *fingerpint* et (b) écart quadratique moyen du spectre expérimental en fonction du temps de dépôt.

L'écart quadratique moyen mesure la différence entre la courbe expérimentale et celle simulée. L'examen de l'évolution de l'écart quadratique moyen en fonction du temps montre que dès la première minute de la phase B, cet écart devient suffisant pour affirmer que le modèle simple couche ne convient plus pour décrire la situation. Une telle sensibilité peut être employée dans un dispositif de contrôle de procédé de dépôt par plasma et également pour la détection d'incidents survenant en cours de dépôt.

III.4 Conclusion

Après quelques rappels théoriques d'optique des films minces, nous avons exposé comment les expressions analytiques de la réflectance, transmittance et absorbance s'adaptent aux techniques de caractérisation mises en œuvre suivantes : réflectométrie, transmission UV-visible et spectroscopie FT-IR. Nous avons montré que la présence d'une ligne de base interférentielle déforme le spectre et que son extraction doit être réalisée avec méthode afin de ne pas biaiser l'étape de déconvolution des spectres FT-IR.

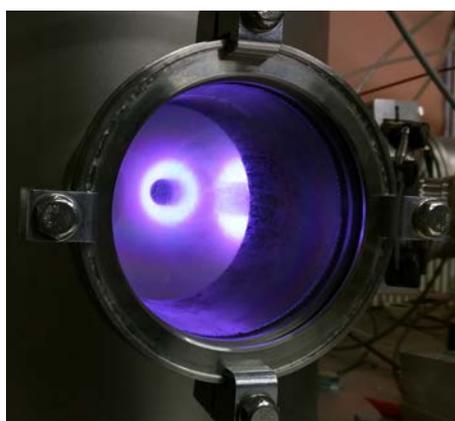
La technique de réflectométrie mise au point permet le contrôle *in situ* et en temps réel du dépôt. Nous avons développé au sein du laboratoire le programme ASUVIR permettant d'extraire les lignes de base interférentielles des spectres FT-IR et de calculer à partir de celle-ci les paramètres optiques (indice de réfraction dans l'IR et épaisseur) du dépôt analysé.

Nous avons montré l'efficacité d'ASUVIR dans le contexte du contrôle de dépôt grâce à des mesures FT-IR *in situ*. L'utilisation d'ASUVIR permet d'évaluer l'épaisseur et l'indice du dépôt en temps réel, rendant possible l'application de l'étape de déconvolution en temps réel.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude du procédé de dépôt de films minces de SiCN par plasma ECR avec précurseurs organosiliciés. L'influence de différents paramètres est examinée : la température de dépôt, le flux de précurseur et la puissance de dépôt. Cette étude met à profit les techniques de caractérisation présentées dans ce chapitre pour analyser la morphologie des films et mettre en évidence leur mode de croissance. On s'attarde également sur la cinétique d'oxydation des films exposés à l'air en fin de chapitre, que l'on examine à la lumière des résultats de morphologie et de mode de croissance.

IV

Étude du procédé de dépôt de $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ par PE-CVD à partir d'organosiliciés



Sommaire

IV.1 Influence de la température de dépôt	85
IV.1.a Vitesse de dépôt et activation thermique	85
IV.1.b Caractérisation mécanique	88
IV.1.c Réflectométrie	88
IV.1.d Analyses FT-IR : extraction des couples (n,e) via ASUVIR	91
IV.1.d.i Déconvolution	91
IV.2 Influence du flux de HMDSN	96
IV.2.a Structure et morphologie	96
IV.2.a.i Observations MEB	96
IV.2.a.ii Courbes de réflectométrie	97
IV.2.b Propriétés optiques	99
IV.2.c Liaisons chimiques et composition	100
IV.3 Influence de la puissance	102
IV.3.a Protocole	102
IV.3.b Résultats	103
IV.4 Vieillissement	105
IV.4.a Aucune oxydation	105
IV.4.b Oxydation superficielle	106
IV.4.c Oxydation en volume	107
IV.4.d Lien entre densité et oxydation	108
IV.5 Conclusion	109

Les travaux antérieurs menés au sein du laboratoire par Simon Bulou [Bul10] se sont concentrés sur le dépôt de couches minces par PE-CVD dans un plasma micro-onde à cavité résonante avec HMDSN comme précurseur organosilicié. Malgré les similitudes (fréquence d'excitation et précurseur), les comparaisons entre les résultats obtenus par Simon Bulou et ceux exposés ici seront délicates. S. Bulou utilisait un mode d'excitation de type cavité micro-onde à 25 mbar, alors qu'actuellement nous utilisons un mode ECR fonctionnant à quelque 10^{-3} mbar.

Ce chapitre a pour but la présentation des caractéristiques des films minces de carbonitride de silicium produits dans notre réacteur de dépôt. On y établit notamment les vitesses de dépôt atteignables avec la configuration d'antennes ECR utilisée.

Les premières études réalisées dans le réacteur portent sur l'effet de la température de dépôt, la quantité de précurseur gazeux organosilicié injectée et la puissance du plasma. Elles ont permis la validation de la faisabilité du procédé de dépôt et de définir une base pour le reste de l'étude.

Chaque dépôt a été suivi au cours du temps au moyen de la réflectométrie *in situ* et des mesures de spectroscopie optique d'émission ont été systématiquement conduites sur le plasma. Après remise à l'air à la sortie du réacteur, le spectre infrarouge de chaque film mince a été enregistré pour étudier le vieillissement. Enfin, des images MEB destinées à estimer l'épaisseur des couches minces et évaluer l'état de surface des films ont été réalisées sur chaque échantillon.

IV.1 Influence de la température de dépôt

Le premier paramètre étudié est la température de dépôt. 6 échantillons ont été réalisés dans les conditions présentées dans le tableau IV.1, avec des températures de dépôt allant de la température ambiante (RT pour *room temperature*) à 500°C par pas de 100°C. On se place dans une configuration ECR avec 4 antennes horizontales, avec un mélange gazeux contenant le précurseur HMDSN et de l'argon. La température du substrat est fixée grâce au système du chauffage du porte-échantillon.

ID	T _{dépôt}	F _{HMDSN}	F _{Ar}	Pression	Puissance	t _{dépôt}
HMDSN RT	26-100°C	0,5 g/h (~ 1,2 sccm)	20 sccm	5.3.10 ⁻³ mbar	4 × 200 W	1h45
HMDSN 100	100°C					
HMDSN 200	200°C					
HMDSN 300	300°C					
HMDSN 400	400°C					
HMDSN 500	500°C					

TABLE IV.1 – Résumé des conditions plasma utilisées pour la série d'échantillons "Variation de T_{dépôt}".

IV.1.a Vitesse de dépôt et activation thermique

Afin de qualifier la vitesse de dépôt dans nos conditions, les premières informations recueillies sur les films minces est leur épaisseur. Elle est mesurée grâce à l'observation en microscopie électronique à balayage de la tranche des échantillons (figure IV.1). Mesurer l'épaisseur d'un dépôt par

microscopie électronique présente de surcroît l'avantage de pouvoir accéder à une information quant à sa structure. On peut notamment détecter une structuration colonnaire ou au contraire voir l'homogénéité d'une couche.

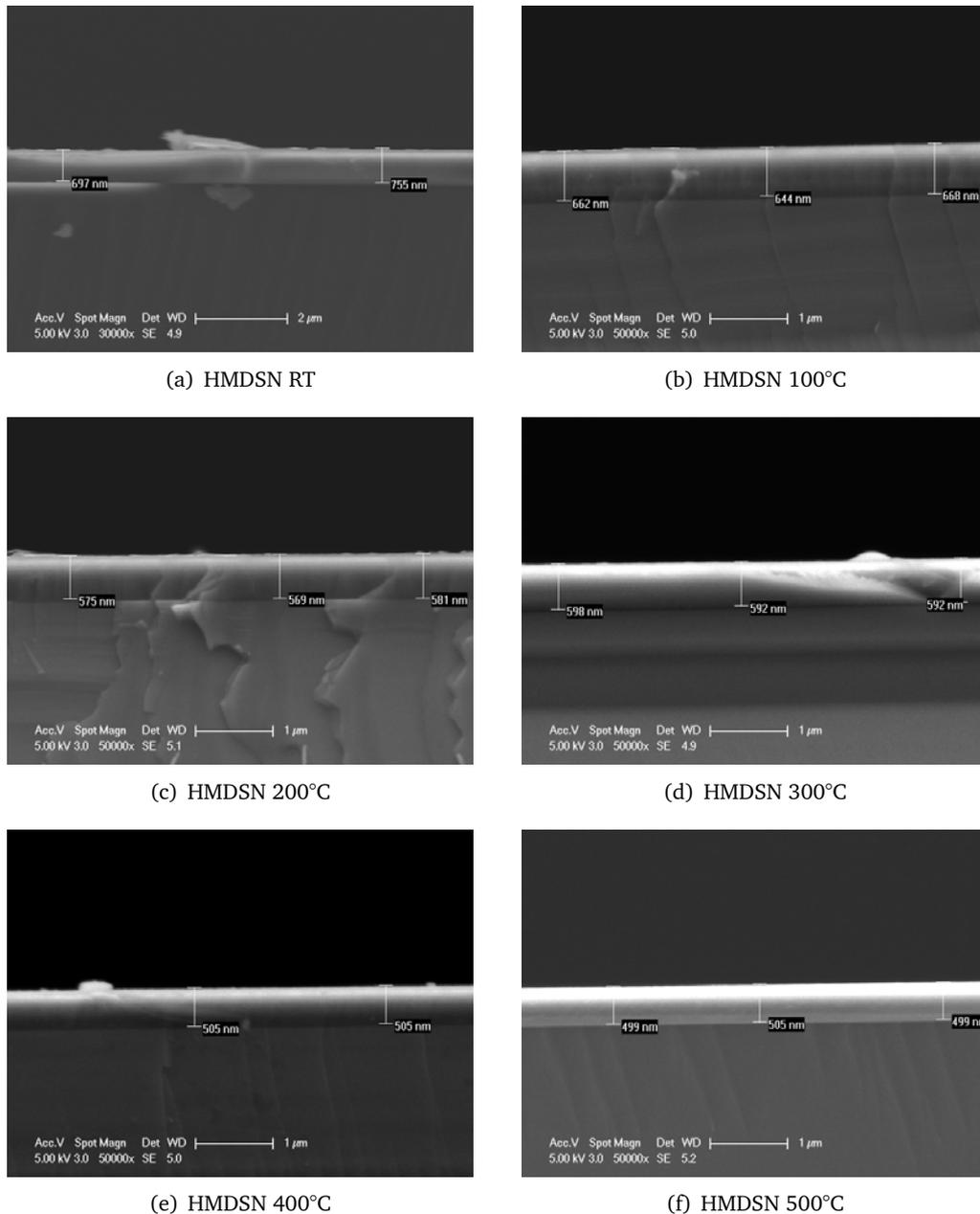
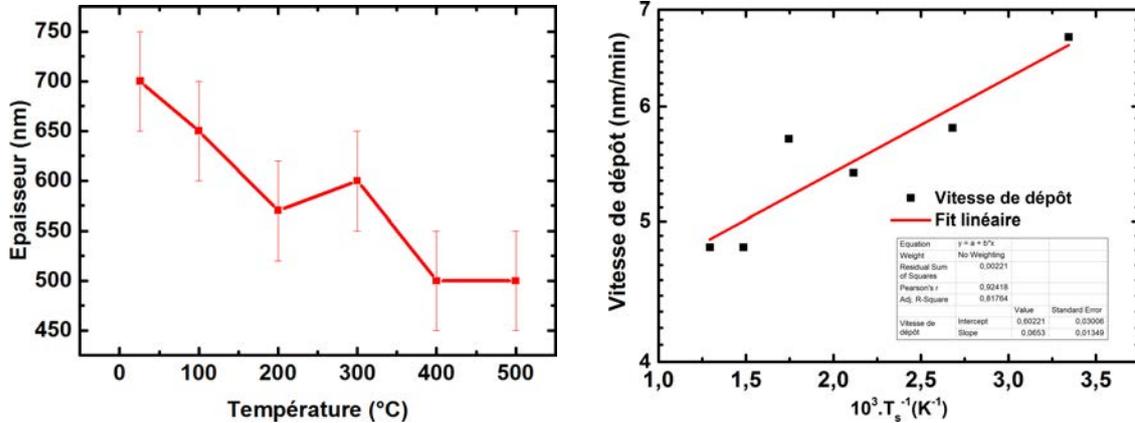


FIGURE IV.1 – Images MEB de la tranche des échantillons de la série "Variation de $T_{\text{dépôt}}$ "

Les bandes blanches sur ces images résultent de la mauvaise conductivité des couches de SiCN déposées. Faute de pouvoir être évacués par le porte-échantillon du microscope, les électrons s'accumulent sur la surface de l'échantillon et perturbent l'observation. Cela induit une incertitude de mesure qui s'ajoute à celle due au positionnement de l'échantillon. En effet, si l'échantillon observé

n'est pas exactement parallèle au faisceau d'électrons, on risque alors une sous-estimation ou une surestimation de l'épaisseur. Cela entraîne une précision des mesures d'épaisseurs à partir des clichés MEB à ± 50 nm.



(a) Épaisseurs mesurées sur les clichés MEB des tranches des échantillons en fonction de $T_{dépôt}$

(b) Plot d'Arrhenius en fonction de l'inverse de la température à partir des vitesses de dépôt calculées en épaisseur

FIGURE IV.2 – Épaisseurs et plot d'Arrhenius en fonction de $T_{dépôt}$.

On note clairement une décroissance de l'épaisseur de dépôt avec l'augmentation de $T_{dépôt}$ (figure IV.2(a)). Un tel comportement a déjà été observé plusieurs fois auparavant notamment par Wrobel et al. [Wro03], [Wro07a], [Wro14a], et semble être commun aux procédés CVD à base d'organosiliciés.

Ces études antérieures montrent que tous ces procédés partagent la caractéristique d'être activés thermiquement. Nous avons donc tracé le diagramme d'Arrhenius (figure IV.2(b)) qui consiste à représenter la vitesse de dépôt sur une échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température. On obtient alors une évolution linéaire, qui d'après l'équation d'Arrhenius s'exprime comme suit :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}, \tag{IV.1}$$

avec k la constante cinétique, A une constante, E_a l'énergie d'activation, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, et T la température.

Ainsi, la pente de la régression linéaire obtenue à partir du diagramme d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction. Dans le cas du dépôt par plasma ECR à partir de HMDSN, $E_a = -0,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ici, $E_a < 0$ car c'est une énergie d'activation apparente. D'après Wrobel [Wro14a], $E_a = E_r + \Delta H_{ad}$ où E_r est l'énergie d'activation de la réaction de formation du dépôt et ΔH_{ad} l'enthalpie d'adsorption qui est négative. L'énergie d'activation apparente est négative car ΔH_{ad} a une valeur absolue supérieure à celle de E_r .

Le phénomène de diffusion du gaz est aussi probablement responsable de la diminution de l'épaisseur du dépôt avec l'augmentation de la température. Le gaz est moins chaud que la surface du porte-échantillon (car la température maximale atteinte avec le plasma comme seule source de chaleur est

de 100°C), donc lorsqu'on augmente la température du substrat, les espèces vont moins diffuser vers l'échantillon. On a une diminution du flux d'espèces arrivant en surface de l'échantillon et donc une diminution de la vitesse de dépôt.

IV.1.b Caractérisation mécanique

Afin d'évaluer les caractéristiques mécaniques des couches minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ déposé par PE-CVD, nous avons mesuré leur dureté et leur module d'Young. La méthode utilisée est celle d'Oliver & Pharr [Oli92] avec une charge maximale de 1 mN pour s'affranchir de l'influence du substrat. Le rapport P/S^2 (P = charge maximale appliquée, S = raideur du contact) est également indiqué en tant qu'indicateur de résistance à l'usure érosive et abrasive.

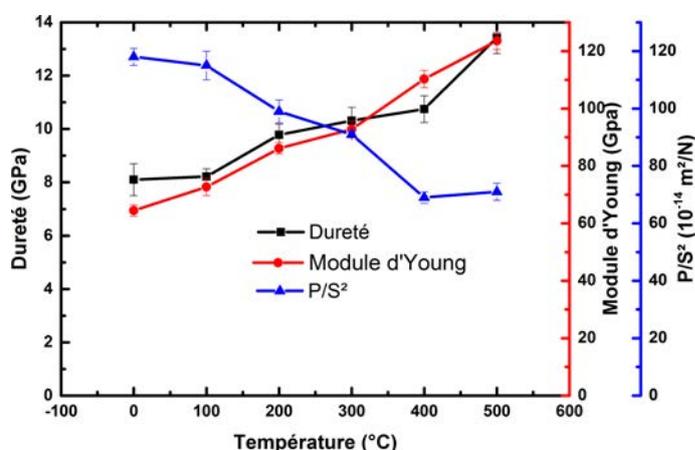


FIGURE IV.3 – Caractéristiques mécaniques des films en fonction de la température de dépôt

On constate (figure IV.3) que la dureté et le module d'Young des couches minces augmentent avec l'augmentation de la température de dépôt. Au contraire, le rapport P/S^2 diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont à mettre en relation avec ceux montrant la diminution de l'épaisseur avec l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$. En effet, dans la partie précédente IV.1.a, nous avons constaté la diminution de l'épaisseur lorsque l'on augmente la température de dépôt. On peut alors s'attendre à des dépôts plus denses lorsque $T_{\text{dépôt}}$ augmente. Les augmentations de la dureté et du module d'Young observées ici peuvent alors être interprétées comme une conséquence de cette densification.

IV.1.c Réflectométrie

La réflectométrie peut nous renseigner sur l'évolution de la couche mince en cours de dépôt : comme expliqué dans la partie III.2.a, cette technique donne accès *in situ* à l'épaisseur et aux constantes optiques d'une couche mince.

La réflectométrie étant une technique de caractérisation *in situ*, elle donne naturellement accès à la cinétique du dépôt. Il faut cependant ajouter que la vitesse de dépôt n'est pas directement

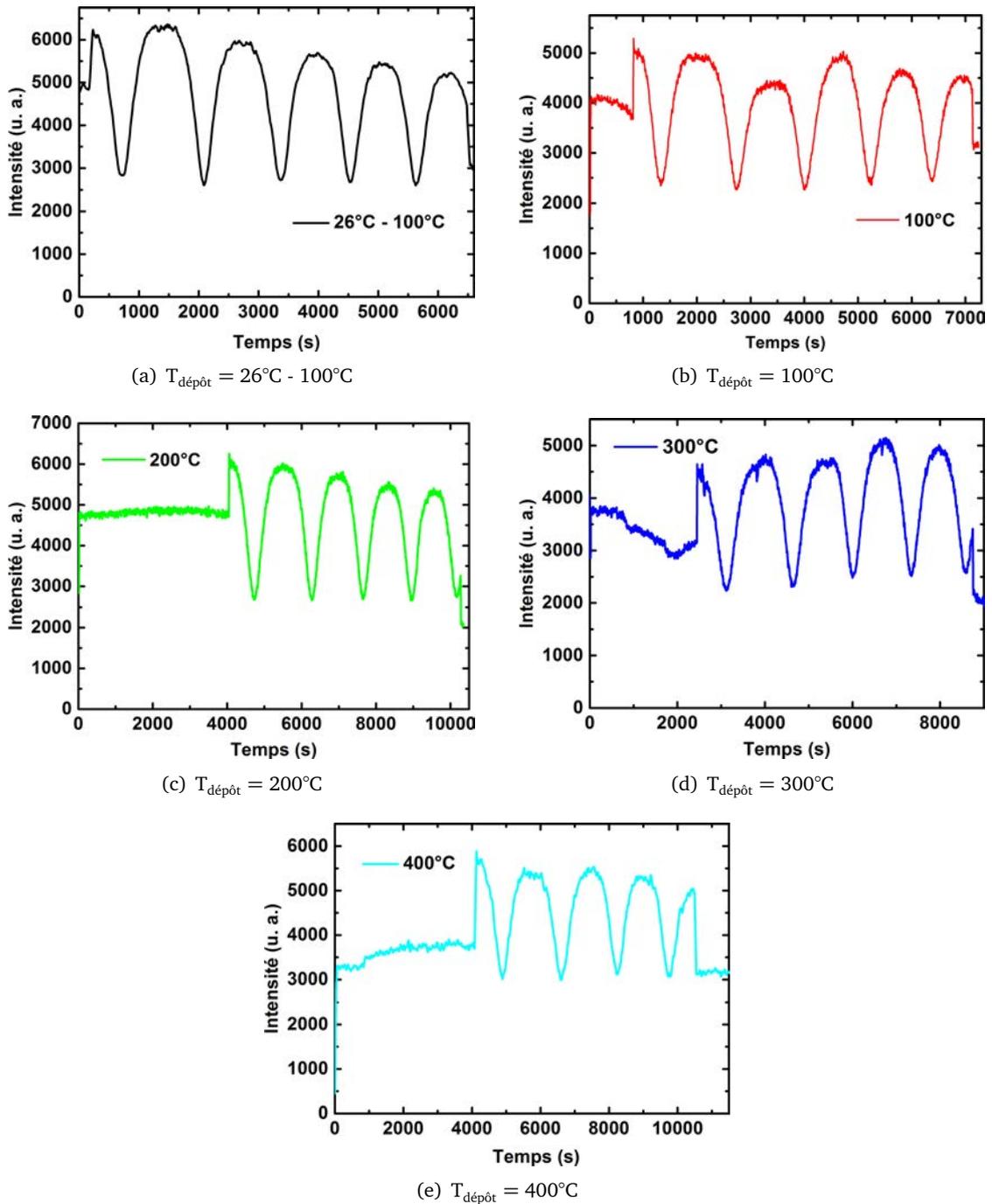


FIGURE IV.4 – Courbes de réflectométrie à $\lambda = 455 \text{ nm}$ pour les échantillons réalisés à (a) RT, (b) 100°C , (c) 200°C , (d) 300°C et (e) 400°C .

accessible. En effet, comme exposé dans le chapitre précédent, c'est l'équation (III.31), rappelée

ci-dessous qui décrit la courbe expérimentale.

$$R = \frac{\frac{r_1^{\perp 2} + 2r_1^{\perp} r_2^{\perp} \cos(\varphi_1) + r_2^{\perp 2}}{1 + 2r_1^{\perp} r_2^{\perp} \cos(\varphi_1) + (r_1^{\perp} r_2^{\perp})^2} + \frac{r_1^{\parallel 2} + 2r_1^{\parallel} r_2^{\parallel} \cos(\varphi_1) + r_2^{\parallel 2}}{1 + 2r_1^{\parallel} r_2^{\parallel} \cos(\varphi_1) + (r_1^{\parallel} r_2^{\parallel})^2}}{2}$$

Ainsi, le paramètre sujet à être modifié au cours du temps est φ_1 le déphasage de la lumière dans la couche mince. Or, celui-ci dépend de d_1 l'épaisseur de la couche en cours de croissance et de n_1 son indice de réfraction. Sans information préalable quant à la vitesse de dépôt ou bien à l'homogénéité du matériau, on ne peut pas conclure directement sur la vitesse de dépôt et/ou sur les constantes optiques.

Les courbes de réflectométrie figure IV.4 sont enregistrées pour une longueur d'onde de 455 nm. ⁴

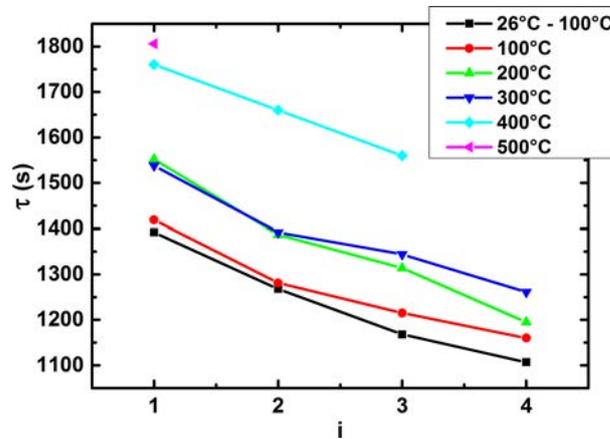


FIGURE IV.5 – Durée des pseudo-périodes mesurées en réflectométrie en fonction de leur ordre d'apparition

Dans un premier temps, une indication à propos de l'évolution du chemin optique parcouru par la lumière dans la couche peut être extraite de la durée de la pseudo-période des oscillations sur la courbe de réflectométrie. Pour les courbes de réflectométrie de la figure IV.4, l'écart entre chaque maximum ou minimum n'est pas constant au cours du temps. La figure IV.5 présente la durée de ces pseudo-périodes en fonction de leur ordre d'apparition au cours du temps. La longueur des pseudo-périodes a été mesurée entre deux minimums successifs. Cela permet une détermination plus précise qu'avec deux maximums car les minimums présentent des changements brusques de sens de variation, tandis que les maximums sont situés sur des plateaux.

Notons d'abord que pour toutes les températures de dépôt testées, les pseudo-périodes ont une durée décroissante au cours du temps. La durée τ d'une oscillation étant régie par φ_1 le chemin optique dans la couche mince (exprimé dans la formule (III.13)) en résolvant l'égalité $2\varphi_1 = m\pi$,

4. La courbe correspondant à 500°C n'est pas reproduite ici car l'échantillon a été déplacé durant le dépôt et le faisceau incident ne l'éclairait plus. Les variations d'intensité notamment visibles sur les courbes après amorçage du plasma sont d'ailleurs dues au même phénomène : sous l'action de la chaleur, certaines parties du porte-échantillon se dilatent ce qui peut causer le déplacement du substrat.

avec m un entier $\in \mathbb{Z}^*$. La durée d'une pseudo-période peut alors s'écrire comme suit :

$$\tau = \frac{\lambda}{4n_1 v \cos(\theta_1)} \quad (\text{IV.2})$$

avec v la vitesse de dépôt. Ainsi, τ est inversement proportionnel à la vitesse de dépôt et à l'indice de réfraction du matériau [Per08].

Dans tous les cas, la pseudo-période est décroissante au cours du temps. Cela signifie que n_1 et/ou v ont été modifiés au cours du dépôt. Cela permet d'émettre l'hypothèse que le dépôt n'est pas homogène selon l'axe perpendiculaire à la surface.

IV.1.d Analyses FT-IR : extraction des couples (n,e) via ASUVIR

Les spectres FT-IR (figure IV6) ont tous une ligne de base interférentielle caractéristique d'un film non-homogène (cf. chapitre III III.3.c.ii). En effet, toutes les lignes de base ont leur maximum inférieur à zéro.

Après élimination de la ligne de base interférentielle avec ASUVIR, nous avons normalisé les spectres d'absorbance par rapport à leur épaisseur (figure IV7). Cela permet de relier l'intensité des bandes d'absorption dans la région *fingerprint* à la densité du matériau déposé. L'augmentation de la température de dépôt mène à des intensités d'absorption de plus en plus importantes. La densité du matériau augmente avec $T_{\text{dépôt}}$, ce qui est cohérent avec la hausse de la dureté et du module d'Young ainsi qu'avec la diminution de l'épaisseur.

Dans la partie III.3.a.i, nous avons mis en évidence qu'un spectre seul permet de déterminer deux couples (n,e) potentiels correspondant à une ligne de base interférentielle. Choisir l'un ou l'autre des couples solutions repose sur la comparaison de valeur de n ou de e par rapport à une mesure obtenue via une autre technique. Par exemple, on peut accéder à l'épaisseur grâce à une photo MEB de la tranche d'un échantillon. Cependant, les différences d'épaisseurs entre deux couples solutions sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que l'on s'approche que la valeur $\sqrt{n_{\text{Si}}} \approx 1,85$. Dans le cas des couches minces de la présente série d'échantillons, choisir l'un ou l'autre des couples solutions n'est pas possible en se référant seulement aux épaisseurs mesurées par MEB (figure IV8).

On peut cependant s'appuyer sur les résultats précédents, pointant notamment la densification des films avec l'augmentation de la température. Or, si pour les deux séries de couples (n,e), la variation d'épaisseur en fonction de $T_{\text{dépôt}}$ suit la même tendance que pour les épaisseurs mesurées, on voit que la variation de l'indice de réfraction est croissante dans un cas et décroissante dans l'autre. On écarte alors la série de couples (n,e) menant à une décroissance de l'indice de réfraction avec l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$ car cela n'est pas compatible avec la densification des films minces.

IV.1.d.i Déconvolution

Après l'extraction de la ligne de base interférentielle, on peut procéder à la déconvolution des liaisons. La zone comprise entre 500 et 1300 cm^{-1} – la zone *fingerprint* – comprend l'essentiel des signatures des liaisons contenant du silicium. Du fait de la nature amorphe du matériau, les bandes

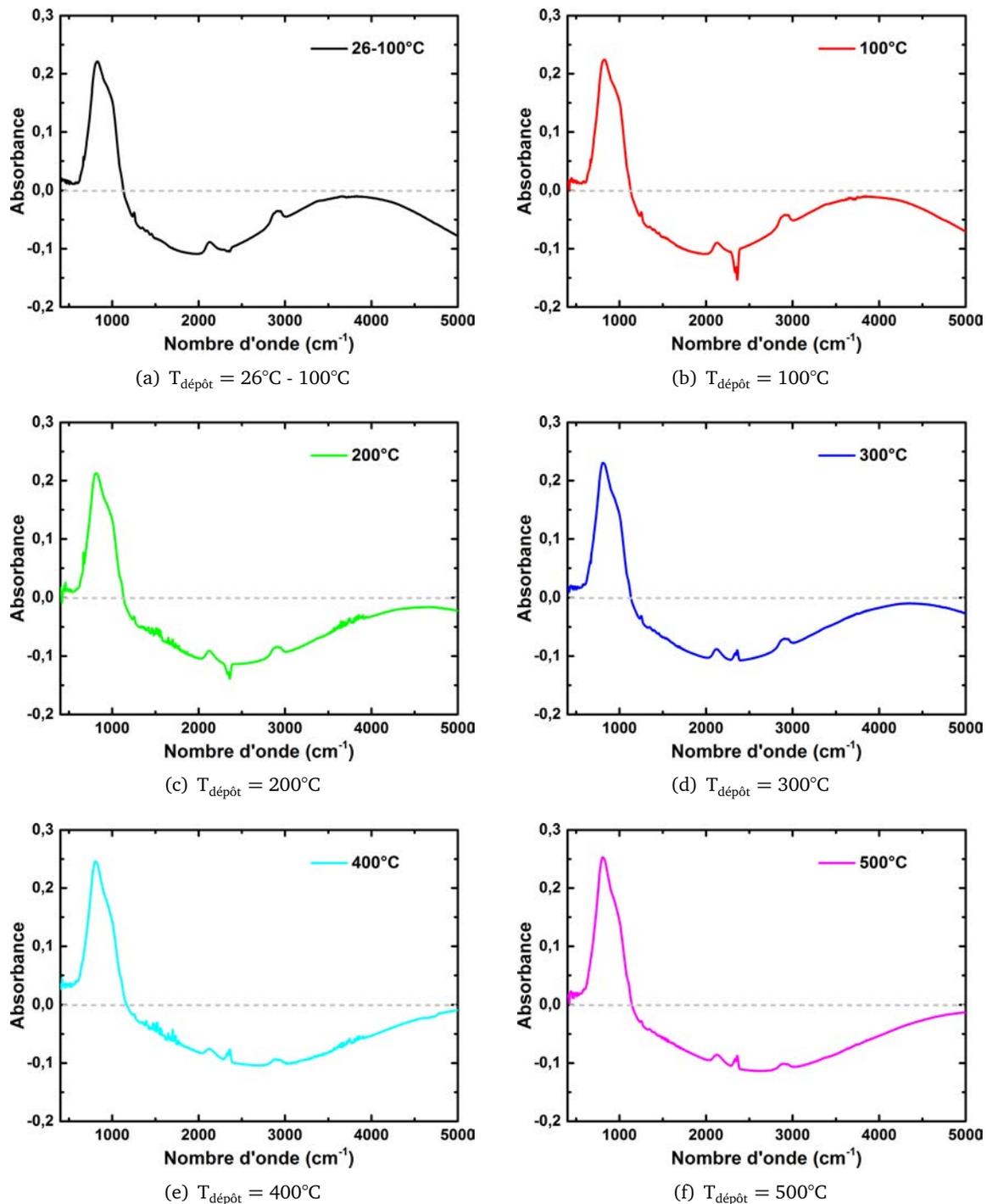


FIGURE IV.6 – Spectres FT-IR bruts pour les échantillons déposés dans les conditions du tableau IV.1 (a) HMDSN RT, (b) HMDSN 100, (c) HMDSN 200, (d) HMDSN 300, (e) HMDSN 400 et (f) HMDSN 500.

d'absorptions sont larges et se recouvrent. Les bandes d'absorption à l'origine de la forme de la zone *fingerpint* ne sont pas identifiables de manière immédiate. Nous avons utilisé des gaussiennes afin

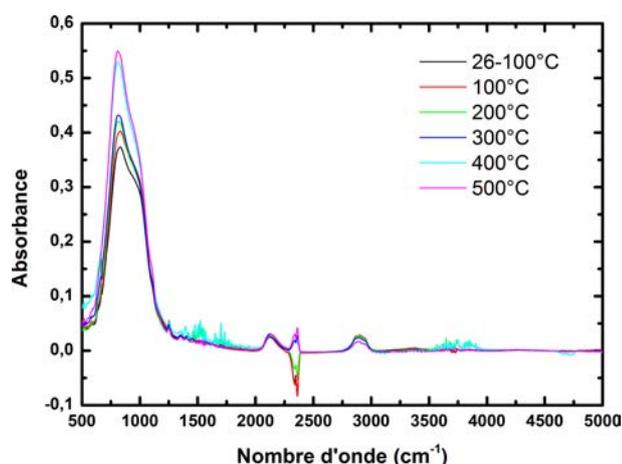


FIGURE IV.7 – Spectres FT-IR corrigés puis normalisés à l'épaisseur

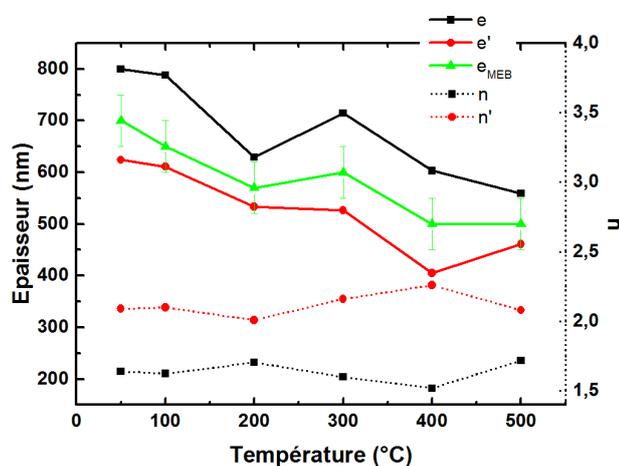


FIGURE IV.8 – Comparaison des 2 jeux de résultats possibles déterminés par ASUVIR pour les couples (n,e) par rapport aux épaisseurs mesurées par MEB.

de simuler les liaisons présentes. Nous avons pris le parti d'utiliser le moins de gaussiennes possible. La figure IV.9 montre un exemple typique de déconvolution à partir de l'échantillon déposé à 400°C.

Position (cm ⁻¹)	Type de liaison	Références
690	Si-C	[Vet04] [Vas06]
820	Élongation de Si-C	[DM05] [Pet13a]
920	Élongation asymétrique de Si-N	[Vas06] [Pet13a] [Haa15b]
1006	Balancement Si-CH ₂ -Si	[Vet04] [Kaf09b] [Wro11] [Haa15b]
1107	Élongation asymétrique de Si-O dans Si-O-Si	[Yan06] [Sun00]
1155	Déformation de NH _x dans Si-NH-Si	[Kaf09b] [Wro11] [Pet13a]

TABLE IV.2 – Positions des liaisons utilisées pour la déconvolution des spectres FT-IR dans la zone *fingerprint*.

Pour cette série d'échantillons, 6 gaussiennes sont nécessaires pour obtenir une déconvolution

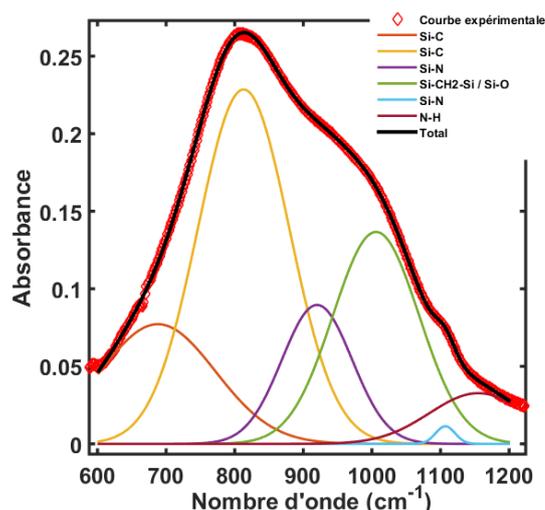


FIGURE IV.9 – Exemple de déconvolution de la zone *fingerpint* entre 600 et 1200 cm^{-1} pour l'échantillon $T_{\text{dépôt}} = 400^\circ\text{C}$

satisfaisante. Les positions des gaussiennes utilisées et les liaisons assignées sont décrites dans le tableau IV.2. L'intensité d'une liaison est proportionnelle à l'aire sous la courbe de sa gaussienne.

La figure IV.10 expose l'évolution de l'aire de chaque liaison en fonction de la température de dépôt. Les liaisons Si-C et la liaison Si-N située à 920 cm^{-1} sont marquées par l'augmentation de leur densité avec l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$. Les autres liaisons (Si-N à 1107 cm^{-1} , Si-CH₂-Si/Si-O et N-H) ne semblent pas affectées de manière significative par l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$.

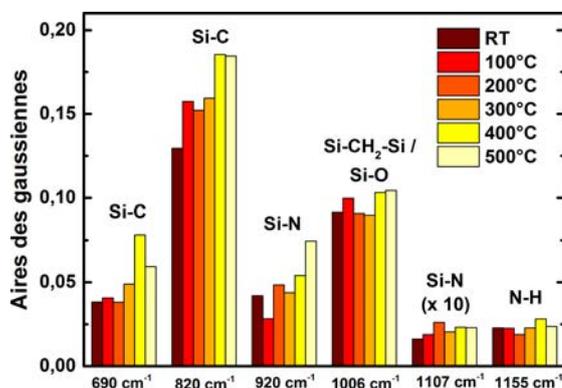


FIGURE IV.10 – Résultats de la déconvolution des liaisons dans la zone *fingerpint* pour différentes températures.

On note une diminution de l'intensité des liaisons C-H entre 2700 et 3000 cm^{-1} (figure IV.11). La déconvolution de cette zone demande 4 gaussiennes pour les échantillons HMDSN RT et HMDSN 100, 3 pour HMDSN 200 et 300, et seulement 2 pour HMDSN 400 et 500. C'est à rapprocher de l'activation thermique du dépôt révélant le rôle prépondérant de la désorption. Ces liaisons C-H sont parmi les plus sensibles à l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$.

L'intensité de la bande d'absorption liée à $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ située à 1253 cm^{-1} est un bon indicateur

du caractère polymère ou non du matériau. Nous avons isolé cette liaison du reste du *fingerprint* et calculé l'aire sous la courbe entre 1230 et 1280 cm^{-1} figure IV.12. On observe une nette diminution de l'intensité de cette liaison avec l'augmentation de la température de dépôt. Encore une fois, on explique cela par les phénomènes de désorption en surface activés par l'augmentation de la température de dépôt.

La diminution simultanée des densités des liaisons Si-CH₃ et C-H correspond à la tendance du matériau à perdre son caractère organique avec l'augmentation de la température de dépôt.

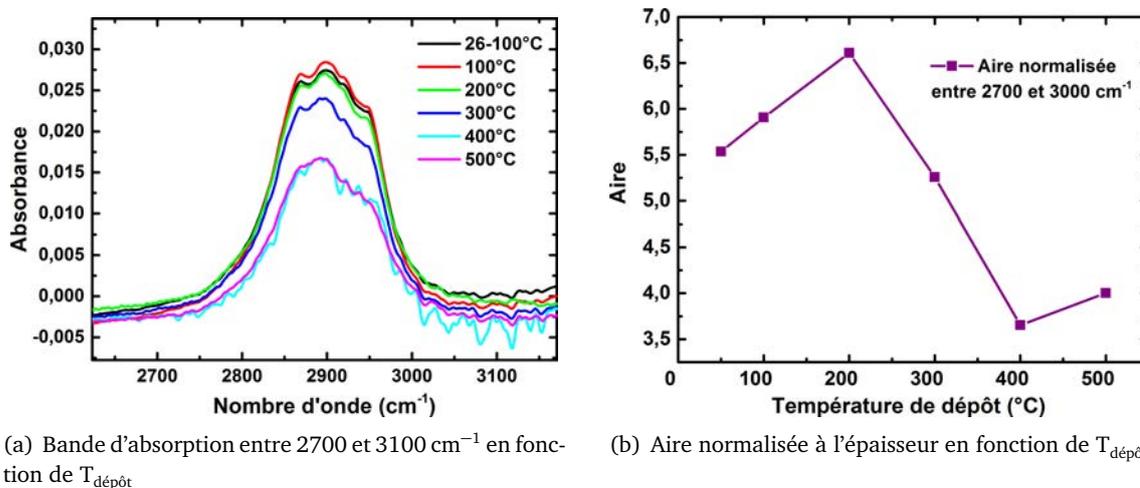


FIGURE IV.11 – Évolution de la densité des liaisons C-H comprises entre 2700 et 3000 cm^{-1} en fonction de $T_{\text{dépôt}}$.

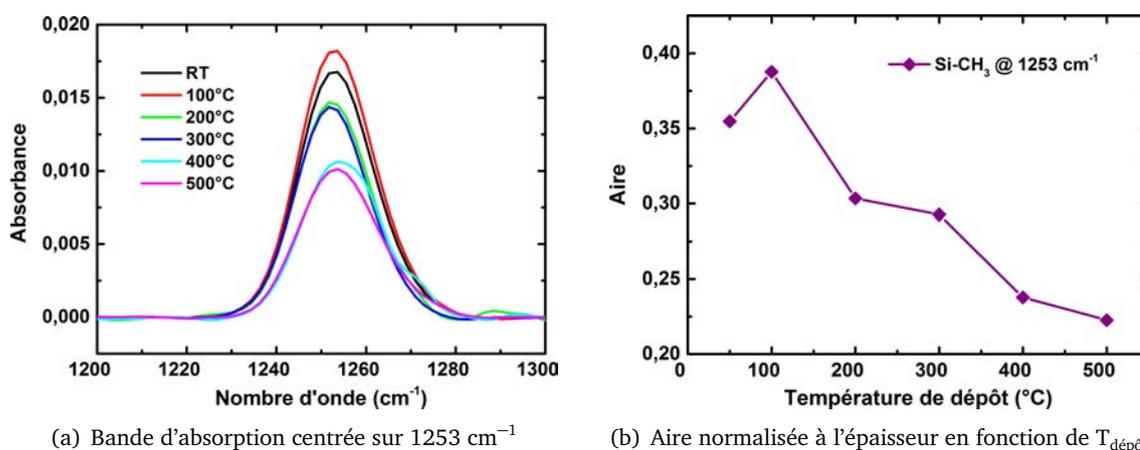


FIGURE IV.12 – Évolution de la densité de liaison Si-(CH₃)_x centrée sur 1253 cm^{-1} en fonction de $T_{\text{dépôt}}$.

IV.2 Influence du flux de HMDSN

En excitation plasma ECR, nous avons réalisé 4 films minces de SiCN avec des flux de HMDSN différents, la pression n'est pas régulée et toutes les autres conditions demeurent inchangées. Les conditions plasma sont résumées dans le tableau IV.3 ci-après. La température de dépôt retenue est de 300°C car elle permet un bon compromis entre les contraintes technologiques du porte-échantillon et l'obtention de films présentant un caractère céramique.

ID	F_{HMDSN}	F_{Ar}	Pression	Puissance	$t_{\text{dépôt}}$	$T_{\text{dépôt}}$
HMDSN 0,1	0,1 g/h	10 sccm	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar	800 W	1 h	300°C
HMDSN 0,5	0,5 g/h		$2,4 \cdot 10^{-3}$ mbar			
HMDSN 1,0	1,0 g/h		$2,3 \cdot 10^{-3}$ mbar			
HMDSN 2,0	2,0 g/h		$2,8 \cdot 10^{-3}$ mbar			

TABLE IV.3 – Résumé des conditions plasma utilisées pour la série de films "Flux de HMDSN".

IV.2.a Structure et morphologie

IV.2.a.i Observations MEB

La figure IV.13 montre les images MEB des tranches des échantillons HMDSN 0,5, HMDSN 1,0 et HMDSN 2,0.

Je ne présente pas ici la tranche du dépôt HMDSN 0,1 car il est difficile de distinguer la différence entre le matériau déposé et les effets de charges. On estime toutefois son épaisseur aux alentours de 100 nm.

ID	Épaisseur
HMDSN 0,1	100 nm
HMDSN 0,5	350 nm
HMDSN 1,0	750 nm
HMDSN 2,0	1750 nm

TABLE IV.4 – Épaisseurs mesurées par MEB des échantillons réalisés à différents débits de HMDSN.

Une certaine structure colonnaire semble apparaître dans la tranche des échantillons de la série HMDSN, même si l'observation est rendue difficile par la nature isolante du matériau. Cette formation colonnaire peut indiquer une anisotropie dans la couche suivant la direction perpendiculaire à la surface. Une structure colonnaire naît d'une faible mobilité des espèces à l'origine du dépôt en surface. Cela mène à des films minces plus ou moins poreux et entraîne la baisse de l'indice de réfraction du matériau suivant la densité des colonnes [Dir77] [Mac86].

Le tableau IV.4 récapitule les épaisseurs mesurées par MEB pour les 4 conditions de la série. Comme attendu, la hausse du débit de HMDSN conduit à l'augmentation de l'épaisseur du film et donc de sa vitesse de dépôt (figure IV.14).

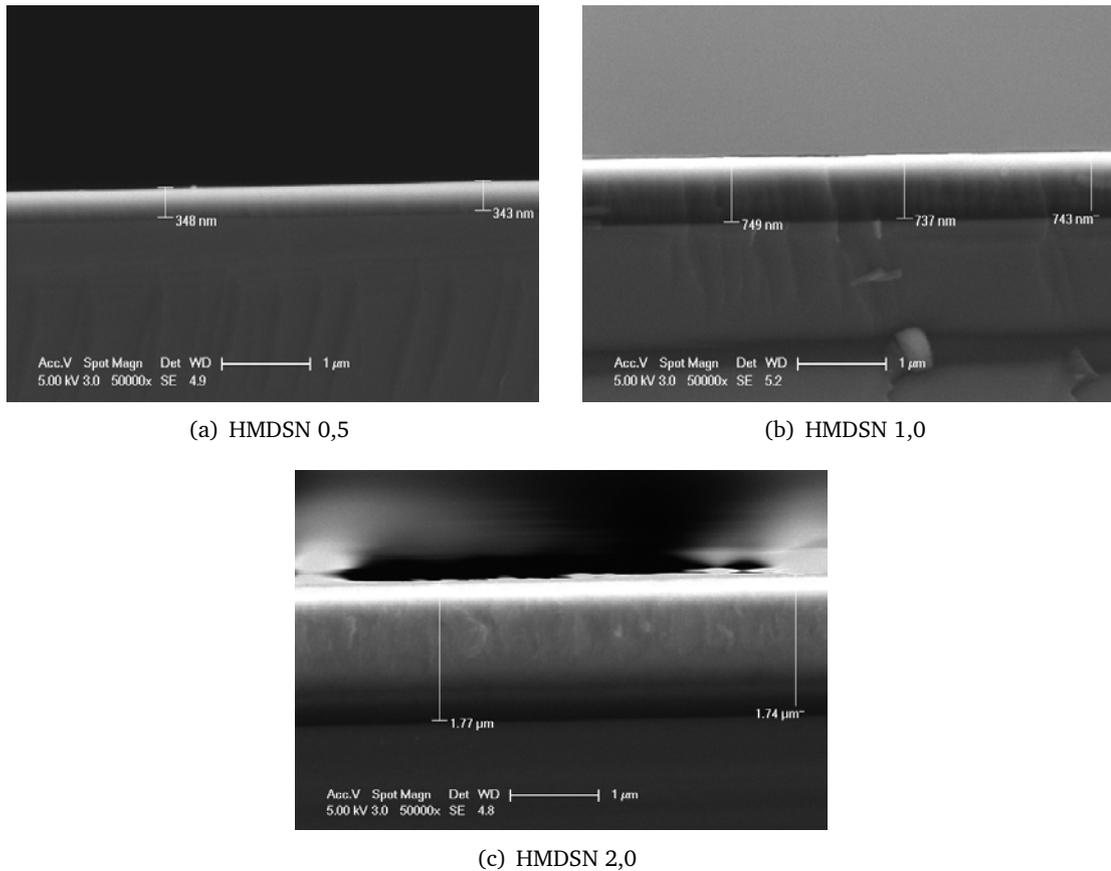


FIGURE IV.13 – Images MEB de la tranche des échantillons réalisés à différents débits de HMDSN : (a) 0,5 g/h, (b) 1,0 g/h et (c) 2,0 g/h.

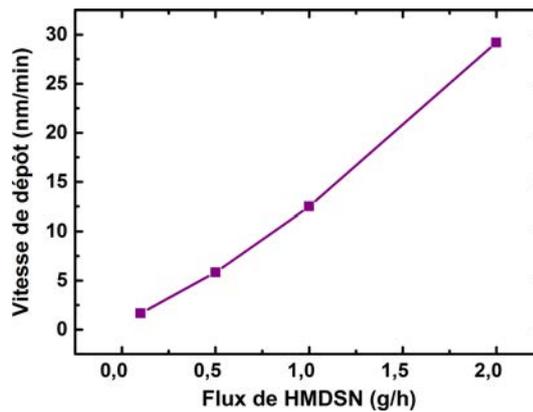


FIGURE IV.14 – Vitesse de dépôt en fonction du flux de HMDSN.

IV.2.a.ii Courbes de réflectométrie

La réflectométrie peut apporter des informations quant à la structure des dépôts réalisés, notamment à propos de l'homogénéité des films minces. Les courbes de réflectométrie de la figure IV.15 ont été enregistrées à $\lambda = 455\text{nm}$.

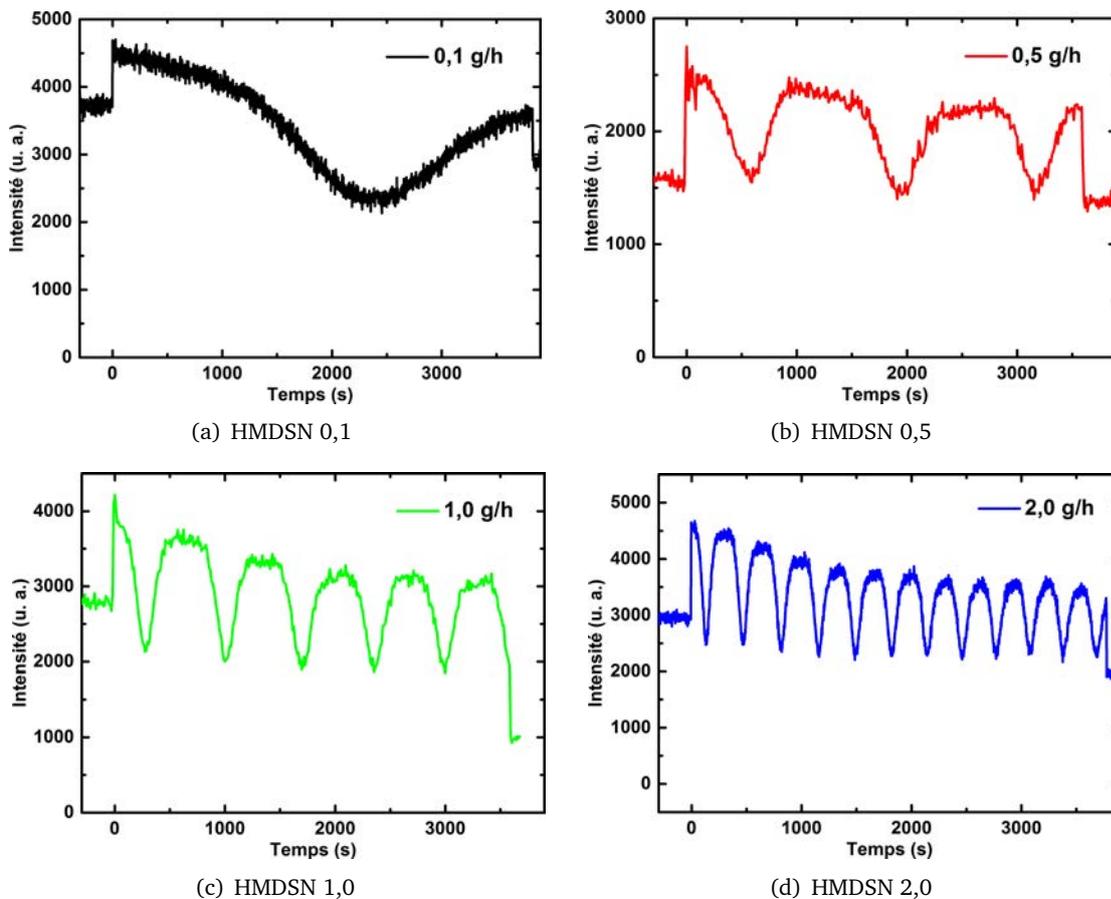


FIGURE IV.15 – Courbes de réflectométrie correspondant aux échantillons de la série flux de HMDSN.

Notons d'abord que pour tous les flux de HMDSN testés, les pseudo-périodes ont une durée décroissante au cours du temps (figure IV.16). De plus, la décroissance de τ est plus marquée dans les conditions à faible débit de HMDSN, donc à vitesse de dépôt plus faible d'après les mesures des épaisseurs du tableau IV.4. Une telle décroissance de τ au fur et à mesure du dépôt est également observable lorsqu'on augmente la température de dépôt. Toutefois, lorsque la température augmente, la pente de cette décroissance reste inchangée contrairement au cas présent. Ce phénomène ne peut donc pas être attribué à l'activation thermique du dépôt.

L'hypothèse d'une croissance colonnaire semble être compatible avec une telle évolution de τ . En effet, pour les matériaux cristallins comme pour les matériaux amorphes, une croissance colonnaire vient d'une mobilité réduite des espèces en surface. Lors d'une croissance rapide, les espèces ne peuvent se relaxer que localement, des effets d'ombrages interviennent alors et entraînent l'apparition d'une structure colonnaire. Lorsque la vitesse de dépôt ainsi que le flux d'espèces sont faibles, les espèces en surface ont plus le temps de relaxer et de former une structure colonnaire plus compacte.

Une structure colonnaire entraîne une anisotropie selon l'axe des colonnes : celles-ci grandissent par effet d'ombrage, elles s'élargissent au fur et à mesure du dépôt. Cela peut être à l'origine de la décroissance de τ , le dépôt étant de plus en plus dense au cours du temps, comme on va l'expliquer

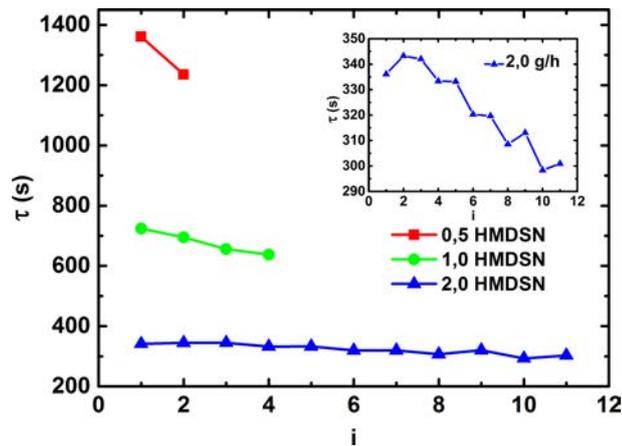


FIGURE IV.16 – Durée des pseudo-périodes pour les dépôts de la série flux de HMDSN.

plus loin.

IV.2.b Propriétés optiques

L'indice de réfraction des films est évalué de manière routinière dans l'IR grâce au logiciel ASUVIR. Les spectres bruts des échantillons de la série (figure IV.17) reflètent clairement l'augmentation de l'épaisseur des dépôts avec l'augmentation du débit de HMDSN à travers la période de la ligne de base interférentielle.

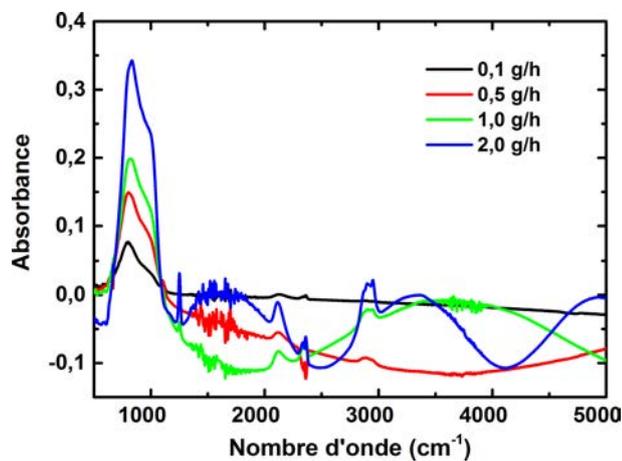


FIGURE IV.17 – Spectres FT-IR bruts pour les échantillons de la série flux de HMDSN.

Après extraction de la ligne de base, les spectres sont normalisés à l'épaisseur des échantillons. Les spectres normalisés (figure IV.18) montrent des densités de liaisons accrues dans la zone *fingerprint*, en accord avec l'hypothèse de films plus denses formés à faible débit de précurseur.

Les épaisseurs mesurées par MEB étant suffisantes, le choix entre les 2 possibilités des couples (n,e) lors de l'extraction des paramètres des films minces via ASUVIR n'a pas été sujet à ambiguïté. L'augmentation de l'épaisseur en fonction du débit de HMDSN est accompagnée d'une diminution

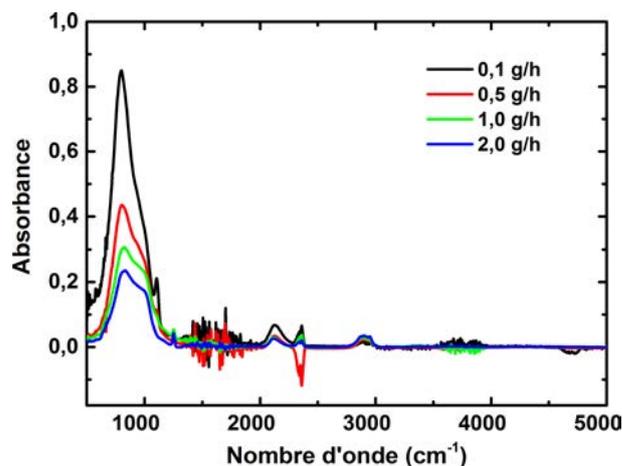


FIGURE IV.18 – Spectres corrigés puis normalisés par rapport à l'épaisseur mesurée par MEB.

de l'indice de réfraction dans l'IR (figure IV.19).

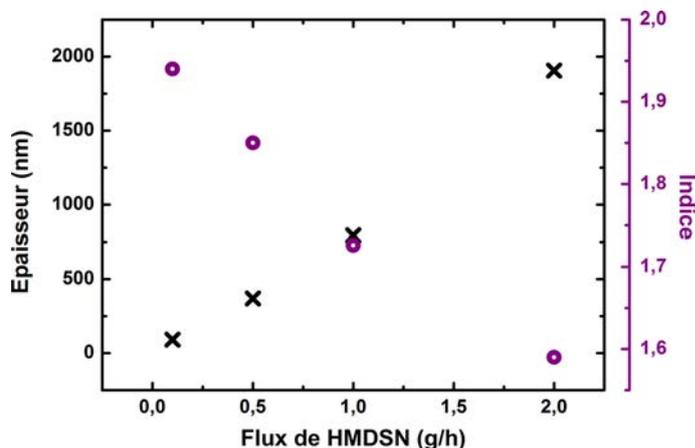


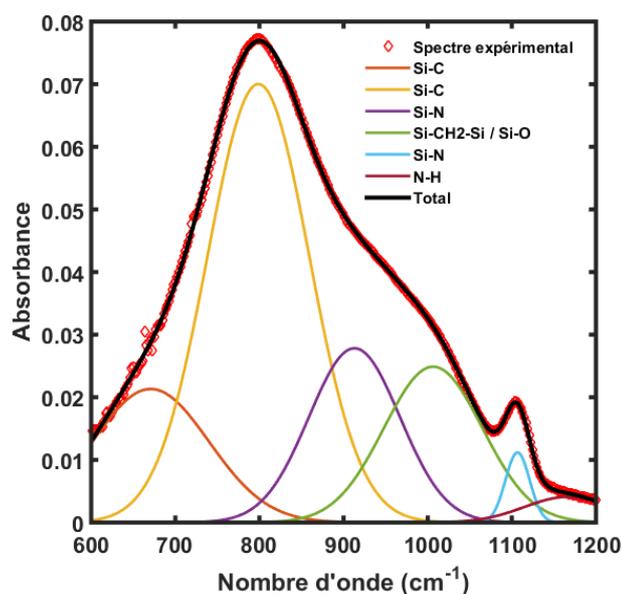
FIGURE IV.19 – Résultats de ASUVIR pour l'épaisseur et l'indice des films de la série "Flux de HMDSN".

La compacité de la structure colonnaire p agit notablement sur l'indice de réfraction du matériau [Mac86]. On définit p comme le rapport du volume de solide (= les colonnes) sur le volume total du film (= les colonnes + le vide). Plus $p < 1$, plus l'indice de réfraction est faible. Ainsi, plus le débit de précurseur est faible, plus p augmente grâce à une mobilité accrue des atomes, et les dépôts à faible débit voient leur indice de réfraction augmenter, ce que l'on constate figure IV.19.

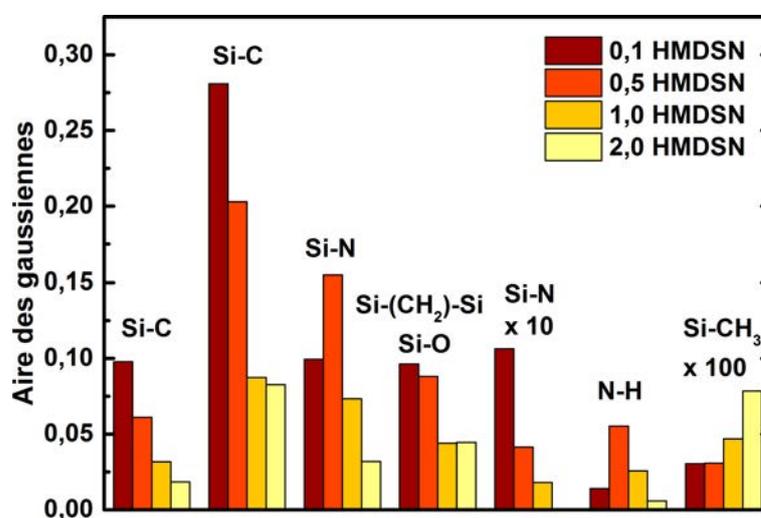
IV.2.c Liaisons chimiques et composition

La déconvolution en gaussiennes dans la zone *fingerpint* est effectuée à partir des spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur. De la même manière que dans la partie précédente, on utilise le nombre minimum de gaussiennes. La figure IV.20 présente un exemple de déconvolution : les mêmes liaisons que dans la partie précédente sont utilisées (voir tableau IV.2).

L'évolution des densités de liaison dans la zone *fingerpint* (figure IV.21) révèle que les liaisons

FIGURE IV.20 – Exemple de déconvolution dans la zone *fingerpint* (échantillon HMDSN 0,1)

Si-C, Si-N et Si-CH₂-Si / Si-O voient leurs densités chuter avec l'augmentation de F_{HMDSN} . À l'inverse, la liaison Si-CH₃ augmente à mesure que F_{HMDSN} augmente.

FIGURE IV.21 – Aire des gaussiennes utilisées pour la déconvolution du *fingerpint*.

En dehors de la zone *fingerpint*, les liaisons Si-H entre 2000 et 2300 cm^{-1} sont marquées par une forte diminution de leur densité. Les liaisons C-H entre 2700 et 3000 cm^{-1} ont au contraire une densité en hausse lorsque F_{HMDSN} augmente.

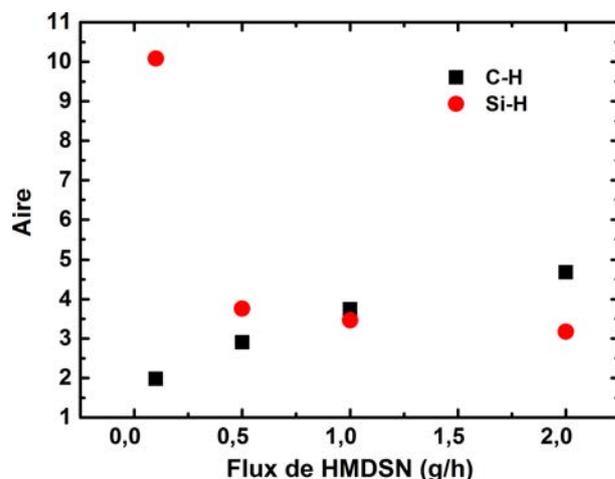


FIGURE IV.22 – Aire sous la courbe normalisée pour les liaisons C-H entre 2700 et 3000 cm^{-1} et Si-H entre 2000 et 2300 cm^{-1} en fonction du flux de HMDSN.

Les tendances des densités de liaisons sont cohérentes avec une baisse de la densité du dépôt en fonction de l'augmentation de F_{HMDSN} . On note en effet des comportements similaires au cas de l'augmentation de la température de dépôt. Les liaisons Si-C et Si-N voient leurs densités chuter en même temps que l'indice de réfraction du matériau, tandis que les liaisons Si-CH₃ et C-H suivent la tendance inverse. La décomposition du précurseur semble moins efficace quand on augmente le flux de précurseur.

Les liaisons Si-CH₃ et C-H sont de bons indicateurs de la densité du film mince déposé. Les réduire au maximum dans un procédé de dépôt à base d'organosilicié peut être une voie convenable pour augmenter la densité et l'indice de réfraction du matériau.

IV.3 Influence de la puissance

IV.3.a Protocole

L'influence de la puissance micro-onde appliquée sur les antennes ECR a été étudiée exclusivement grâce à la réflectométrie. Les mélanges utilisés contiennent les gaz Ar, N₂ et TMS. Cela nous a permis de tester plusieurs conditions de dépôt sur le même échantillon. Nous avons maintenu constant le débit de TMS à 10 sccm, et le débit total de Ar + N₂ à 20 sccm. Ainsi, nous avons testé 3 mélanges gazeux avec différents débit de N₂ (voir tableau IV.5). Les mesures ont d'abord été réalisées sans chauffage additionnel, puis une deuxième série de mesures a été réalisée en réglant la température à 300°C.

F_{TMS}	F_{Ar}	F_{N_2}
10 sccm	20 sccm	0 sccm
	16 sccm	4 sccm
	12 sccm	8 sccm

TABLE IV.5 – Débits des 3 mélanges gazeux étudiés.

Avec 3 mélanges gazeux et 2 températures de dépôt, nous avons testé 6 conditions de dépôt. Pour chacune de ces 6 conditions, un échantillon a été placé sur le porte-échantillon et a subi un balayage de la puissance micro-onde injectée depuis 200 W jusqu'à 800 W par paliers de 100 W. Durant toute la durée du balayage en puissance, le dépôt formé sur le substrat est suivi par réflectométrie : la condition de puissance est modifiée lorsqu'on atteint un maximum sur la courbe de réflectométrie. Pour les dépôts sans chauffage additionnel, le changement se fait à chaque maximum atteint, tandis que pour les dépôts à 300°C, le changement de puissance se fait tous les 2 maximums.

IV.3.b Résultats

La figure IV.23 concentre les résultats recueillis lors de cette étude. Le paramètre étudié et la variation de τ , la pseudo-période des oscillations enregistrée sur les courbes de réflectométrie, en fonction de la puissance micro-onde appliquée. Rappelons que τ est inversement proportionnel à la valeur $n_1 \times e_1$.

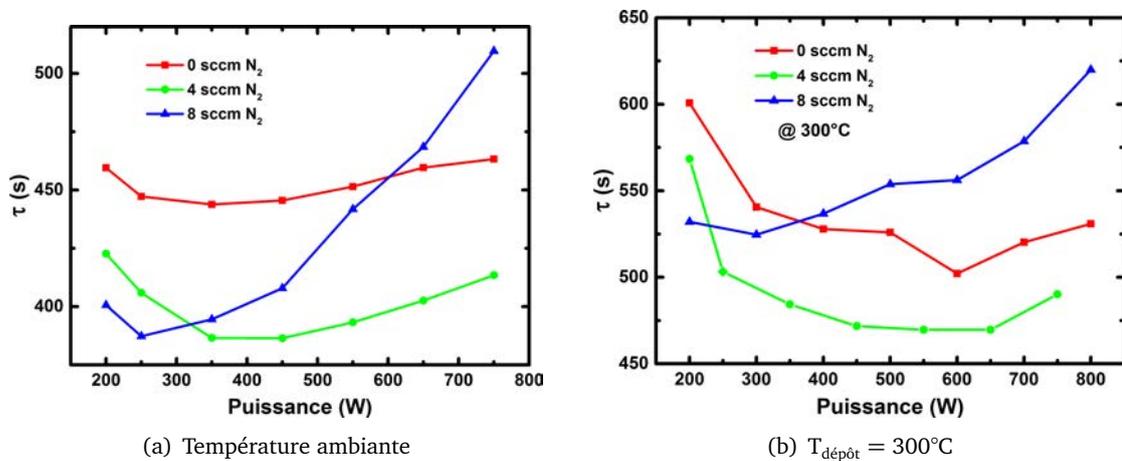


FIGURE IV.23 – Durée d'une pseudo-période pour un dépôt (a) à température ambiante et (b) à 300°C en fonction de la puissance micro-onde.

Quelques soient les conditions de dépôt, l'évolution de τ en fonction de $P_{\mu\text{-onde}}$ décrit une forme de cuvette, ce qui pointe vers l'existence d'une compétition entre 2 phénomènes physiques. Comme attendu, l'augmentation de la température de dépôt mène à un décalage vers des durées τ des pseudo-périodes plus longues. Cet effet a déjà été constaté sur les courbes de réflectométrie de la série en fonction de la température. TMS présente donc un comportement similaire à HMDSN face

aux variations de $T_{\text{dépôt}}$. De plus, l'augmentation de $T_{\text{dépôt}}$ déplace les minimums des courbes de la figure IV.23 vers les hautes puissances micro-onde.

Les variations de τ en fonction du débit de N_2 sont plus complexes. Globalement, τ diminue pour les forts débits de N_2 . Et surtout, les forts débit de N_2 entraînent une plus grande sensibilité aux effets de l'augmentation de la puissance micro-onde.

Cependant, d'après les résultats précédents en réflectométrie, la pseudo-période des oscillations d'une courbe de réflectométrie diminue au fur et à mesure du dépôt quelque soient les conditions de dépôt. Comme le balayage en fonction de $P_{\mu\text{-onde}}$ se fait de 200 W à 800 W, la diminution de τ au cours du temps va à l'encontre de l'augmentation observée. Pour prendre en compte cet effet, nous avons répété l'expérience dans les conditions $F_{\text{N}_2} = 8 \text{ sccm}$ et $T_{\text{dépôt}} = 300^\circ\text{C}$ en balayant la plage de puissance dans le sens contraire de 800 W à 200 W. Comme prévu, le balayage de 800 W à 200 W a pour effet d'accentuer la hausse de τ quand $P_{\mu\text{-onde}}$ augmente (figure IV.24).

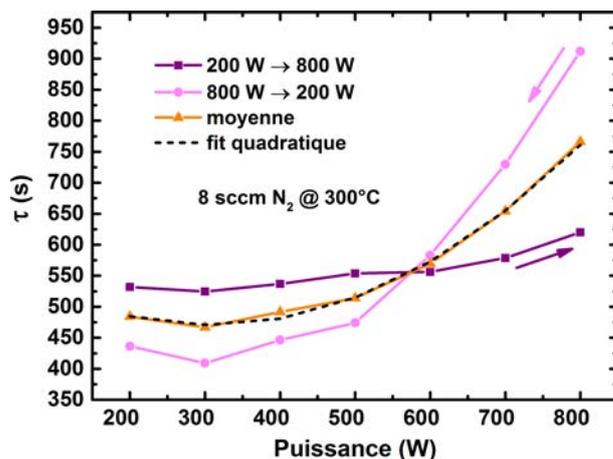


FIGURE IV.24 – Durées des pseudo-périodes en fonction de la puissance micro-onde.

Pour estimer l'effet réel de $P_{\mu\text{-onde}}$ sur τ , nous avons considéré la moyenne des 2 courbes obtenues avec les deux sens de variation pour le balayage de $P_{\mu\text{-onde}}$. Contrairement aux autres courbes, un fit quadratique est applicable sur cette moyenne avec un résultat satisfaisant.

Lorsque $P_{\mu\text{-onde}}$ augmente, la dissociation du précurseur, ici TMS, est plus efficace. Or, si la dissociation de la molécule de TMS est réalisée de manière plus efficace, alors le dépôt résultant sera plus dense. En effet, le dépôt contiendra moins d'espèces de type organique (comme des liaisons C-H et Si-CH₃) d'une part, et bénéficiera d'une croissance colonnaire avec un paramètre p plus important grâce à une mobilité accrue des espèces en surface. Ainsi, l'indice de réfraction du matériau déposé augmente quand $P_{\mu\text{-onde}}$ augmente. Des dépôts plus denses signifient toutefois des vitesses de dépôt plus faibles, comme vu au début de ce chapitre. Ainsi, la forme des courbes des figures IV.23 et IV.24 s'explique par des sens de variation contraires pour n et v face à l'augmentation de $P_{\mu\text{-onde}}$.

IV.4 Vieillessement

Afin d'évaluer la stabilité dans le temps des films minces, nous avons suivi leur évolution grâce à la spectroscopie FT-IR. En effet, la formation de liaisons Si-O est chose commune pour les films minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$. Or, la spectroscopie FT-IR bénéficie d'une bonne sensibilité pour la détection des liaisons Si-O. Les échantillons sont exposés à l'air ambiant sans traitement particulier.

Pour la plupart des échantillons, le suivi a été réalisé sur une période de 24 heures à raison d'un spectre FT-IR par heure. On peut déjà observer plusieurs types de comportements face à l'oxydation sur une telle durée. Trois groupes se détachent :

- Certains échantillons ne présentent aucun changement sur leurs spectres FT-IR qui sont superposables (en excluant les variations atmosphériques de H_2O et CO_2).
- D'autres échantillons ne subissent qu'une oxydation légère, probablement superficielle. On note l'apparition de liaisons Si-O, mais pas de changement majeur sur le reste du spectre.
- Enfin, quelques échantillons subissent une oxydation en volume où des liaisons Si-N disparaissent au profit de la formation de liaisons Si-O. Sur ces échantillons, le changement est très rapide et déjà notable après 1 heure d'exposition à l'air.

IV.4.a Aucune oxydation

Le premier groupe est essentiellement constitué d'échantillons déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Comme l'exemple de la figure IV.25, ces échantillons ne présentent pas de modification de leur spectre FT-IR après plusieurs heures d'exposition à l'air. Nous utilisons ces échantillons et ces spectres comme points de comparaison pour les échantillons déposés par plasma ECR, ce cas ne sera donc pas développé plus avant.

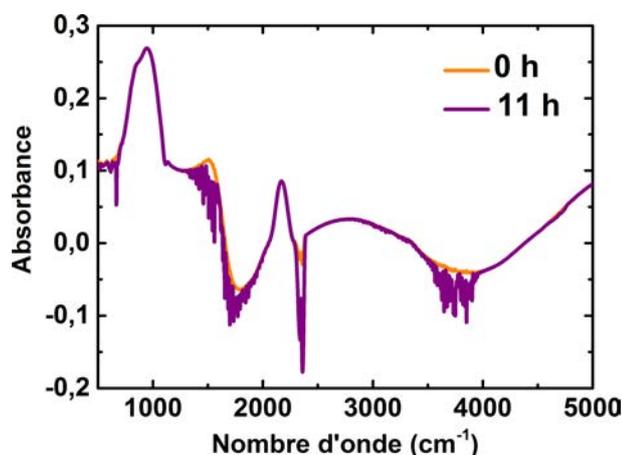


FIGURE IV.25 – Spectres FT-IR pour un échantillon déposé par pulvérisation cathodique magnétron (cible SiC, $P_{\text{RF}} = 200 \text{ W}$, $F_{\text{Ar}} = 12 \text{ sccm}$, $F_{\text{N}_2} = 8 \text{ sccm}$) immédiatement après la sortie du réacteur (orange) et 11 heures plus tard (violet).

IV.4.b Oxydation superficielle

La plupart des dépôts réalisés par plasma ECR subissent une légère oxydation après exposition à l'air. Le processus est lent et les liaisons chimiques des films minces ne sont pas fortement modifiées après quelques heures. Les modifications exercées sur les films minces se concentrent sur les liaisons N-H aux alentours de 3300 cm^{-1} dont l'intensité diminue et les liaisons Si-O vers 1050 cm^{-1} dont l'intensité augmente. Les liaisons dans la zone *fingerprint* Si-C ou Si-N peuvent également subir une diminution d'intensité minime.

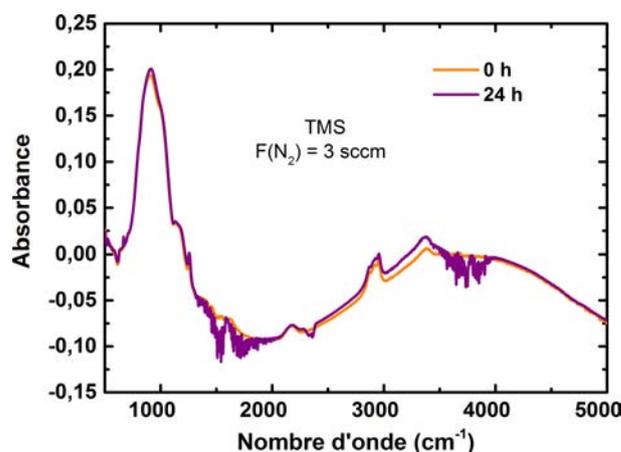


FIGURE IV.26 – Spectres FT-IR pour un échantillon déposé par plasma ECR (précurseur TMS, $P_{\mu\text{-onde}} = 800\text{ W}$, $F_{\text{Ar}} = 17\text{ sccm}$, $F_{\text{N}_2} = 3\text{ sccm}$) immédiatement après la sortie du réacteur (orange) et 24 heures plus tard (violet)

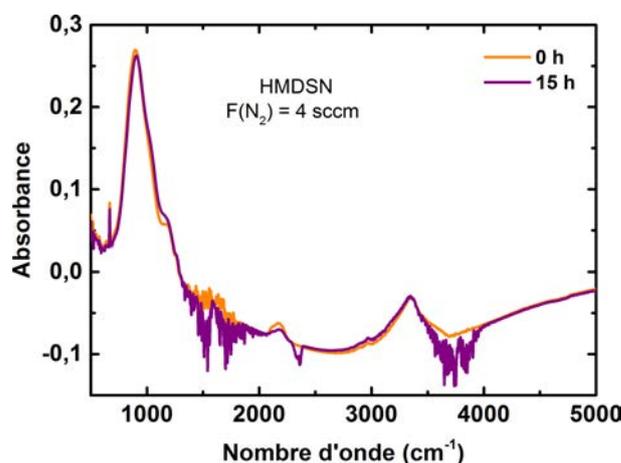


FIGURE IV.27 – Spectres FT-IR pour un échantillon déposé par plasma ECR (précurseur HMDSN, $P_{\mu\text{-onde}} = 800\text{ W}$, $F_{\text{Ar}} = 16\text{ sccm}$, $F_{\text{N}_2} = 4\text{ sccm}$) immédiatement après la sortie du réacteur (orange) et 15 heures plus tard (violet)

De manière générale, les changements observés après exposition à l'air ne sont pas très marqués et ne modifient pas la nature du matériau. D'où le terme d'oxydation superficielle qui reflète la faible

intensité du phénomène. Une telle oxydation a déjà été observée auparavant par d'autres auteurs utilisant des procédés à base d'organosiliciés [Bul10] [Bou14] [Haa15b].

IV.4.c Oxydation en volume

Cependant, quelques échantillons sont marqués par un phénomène d'oxydation de grande ampleur. Ces dépôts sont ceux réalisés à fort débit de N_2 . L'exemple de la figure IV.28 met en évidence le phénomène. Le dépôt a été réalisé avec un débit de TMS de 10 sccm, un débit d'argon de 12 sccm et débit d'azote de 8 sccm. Les spectres FT-IR ont été enregistrés toutes les heures dans les premières 24 heures, puis toutes les heures entre 197 et 260 heures après remise à l'air.

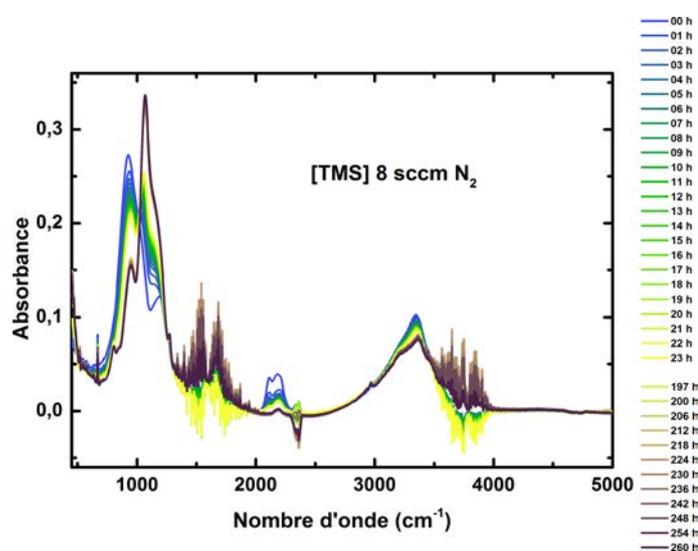


FIGURE IV.28 – Évolution des spectres FT-IR corrigés pour l'échantillon réalisé par plasma ECR avec TMS comme précurseur et 8 sccm N_2 entre 0 et 248 h après sortie du réacteur.

Dès la première heure d'exposition à l'air, l'oxydation est plus avancée que pour les échantillons à oxydation superficielle avant quelques dizaines d'heures. Le processus continue néanmoins.

La figure IV.29 permet de visualiser plus clairement les modifications subies par le film mince après remise à l'air. Chaque spectre est le résultat de la différence entre le premier spectre FT-IR enregistré après sortie du réacteur et les spectres suivants. Les changements les plus intenses se produisent dans la région *fingerprint* : les liaisons Si-N disparaissent tandis que les liaisons Si-O se forment dans le film. On note également une diminution des liaisons N-H aux alentours de 3300 cm^{-1} et des liaisons entre 2100 et 2300 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à des liaisons Si-N.

La cinétique d'oxydation a été suivie à travers l'évolution de l'intensité de la liaison Si-O formée au cours du temps (figure IV.30). Les premières heures montrent une oxydation très rapide qui ralentit et atteint une évolution linéaire au bout de quelques jours. L'ajout d'une couche passivante permettrait de protéger ces films en stoppant le processus d'oxydation.

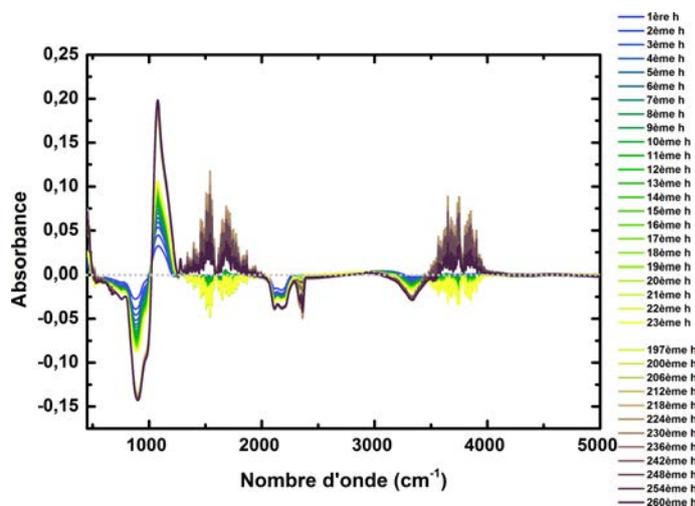


FIGURE IV.29 – Différence entre le premier spectre FT-IR enregistré après sortie du réacteur et les spectres suivants.

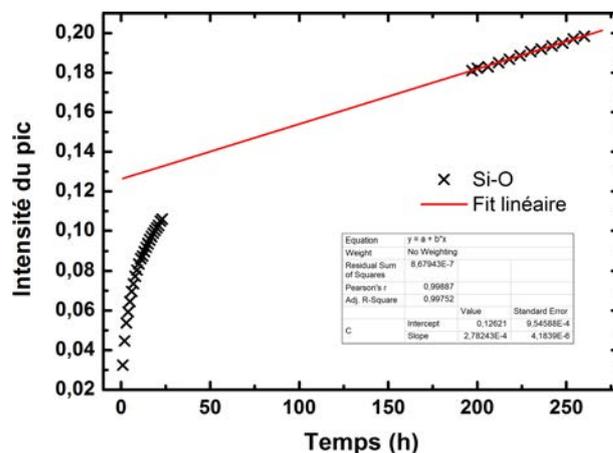


FIGURE IV.30 – Intensité du pic de Si-O centré sur 1075 cm^{-1} en fonction du temps en heures après sortie du réacteur.

IV.4.d Lien entre densité et oxydation

D'après les mesures d'indice de réfraction via ASUVIR, les 3 comportements face à l'oxydation sont étroitement liés aux indices de réfraction des films minces. En effet, plus l'indice du matériau déposé est bas, moins il résistera à l'oxydation. L'indice est donc un indice de réfraction effectif où les zones de vide dans le matériau font baisser sa valeur.

En effet, quelque soit le taux d'azote injecté dans le mélange gazeux pour les films déposés par PVD avec une cible de SiC, les indices de réfraction sont toujours plus élevés que ceux des films déposés par plasma ECR à partir d'organosiliciés (voir chapitre suivant). De même, l'insertion d'azote dans le mélange plasmagène entraîne une baisse de l'indice de réfraction.

On explique l'oxydation rapide et en volume des films déposés par plasma ECR à fort débit de N_2 par une structure colonnaire avec une faible densité de structure. Le facteur p est très inférieur à

1 : le volume de vide élevé entre les colonnes permet à l'oxygène d'atteindre toute la profondeur du film et empêche la formation d'une couche d'oxyde continue en surface protégeant le volume.

IV.5 Conclusion

Une température de dépôt élevée permet des dépôts plus durs, plus denses et mieux réticulés en limitant le caractère organique des films minces.

Diminuer le flux de précurseur permet d'obtenir des films plus denses dotés d'indices de réfraction plus élevés. Pour HMDSN, la diminution du flux de précurseur de 2,0 g/h à 0,1 g/h permet de faire passer l'indice dans l'IR de 1,6 à 1,95.

Plus la puissance injectée est élevée, plus la dissociation du précurseur est efficace, menant à des dépôts plus denses.

Un mode de croissance colonnaire existe dans les films déposés par PE-CVD ECR micro-ondes. Il existe de plus un profil de densité détecté en réflectométrie lié à ce mode de croissance. Les liaisons Si-CH₃ et C-H sont de bons indicateurs pour évaluer le caractère organique ou non du film mince. La hausse de la température de dépôt, tout comme la baisse du flux de précurseur, amène une décroissance des densités de liaisons des groupements organiques et une hausse des densités des liaisons Si-C et Si-N, menant à des films mieux réticulés et des structures de croissance plus denses et des indices de réfraction plus élevés.

Le vieillissement inégal des films minces révèle qu'une forte concentration de N₂ (plus de 4 sccm) dans le mélange gazeux donne des films minces s'oxydant rapidement à l'air. Les liaisons Si-N sont remplacées par des liaisons Si-O lors du processus d'oxydation. Celui-ci n'a lieu qu'en surface pour les films déposés à faible flux de N₂, mais la cinétique d'oxydation indique qu'elle se déroule également en volume pour les films déposés à fort flux d'azote. Cela s'explique par une structure de croissance composée de colonnes non jointives ne permettant pas l'établissement d'une couche oxydée passivante recouvrant la surface.

Afin d'obtenir les dépôts les plus denses, aux indices de réfractons les plus élevés et présentant une bonne résistance à l'oxydation, il convient donc d'utiliser une température de dépôt élevée, un faible flux de précurseur, une puissance micro-onde élevée et une faible concentration d'azote dans le mélange gazeux.

Le chapitre suivant poursuit l'étude amorcée ici des effets de l'injection d'azote dans le mélange plasmagène. On cherche à moduler l'indice de réfraction des dépôts grâce à l'ajout d'azote dans la décharge. On s'intéresse particulièrement aux modifications de composition des films, ainsi qu'à l'évolution de leur caractère organique ou inorganique, de leurs propriétés optiques et de leur mode de croissance en s'appuyant sur les résultats du chapitre IV. On pourra ainsi relier les paramètres optiques des dépôts à leur composition et à leurs propriétés morphologiques.

V

Effets de l'injection d'azote dans le mélange plasmagène

Sommaire

V.1	Conditions de dépôt	113
V.2	Étude du plasma par spectroscopie optique d'émission	115
V.3	Morphologie	116
V.3.a	Surface	116
V.3.a.i	Clichés MEB	116
V.3.a.ii	Microscopie à force atomique	118
V.3.b	Vues en coupe	120
V.4	Environnement chimique et composition	122
V.4.a	Dépôts de référence obtenus par pulvérisation RF magnétron	122
V.4.b	Zone <i>fingerprint</i>	124
V.4.c	Zone entre 1900 cm ⁻¹ et 2300 cm ⁻¹	127
V.4.d	Zone entre 2700 cm ⁻¹ et 3600 cm ⁻¹	128
V.4.e	Analyses XPS	129
V.4.f	Spectrométrie de masse à ionisation secondaire	130
V.5	Propriétés optiques et liens avec la structure des films	132
V.5.a	Réflectométrie	133
V.5.b	Extraction des couples (n,e) via ASUVIR	136
V.5.c	Transmission UV-visible	138
V.5.d	Ellipsométrie	140
V.6	Contrôle des propriétés	144
V.6.a	Diminution du débit de précurseur	145
V.6.b	Ajout d'une source de silicium	147
V.7	Conclusion	149

Ce chapitre est consacré à comprendre l'influence de l'injection d'azote dans le mélange plasmagène, et plus particulièrement comment ce paramètre agit sur les propriétés optiques des dépôts. Les études antérieures menées par *Bulou et al.* sur des films minces de SiCN déposés par plasma micro-onde en cavité résonante dans un mélange gazeux $H_2/N_2/Ar/HMDSN$ [Bul12] [Bel14] ont montré que de faibles quantités d'azote incorporées dans le mélange gazeux suffisent à faire basculer la composition du film d'un type SiC vers un type SiN. L'azote se lie principalement au silicium [Bul12], et les liaisons Si-N formées remplacent les liaisons Si-C, amenant une grande variation d'indice (de 2,2 à 1,8 à 620 nm) et de gap (de 3,2 à 4,7 eV). De plus, les clichés MEB en coupe des échantillons réalisés avec un fort taux de N_2 révèlent une structure colonnaire [Bul10], mais cet aspect n'a été étudié plus avant.

Notre étude de l'influence de l'injection d'azote dans le mélange plasmagène dans un procédé plasma ECR est donc motivée par deux raisons. D'abord, la possibilité de moduler les propriétés optiques des dépôts en fonction du taux de N_2 dans le mélange gazeux. Ensuite, à la lumière des résultats du chapitre IV, il apparaît nécessaire de s'intéresser aux modifications de la morphologie des films et à l'influence de l'azote sur le mode de croissance.

Dans ce chapitre, nous avons pour objectif d'étudier l'impact de l'introduction d'azote dans le mélange plasmagène en prenant en compte plusieurs aspects.

- Tout d'abord, nous verrons comment la morphologie des dépôts est affectée par l'azote dans le plasma grâce à des observations MEB, et à l'étude de la topographie de surface déterminée par AFM.
- L'étude des liaisons chimiques et de la composition des échantillons est menée grâce aux spectroscopies FT-IR, XPS et SIMS.
- Les propriétés optiques sont étudiées grâce aux lignes de bases interférentielles traitées avec ASUVIR, aux courbes de réflectométrie, ainsi qu'avec la transmission UV-visible et l'ellipsométrie.

Dans la dernière section, nous dégagons les éléments de contrôle de procédé possibles pour orienter les propriétés des dépôts vers le type de matériau désiré.

V.1 Conditions de dépôt

Les échantillons étudiés sont réalisés principalement par plasma ECR : le débit de précurseur organosilicié est maintenu constant ainsi que la somme des débits d'azote et d'argon (tableau V.1).

Précurseur	F _{N₂}	F _{Ar}	T _{dépôt}	P _{μ-onde}	t _{dépôt}
F _{HMDSN} = 0,75 g/h ou F _{TMS} = 10 sccm	0 sccm	20 sccm	300°C	800 W	1 h
	1 sccm	19 sccm			
	2 sccm	18 sccm			
	4 sccm	16 sccm			
	8 sccm	12 sccm			
	20 sccm	0 sccm			

TABLE V.1 – Conditions de dépôt utilisées par plasma ECR

À titre de comparaison, quelques échantillons ont également été déposés par PVD réactive. Ces échantillons ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron en appliquant une puissance RF de 200 W sur une cible de SiC de 2" de diamètre. Le mélange gazeux est le même que pour les échantillons déposés par plasma ECR : la somme des débits d'argon et d'azote est maintenue constante à 20 sccm (cf. tableau V.2).

Cible	F _{N₂}	F _{Ar}	T _{dépôt}	P _{RF}	t _{dépôt}
SiC	0 sccm	20 sccm	300°C	200 W	1 h
	1 sccm	19 sccm			
	2 sccm	18 sccm			
	4 sccm	16 sccm			
	8 sccm	12 sccm			
	20 sccm	0 sccm			

TABLE V.2 – Conditions de dépôt utilisées pour le procédé de pulvérisation magnétron RF réactive

En complément de ces 3 séries, nous avons réalisé 5 échantillons par plasma ECR micro-onde dans un mélange TMS/Ar/N₂ avec F(N₂) = 0, 1, 2, 3 et 4 sccm (cf. tableau V.3). Nous nous sommes concentrés sur les faibles débits d'azote afin d'éviter l'importante oxydation décrite à la fin du chapitre précédent.

Le temps de dépôt n'est pas fixe : nous avons tiré avantage de la réflectométrie pour réaliser une série d'échantillons à chemin optique constant. Pour ces 5 échantillons, le plasma a été coupé au moment correspondant à l'apparition du 4^{ème} minimum sur la courbe de réflectométrie pour une longueur d'onde de 630 nm.

Précurseur	F _{N₂}	F _{Ar}	T _{dépôt}	P _{μ-onde}	t _{dépôt}
F _{TMS} = 10 sccm	0 sccm	20 sccm	300°C	800 W	~ 55 min
	1 sccm	19 sccm			
	2 sccm	18 sccm			
	3 sccm	17 sccm			
	4 sccm	16 sccm			

TABLE V.3 – Conditions de dépôt utilisées pour les échantillons déposés par plasma ECR à chemin optique constant

V.2 Étude du plasma par spectroscopie optique d'émission

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie optique d'émission dans le même mélange que celui utilisé pour les dépôts avec TMS comme précurseur en remplaçant progressivement l'argon par l'azote ($F_{\text{TMS}} = 10$ sccm, $F_{\text{Ar}} + F_{\text{N}_2} = 20$ sccm). Les espèces détectées, les transitions et raies d'émissions correspondantes sont répertoriées dans le tableau V.4. Notons d'abord que les signaux de N_2 à 337 nm et Ar à 750 nm suivent une évolution linéaire croissante et décroissante respectivement, comme attendu.

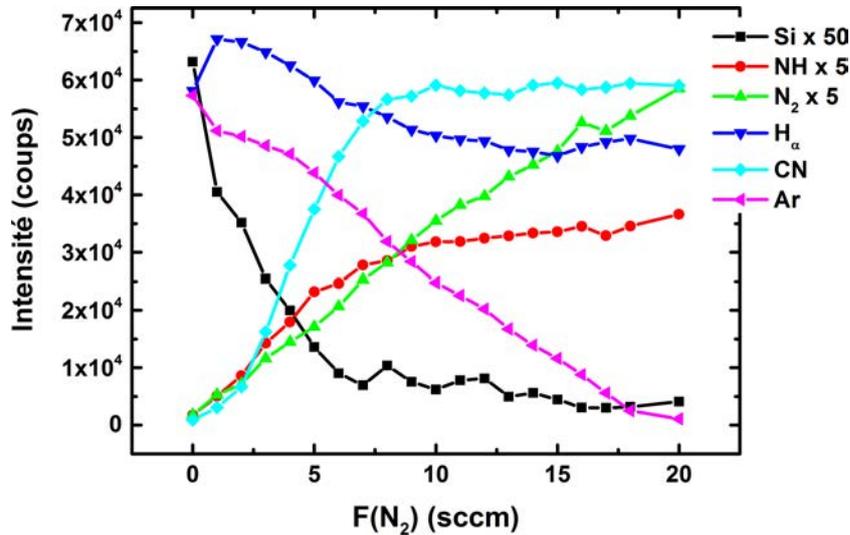


FIGURE V.1 – Intensité des principales raies d'émission détectées dans le plasma ECR avec le mélange TMS/Ar/ N_2 en fonction du débit de N_2 .

Espèce	Transition Énergie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Référence
Si I	$4s \ ^1P \rightarrow 3p^2 \ ^1D$ 5,08 → 0,78	288,1	[Str68]
NH	$A^3\Pi(v'=0) \rightarrow X^3\Sigma^-(v''=0)$ 3,70 → 0,00	336,0	[Pea76]
N_2	$C^3\Pi_u(v'=0) \rightarrow B^3\Pi_g(v''=0)$ 11,05 → 7,39	337,0	[Pea76]
H_α	$3d \rightarrow 2p$ 12,1 → 10,2	656,3	[Str68]
CN	$B^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Sigma^+(v''=0)$ 3,19 → 0,00	388,3	[Pea76]
Ar	$4p \rightarrow 4s$ 13,48 → 11,83	750,4	[Bou05]

TABLE V.4 – Liste des principales espèces détectées pour un plasma ECR dans le mélange TMS/Ar/ N_2 avec les transitions et les raies d'émission correspondantes.

Les émissions des espèces CN (388 nm) et NH (336 nm) croissent à mesure que F_{N_2} augmente, puis atteignent un plateau pour $F_{N_2} = 8$ sccm. La raie d'émission du silicium atomique à 288 nm décroît jusqu'à atteindre un plateau pour $F_{N_2} = 8$ sccm également. La raie H_α (656 nm) décroît également, mais si elle atteint un plateau, il est moins bien défini.

C, Si et H sont les trois éléments chimiques apportés par la molécule de TMS. Les raies H_α et particulièrement Si sont des marqueurs directs de la dissociation du précurseur, leur décroissance en fonction de F_{N_2} montre que TMS est dissocié de manière moins efficace [Jam05].

CN et NH sont des produits de recombinaison entre l'azote et les produits de la dissociation de TMS. Leurs raies d'émission atteignant un plateau évoque une saturation en azote.

V.3 Morphologie

Comme dans le chapitre précédent, la morphologie des dépôt est appréciée au travers de clichés MEB. On utilise également la microscopie à force atomique pour un examen plus poussé des microstructures en surface.

V.3.a Surface

V.3.a.i Clichés MEB

Les clichés MEB des surfaces des échantillons nous ont permis la détection de structures visibles en surface des échantillons. On présente figure V.2 à titre d'exemple la surface d'un échantillon déposé par PVD avec $F_{N_2} = 1$ sccm et $F_{Ar} = 19$ sccm. Cette image est caractéristique des dépôts PVD de SiCN. On y trouve une surface apparemment lisse où l'on ne distingue pas de structuration. Précisons que, tel que visible dans le coin inférieur gauche de la figure V.2, quelques aspérités sont distribuées de manière aléatoire sur la surface. Ces aspérités sont attribuées à des poussières (provenant probablement des parois) tombées sur la surface durant et/ou après le dépôt.

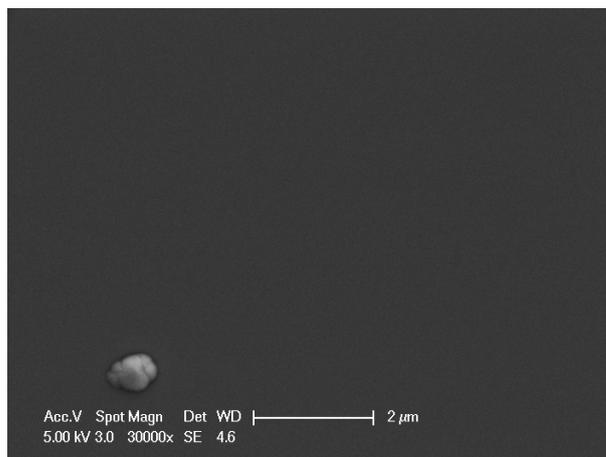


FIGURE V.2 – Cliché MEB de la surface d'un échantillon déposé par PVD avec une cible de SiC dans le mélange Ar/ N_2 .

Précurseur : HMDSN Les films déposés par PE-CVD μ -onde avec le précurseur HMDSN présentent une surface structurée clairement visible sur les clichés MEB (figure V3). La structuration évolue en fonction du débit d'azote dans la décharge. On passe d'une surface granuleuse pour les faibles débits à une forme de craquellement de la surface pour les forts débits d'azote.

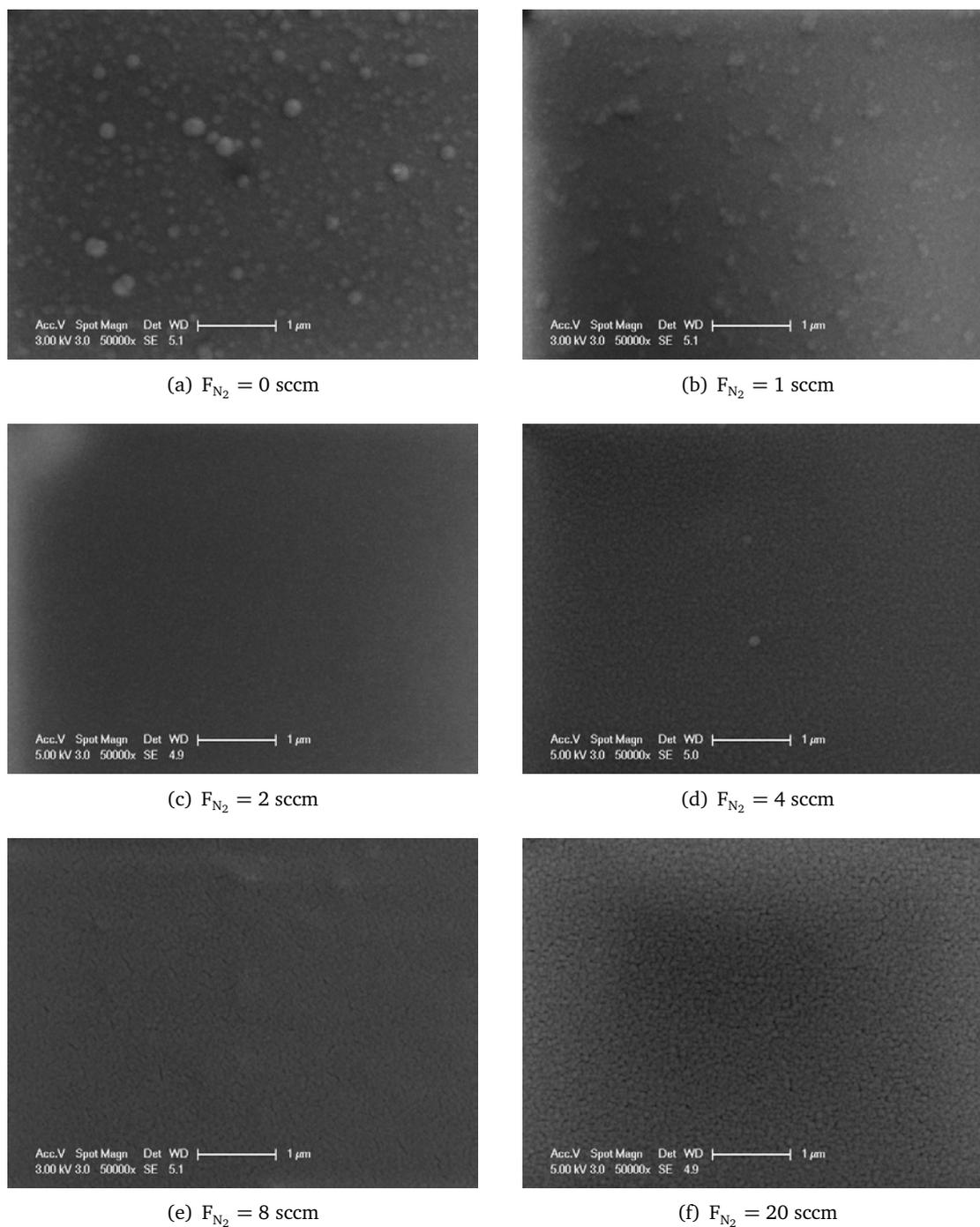


FIGURE V3 – Images MEB de la surface des échantillons déposés par plasma ECR avec le précurseur HMDSN pour différents débit de N_2 .

Les grains s'estompent à mesure que F_{N_2} augmente. De plus, pour les échantillons déposés avec $F_{N_2} = 0$ et 1 sccm (figures V.3(a) et V.3(b)), on observe des grains sphériques beaucoup plus gros que la texturation sous-jacente qui ne se retrouvent pas sur les autres échantillons avec des débits plus forts. Les échantillons déposés à faible débit d'azote montrent de ce fait une structure de surface moins régulière que les autres.

La question se pose sur la provenance des grains sphériques en surface des échantillons déposés avec $F_{N_2} = 0$ et 1 sccm : sont-ils formés en volume dans le plasma ou bien en surface lors du processus de formation des dépôts ?

Précurseur : TMS Comme pour HMDSN, on observe sur les films déposés par PE-CVD avec le précurseur TMS une granulométrie marquée pour les faibles débits tandis que les forts débits ($F_{N_2} = 4$ sccm) sont caractérisés par une surface craquelée (figure V.4). Toutefois, le phénomène est plus marqué dans le cas du TMS que celui du HMDSN.

L'explication pourrait venir du côté des différences entre les deux précurseurs organosiliciés, mais il est plus probable que cette disparité dans l'intensité du phénomène trouve son origine dans la différence de débit. En effet, le débit de HMDSN utilisé est de 0,75 g/h ce qui correspond à moins de 2 sccm, tandis que le débit de TMS est de 10 sccm.

L'hypothèse est que la forte proportion de TMS dans le mélange gazeux par rapport aux gaz argon et azote entraîne une plus grande sensibilité du dépôt aux variations de F_{N_2} . Lorsque l'on introduit de l'azote dans le mélange, l'énergie injectée est utilisée pour peupler les multiples niveaux vibrationnels et rotationnels de l'azote. Il y a alors moins d'électrons disponibles permettant la dissociation du précurseur, qui se fait principalement par impact électronique. De plus, la dissociation de TMS, et plus particulièrement la rupture des liaisons Si-C, est très probablement dépendante du métastable de l'argon [Jau00] [Jam05]. Or, dans nos conditions expérimentales, l'augmentation du taux de N_2 dans le mélange gazeux oblige la diminution du flux d'argon.

V.3.a.ii Microscopie à force atomique

Nous avons utilisé la spectroscopie AFM pour examiner la surface de certains échantillons. Nous nous sommes concentrés sur les dépôts par plasma ECR à faible débit d'azote avec le précurseur TMS car ce sont les moins enclins à l'oxydation. Les mesures de la figure V.5 correspondent aux échantillons de la série à chemin optique constant dont les conditions de dépôt sont référencées dans le tableau V.3.

En accord avec les observations MEB, on retrouve une surface granuleuse pour les 3 échantillons analysés. On observe deux niveaux de structure : la surface est formée de grains (1^{er} niveau) qui s'organisent en agglomérats (2^{ème} niveau). Les grains sont répartis en deux populations, les plus gros qui ont un diamètre de ~ 40 nm forment les agglomérats, tandis que de plus petits grains avec un diamètre de environ 15 nm se retrouvent dans les interstices entre les agglomérats.

Si le débit d'azote ne semble pas influencer sur la taille de grain, celle des agglomérats ainsi que leur régularité sont variables avec F_{N_2} . En effet, pour $F_{N_2} = 0$ sccm, les agglomérats sont estimés à des

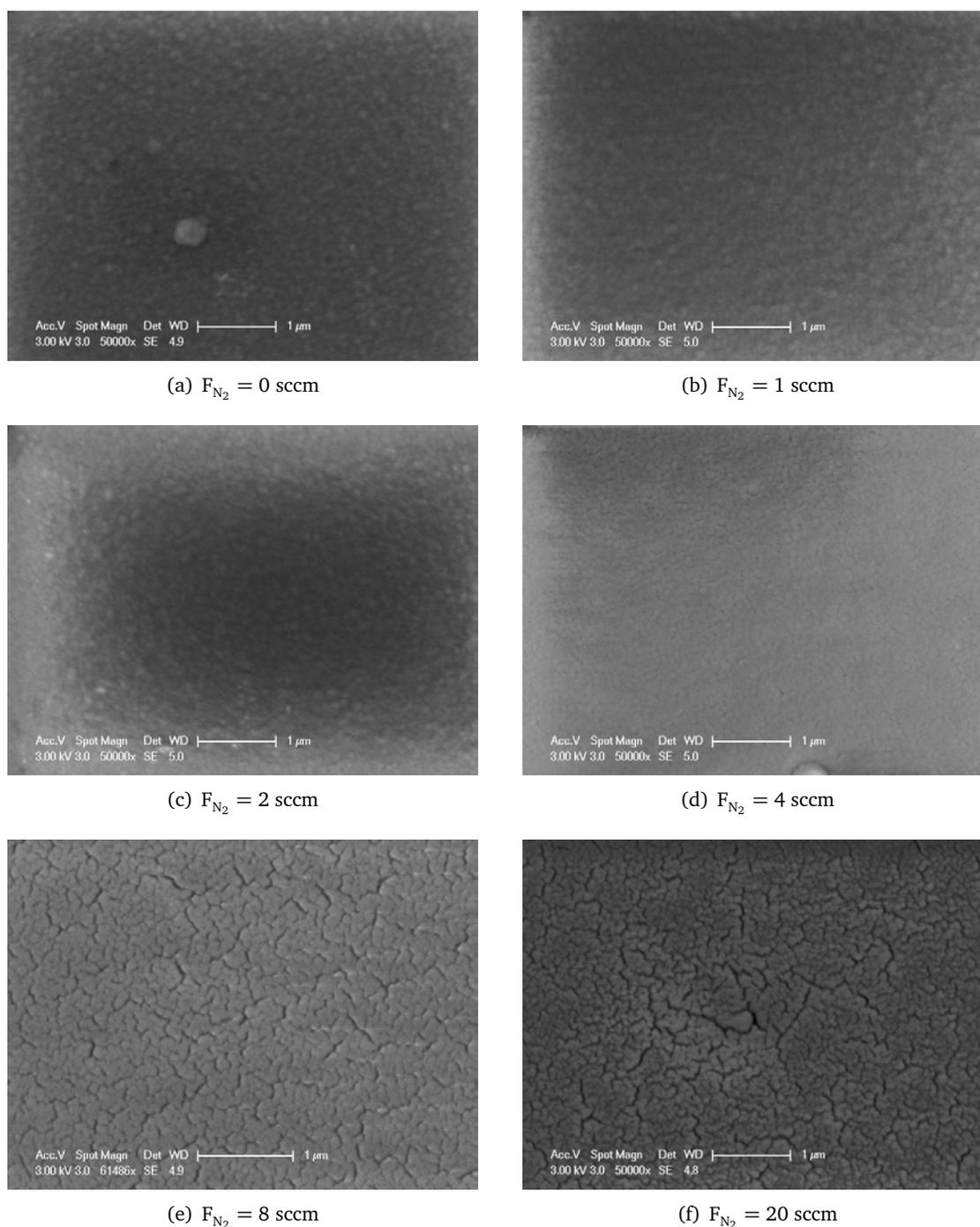


FIGURE V4 – Images MEB de la surface des échantillons déposés par plasma ECR avec le précurseur TMS pour différents débits de N_2 .

tailles variables entre 100 et 300 nm, pour $F_{N_2} = 2$ sccm cette taille est régulière autour de 150 nm, et pour $F_{N_2} = 4$ sccm, les agglomérats sont plus petits avec des tailles autour de 115 nm.

La rugosité de surface est également impactée, on constate une diminution de celle-ci avec l'augmentation de F_{N_2} (tableau V5). La rugosité n'est pas liée au diamètre des grains, mais plutôt à la

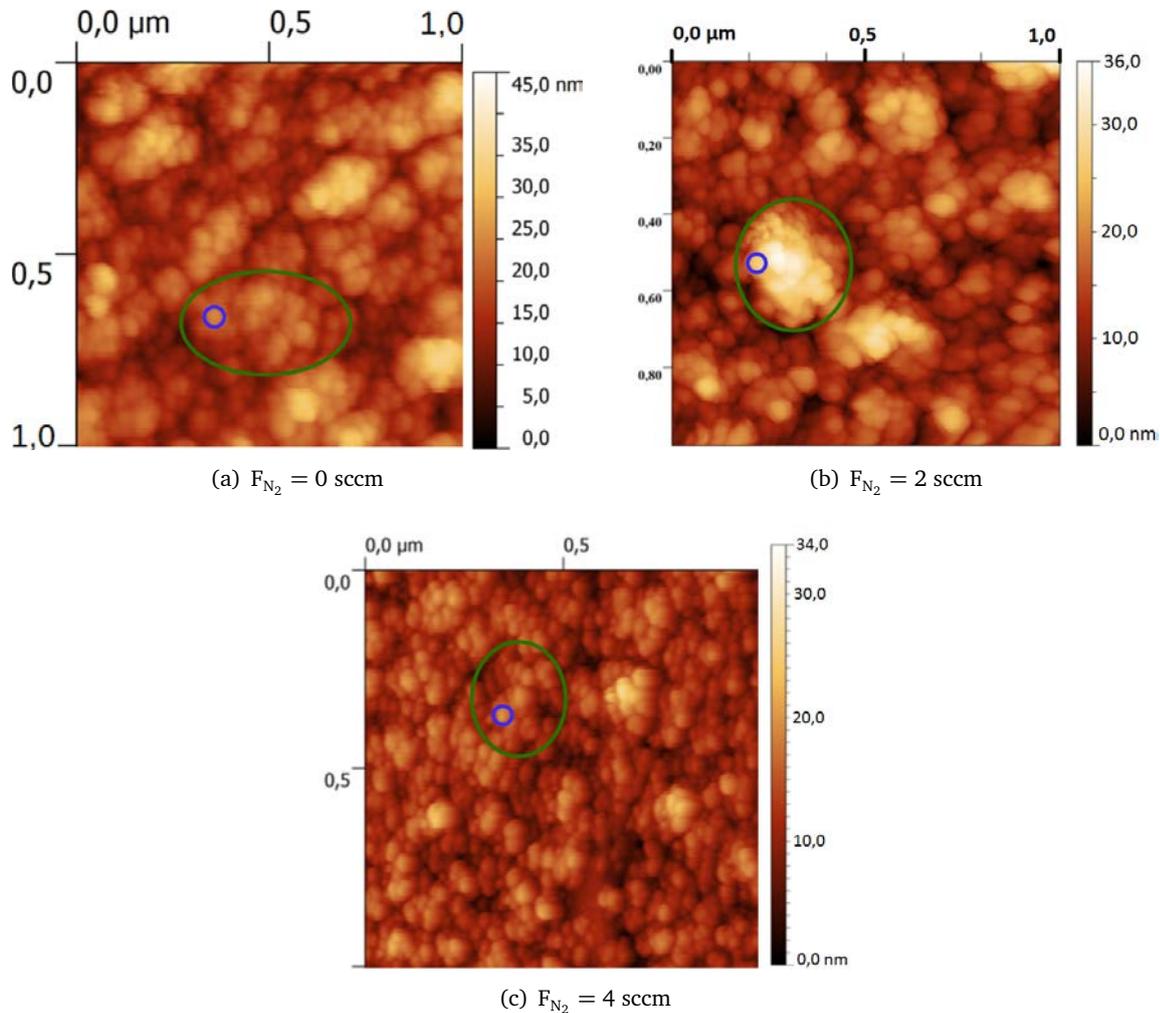


FIGURE V.5 – Images AFM des surfaces des échantillons obtenus pour différents F_{N_2} dans les conditions du tableau V.3 avec pour chaque image en bleu un exemple de grain et en vert un exemple d'agglomérat.

taille des agglomérats.

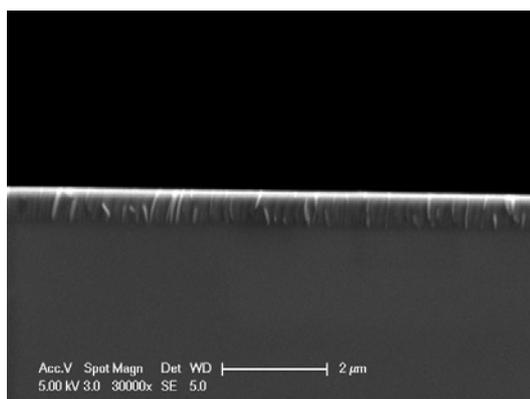
V.3.b Vues en coupe

La figure V.6 expose les vues en coupe typiquement observées pour chacun des procédés de dépôt étudiés : V.6(a) pulvérisation RF magnétron avec cible de SiC, V.6(b) plasma ECR avec HMDSN, et V.6(c) plasma ECR avec TMS. Les conditions de dépôts ont été calibrées pour être les plus similaires possibles notamment au niveau du mélange gazeux : dans tous les cas, nous avons utilisé le même ratio azote/argon, c'est-à-dire $F_{N_2} = 1$ sccm et $F_{Ar} = 19$ sccm.

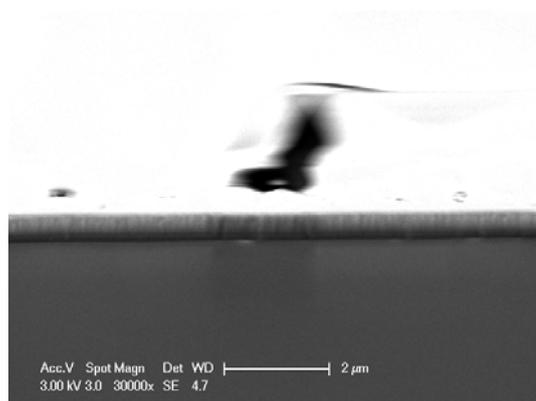
Ces 3 échantillons présentent une structure colonnaire bien visible sur les clichés MEB. Ce type de formation a été observée de manière plus ou moins nette pour tous les échantillons étudiés dans ce chapitre. Cela étaye l'hypothèse du mécanisme de dépôt régi par la mobilité des espèces adsorbées

F_{N_2}	Rugosité (rms)
0 sccm	5,27 nm
2 sccm	5,19 nm
4 sccm	3,26 nm

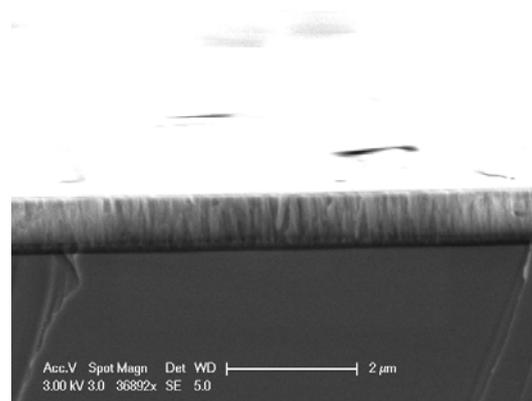
TABLE V.5 – Rugosité de surface déterminée par AFM en fonction de F_{N_2} pour les dépôts élaborés dans les conditions du tableau V.3.



(a) PVD avec cible SiC



(b) Précurseur : HMDSN



(c) Précurseur : TMS

FIGURE V.6 – Clichés MEB des tranches de trois échantillons de SiC_xN_y déposés par 3 voies différentes (a) par pulvérisation cathodique magnétron avec une cible de SiC, (b) par plasma ECR avec HMDSN, et (c) par plasma ECR avec TMS

établie dans le chapitre précédent.

Cette formation colonnaire apporte un éclairage sur les différentes structurations de surface observées.

- Lorsqu'on a une **surface lisse** – comme pour les dépôts par pulvérisation RF magnétron – la structure colonnaire est très dense et la granulosité peut être présente mais difficile à détecter par observation MEB (notamment en dessous de quelques nanomètres puisqu'on atteint les dimensions de la poire d'interaction du faisceau d'électrons).
- Une **surface granuleuse** – films déposés par plasma ECR à faibles F_{N_2} – signifie une structure

colonnaire moins dense provoquée par une mobilité des espèces en surface plus faible.

- Une **surface craquelée** est symptomatique d'une densité colonnaire encore plus faible. La proportion de vide entre les colonnes est accrue jusqu'à l'apparition d'une porosité du film. Les craquelures en surface résultent des colonnes qui ne se rejoignent pas forcément. Les craquelures peuvent aussi être dues à l'apparition de contraintes dans le film mince.

Dans nos conditions, les films déposés par plasma ECR n'atteignent pas une densité semblable aux films déposés par pulvérisation RF magnétron. Cela peut s'expliquer par une dissociation des précurseurs incomplète (observé par [Jam05] dans un mélange TMS/N₂/Ar dans un plasma basse fréquence 100 kHz et corroboré par nos mesures OES exposées au début de ce chapitre) menant à des radicaux plus lourds que ceux formés par pulvérisation cathodique, avec une mobilité réduite en surface et un piégeage plus rapide.

Pour les procédés plasma ECR, la transition d'une structure dense à une structure moins dense s'opère par l'augmentation de F_{N₂}. Pour le procédé de pulvérisation RF magnétron, l'augmentation de F_{N₂} n'a pas d'impact prononcé sur la morphologie des films minces. La surface granuleuse évoluant en surface craquelée pourrait donc s'expliquer par le biais d'une formation colonnaire.

V.4 Environnement chimique et composition

V.4.a Dépôts de référence obtenus par pulvérisation RF magnétron

Vu la complexité des liaisons pour les films déposés par plasma ECR micro-onde, nous avons utilisé des échantillons déposés par pulvérisation RF magnétron comme points de comparaison car ceux-ci ne contiennent pas d'hydrogène. Nous avons réalisé 3 échantillons : un de type SiC, un autre de type SiCN et un dernier de type SiN.

Type	Cible	Mélange	P _{RF}	t _{dépôt}	T _{dépôt}
SiC	SiC	Ar	200 W	1 h	300°C
SiCN	SiC	Ar/N ₂			
SiN	Si	Ar/N ₂			

TABLE V.6 – Conditions de dépôt pour les échantillons de référence déposé par pulvérisation RF magnétron réactive.

Les spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur de ces 3 échantillons montrent clairement l'évolution des liaisons suivant les conditions de dépôt. Dans la région *fingerprint*, on observe un déplacement global des liaisons vers les hauts nombre d'onde – de 800 à 920 cm⁻¹ – caractéristique de l'insertion d'azote dans les films de SiC_xN_y [Pet13a] [Bou14].

La bande d'absorption aux alentours de 1450 cm⁻¹ sur le spectre du film de type SiC est attribuée à la présence de liaisons C-C. Cette bande est décalée vers 1500 cm⁻¹ pour le spectre type SiCN, tandis qu'elle disparaît sur le spectre du film de type SiN. Le décalage de cette bande est dû à la présence de liaisons C-N [Tab98] [Maj07] [Kou08] [Zho10].

Absente du spectre du type SiC, on trouve une bande d'absorption très intense à 2180 cm^{-1} sur le spectre du type SiCN ainsi que sur le spectre du type SiN même si son intensité est moindre. Cette bande est attribuée aux liaisons C-N [Tab98] [Maj07] [Kou08], ce qui montre une forme de contamination pour le type SiN où l'élément carbone n'a pas été introduit dans le procédé. La présence de liaisons N-H visible à travers la bande d'absorption à 3300 cm^{-1} indique également une contamination. Les intensités de ces bandes laissent entendre que la contamination n'est pas que superficielle et est intervenue pendant le dépôt.

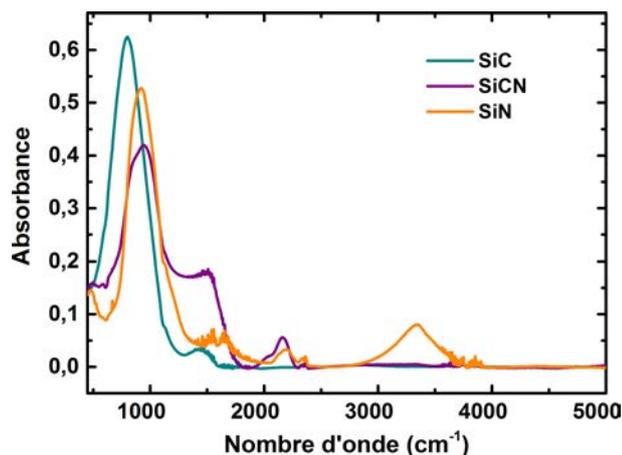


FIGURE V.7 – Spectre FT-IR pour les échantillons déposée par pulvérisation RF magnétron dans les conditions décrites dans le tableau V.6.

La figure V.8 synthétise les résultats de la composition chimique des 3 échantillons établis grâce à des analyses XPS. La spectroscopie XPS étant une technique de caractérisation de surface, un nettoyage par Ar^+ s'impose afin de s'affranchir de la pollution de surface par le carbone. Ces résultats correspondent à une abrasion par un faisceau d'ion Ar^+ à 5kV pendant 330 s – d'où l'implantation d'argon dans les films et la présence de cet élément dans la composition.

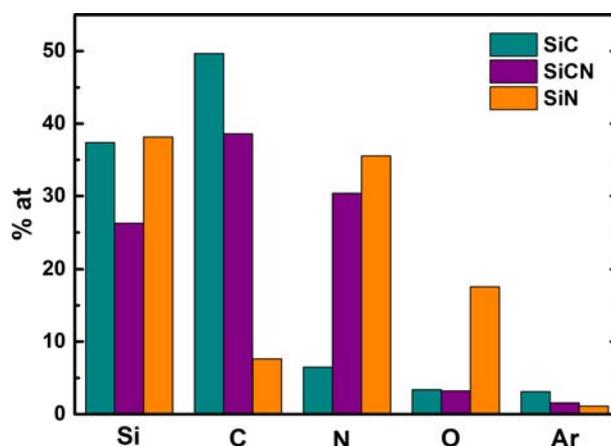


FIGURE V.8 – Composition atomique obtenue par XPS des films déposés par pulvérisation RF magnétron dans les conditions décrites dans le tableau V.6.

Ces analyses confirment la contamination du film SiN avec la forte concentration d'oxygène dans le film supérieure à 15%, même après abrasion de la surface. Les tendances des éléments carbone et azote dans les films se comportent comme attendu. La présence d'azote dans le type SiC et de carbone dans le type SiN s'explique par la contamination des cibles utilisées pour d'autres dépôts au préalable. On note une baisse de la teneur en Si dans le film SiCN qui peut s'expliquer par la forte incorporation d'azote. Cela est à relier avec les bandes intenses observées par FT-IR dues aux liaisons C-N ; l'azote est donc probablement très lié au carbone dans ce film, ce qui rejoint les observations faites pour [Kou08].

Dans cette section, nous nous concentrons sur les échantillons réalisés avec un chemin optique constant dont les spectres FT-IR sont présentés figure V.9 après correction et normalisation à l'épaisseur. On découpe le spectre en trois zones d'intérêt :

- la région *fingerprint* entre 500 et 1300 cm^{-1} ,
- la zone entre 1900 et 2300 cm^{-1} ,
- et la zone entre 2700 et 3600 cm^{-1} .

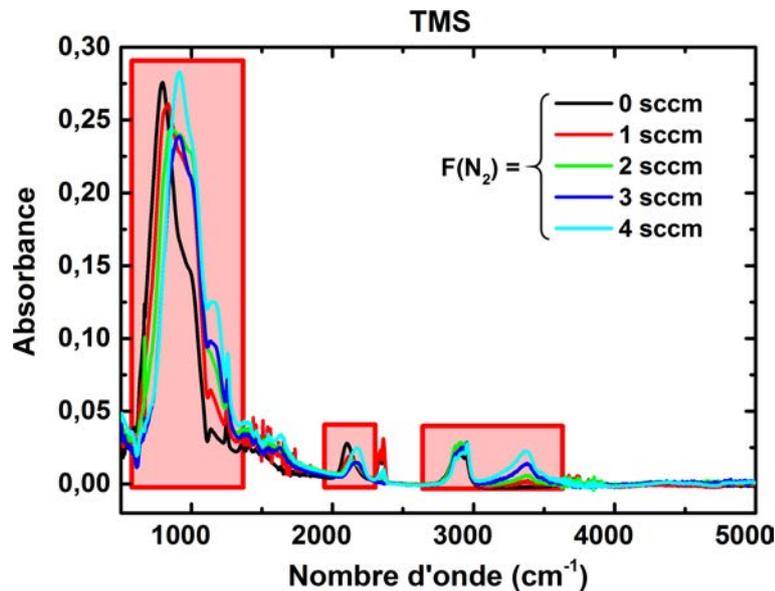


FIGURE V.9 – Spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur pour des dépôts par plasma ECR avec TMS comme précurseur pour différents flux de N_2 dans les conditions décrites par le tableau V.3.

V.4.b Zone *fingerprint*

La figure V.10 détaille les choix de déconvolution de la région *fingerprint* pour la série d'échantillons réalisée à chemin optique constant. Comme dans le chapitre précédent, on utilise des gaussiennes (positions dans le tableau V.7) pour modéliser les liaisons tout en minimisant leur nombre.

On s'intéresse aux aires des gaussiennes pour chaque liaison et à leur évolution en fonction du débit d'azote (figure V.10). Pour l'échantillon déposé sans azote (figure V.10(a)), 3 gaussiennes sont nécessaires pour modéliser les liaisons Si-C, contre seulement 2 pour les échantillons déposés avec un mélange plasmagène contenant N₂. Toutes les contributions aux liaisons Si-C ont été réunies dans une seule barre.

Position (cm ⁻¹)	Type de liaison	Références
680-690	Si-C	[Vet04] [Vas06]
780-880	Élongation de Si-C	[DM05] [Pet13a]
920-930	Élongation asymétrique de Si-N	[Vas06] [Pet13a] [Haa15b]
1020	Balancement Si-CH ₂ -Si	[Vet04] [Kaf09b] [Wro11] [Haa15b]
~ 1130	Si-N	[Yan06] [Sun00]
~ 1180	Déformation de NH _x dans Si-NH-Si	[Kaf09b] [Wro11] [Pet13a]

TABLE V.7 – Positions des liaisons utilisées pour la déconvolution des liaisons dans la zone *fingerprint*

La contribution des liaisons Si-C diminue nettement avec l'augmentation du débit d'azote, sans pour autant que la liaison Si-N n'augmente comme on pourrait s'y attendre. On retrouve l'insertion d'azote au travers de l'augmentation de la densité de liaison N-H aux alentours de 1180 cm⁻¹.

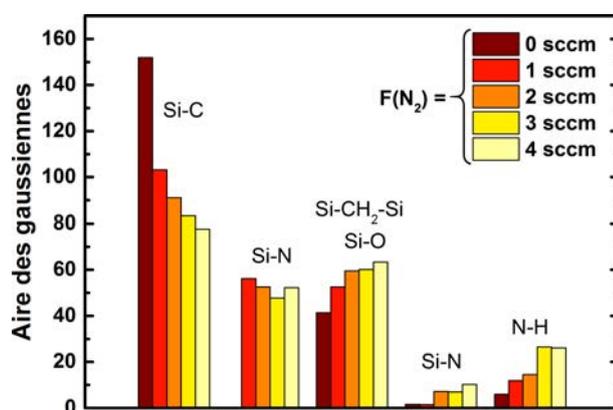


FIGURE V.11 – Aire normalisée des gaussiennes en fonction de F_{N₂} pour des échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur.

L'attribution de la gaussienne centrée autour de 1020 cm⁻¹ est un point ambigu ; dans la littérature il est difficile de trancher entre Si-O et Si-CH₂-Si. Nous pensons que cette contribution peut être attribuée à un mélange des deux, sans pouvoir les distinguer. Cette liaison augmente en même temps que l'insertion d'azote dans le mélange plasmagène, et on peut attribuer cet effet aux liaisons Si-O et/ou aux liaisons Si-CH₃. Cependant, l'évolution de la liaison Si-(CH₃)_x centrée sur 1253 cm⁻¹ (figure V.12) fait pencher la balance en faveur de l'influence des liaisons Si-CH₂-Si plutôt que Si-O ou d'un basculement de l'une vers l'autre.

En effet, l'augmentation de la densité de cette liaison Si-(CH₃)_x reflète le caractère organique des films minces de plus en plus prononcé. De plus, l'augmentation de sa largeur à mi-hauteur est

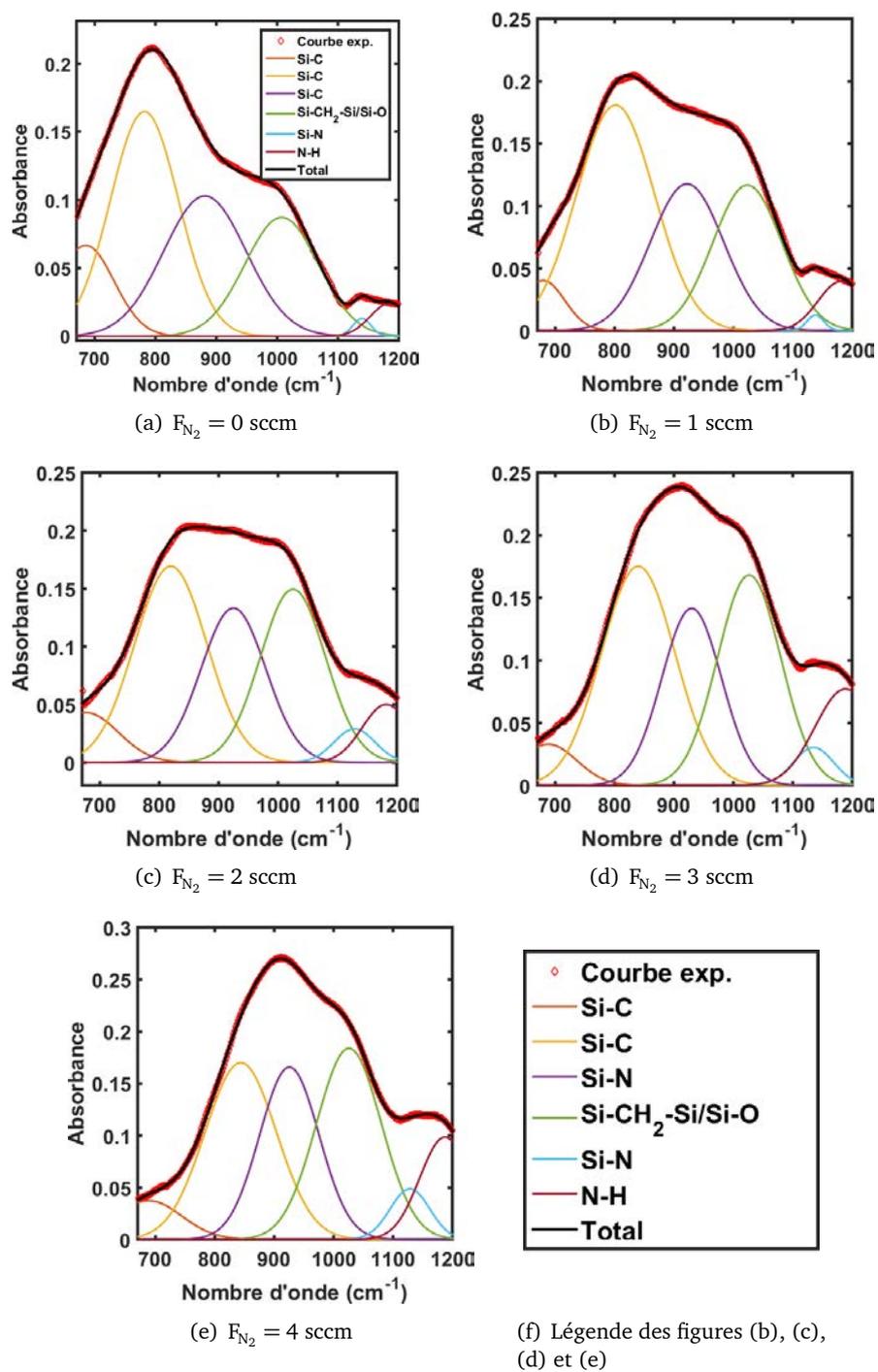


FIGURE V.10 – Déconvolution de la zone *fingerpint* pour les échantillons déposés par PE-CVD avec TMS comme précurseur pour $F_{N_2} = 0, 1, 2, 3$ et 4 sccm.

provoquée par un environnement chimique plus varié pour cette liaison, correspondant à différents types de proches voisins.

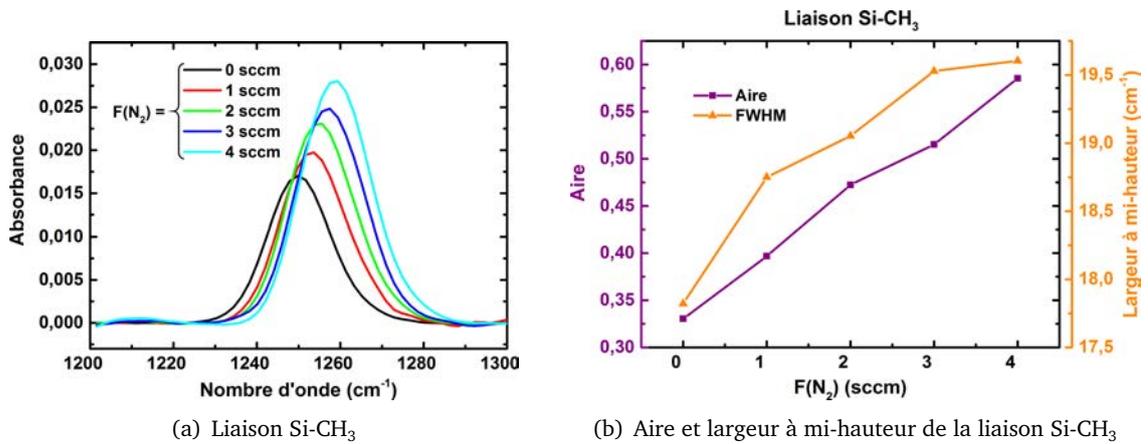


FIGURE V.12 – (a) Évolution de la bande d'absorption correspondant à la liaison Si-CH₃ et (b) variation de son aire et de sa largeur à mi-hauteur en fonction du flux d'azote (films déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur).

V.4.c Zone entre 1900 cm⁻¹ et 2300 cm⁻¹

Dans la zone entre 1900 et 2300 cm⁻¹, on trouve 2 liaisons comme l'indique la forme asymétrique de la bande d'absorption (voir figure V.13). L'une centrée autour de 2120 cm⁻¹ est attribuée à Si-H, et l'autre centrée autour de 2170 cm⁻¹ est attribuée à C-N.

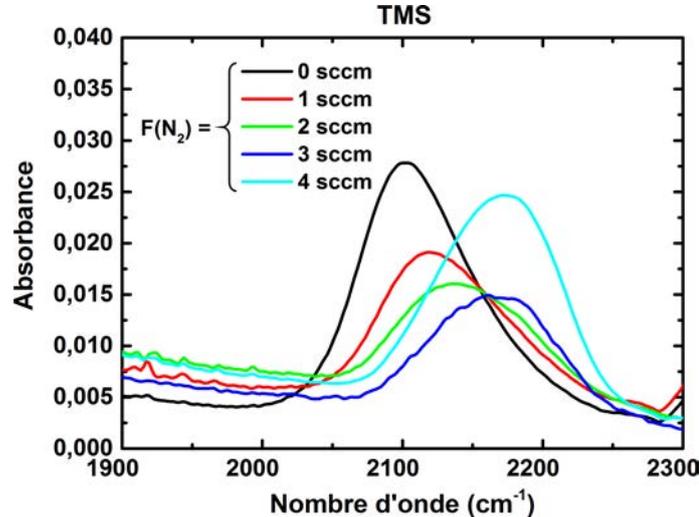


FIGURE V.13 – Zoom sur le pic d'absorption situé entre 1900 cm⁻¹ et 2300 cm⁻¹ en fonction de F_{N₂}

Après déconvolution, on constate que les deux liaisons sont décalées vers les hauts nombres d'onde à mesure qu'augmente F_{N₂} (figure V.14(b)). Ce comportement est typique d'un environnement chimique s'enrichissant en azote qui entraîne un décalage vers des énergies de liaisons plus basses [Pet13a] [Bou14].

Du côté des densités de liaisons, dès l'introduction de 1 sccm de N₂ dans le mélange plasmagène, la liaison C-N devient majoritaire par rapport à Si-H. On constate une diminution suivi d'un accrois-

sement des densités de liaisons pour Si-H et C-N. On peut relier cela à la modification du type de film déposé au-delà de $F_{N_2} = 2$ sccm.

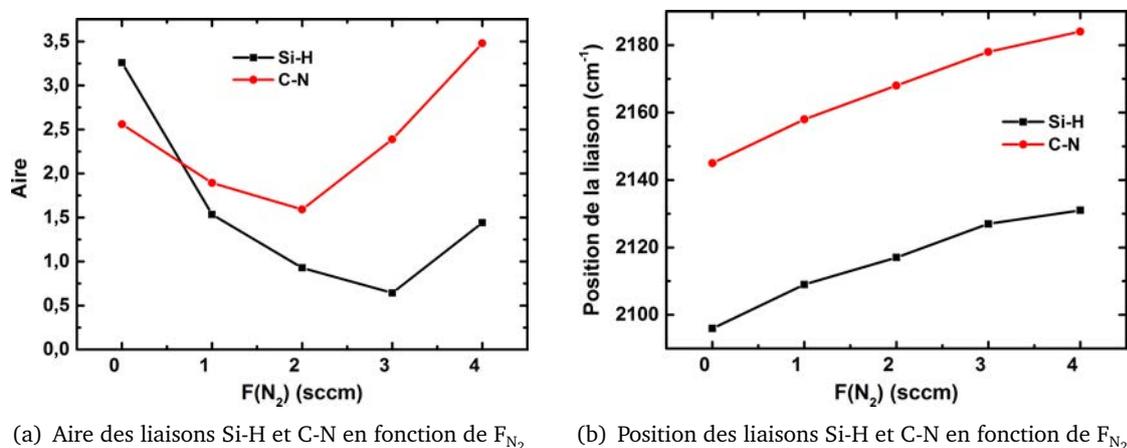


FIGURE V.14 – Résultats de la déconvolution des liaisons Si-H (2120 cm^{-1}) et C-N (2170 cm^{-1}).

V.4.d Zone entre 2700 cm^{-1} et 3600 cm^{-1}

Dans la zone située entre 2700 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} , on trouve deux groupes de liaisons hydrogénées :

- un premier groupe constitué de liaisons C-H avec différentes hybridations entre 2700 et 3000 cm^{-1} ,
- et un second groupe constitué de liaisons N-H entre 3000 et 3600 cm^{-1} .

Les bandes d'absorption entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondent aux modes d'élongation des liaisons C-H contenues dans les terminaisons des liaisons $\text{Si}-(\text{CH}_2)_x\text{-Si}$ et $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ (situées dans la région *fingerprint*) [Kin11]. Centrée à 3350 cm^{-1} , on trouve l'absorption de la liaisons N-H correspondant à sa vibration d'élongation qui est corrélée à la vibration de déformation située à 1180 cm^{-1} dans le *fingerprint* [Bul10]. L'épaule entre 3400 et 3450 cm^{-1} est associé au mode d'élongation de NH_2 dans Si-NH_2 .

Contrairement aux deux autres zones, dans celle-ci les liaisons ne subissent pas de décalage vers les hauts nombres d'onde. Toutefois, les liaisons C-H les plus intenses passent progressivement des bas vers les hauts nombres d'onde. Cela suggère une modification de la structure des films avec une évolution des C-H contenant des carbones saturés vers des carbones insaturés. Les liaisons N-H augmentent progressivement avec l'insertion d'azote, et notamment le mode de vibration correspondant à NH_2 – signe que le matériau est riche en azote – est présent dès $F_{N_2} = 2$ sccm.

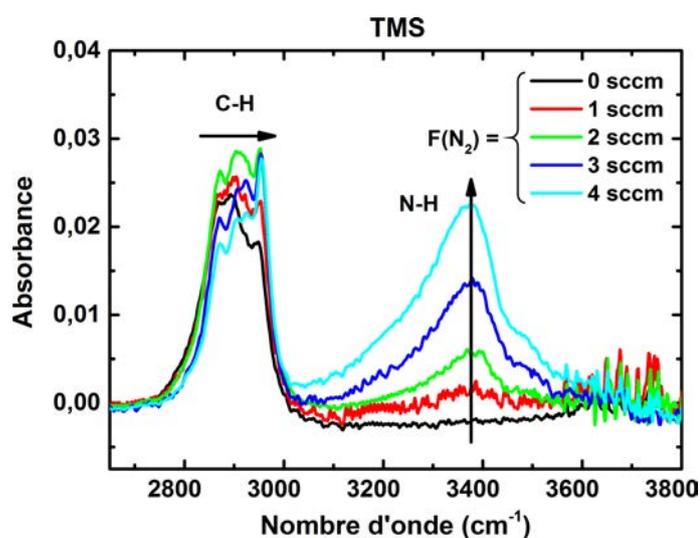


FIGURE V.15 – Zoom sur les liaisons C-H et N-H de la zone entre 2700 cm^{-1} et 3600 cm^{-1}

V.4.e Analyses XPS

Les analyses XPS des films minces déposés par PE-CVD ECR μ -onde révèlent des compositions dominées par l'élément carbone. Le ratio C:Si tourne autour de 2,7, soit deux fois plus que pour le film référence type SiC obtenu par pulvérisation RF magnétron affichant une composition avec un ratio C:Si de 1,33. Ce constat n'est pas étonnant lorsque l'on considère que la molécule de TMS contient 4 fois plus de carbone que de Si.

L'oxygène reste minoritaire, renforçant l'attribution du mode de vibration centré sur 1020 cm^{-1} à $\text{Si}-(\text{CH}_2)_x\text{-Si}$. Les variations des concentrations de C et N se comportent comme attendu : diminution du taux de C et augmentation du taux de N. Mais le taux de Si est aussi touché et subit une légère baisse à mesure qu'on augmente F_{N_2} , ce qui est à relier à la diminution du signal d'émission de Si I (cf. figure V.1) attribué à une dissociation du précurseur moins efficace.

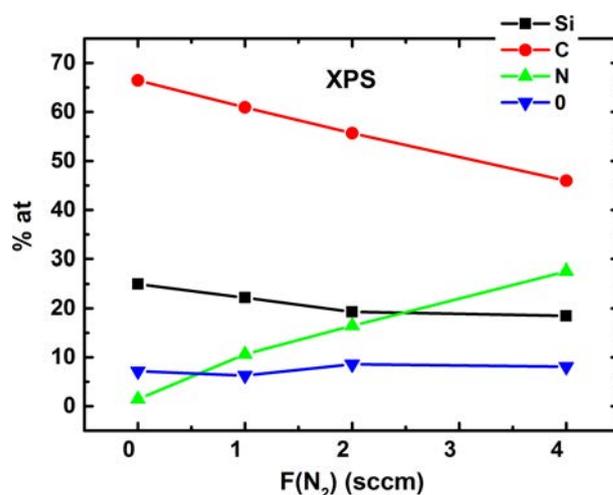


FIGURE V.16 – Composition atomique obtenue à partir de caractérisations par XPS pour les films déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur dans les conditions décrites dans le tableau V.3.

Ces résultats de composition montrent que la modulation de la stœchiométrie par la modification du mélange gazeux est possible et donne accès à une gamme de composition étendue.

Ces compositions demeurent toutefois incomplètes puisque l’XPS ne donne pas de renseignements quand à la quantité d’hydrogène contenue dans les films.

V.4.f Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

Les informations recherchées par SIMS ne sont pas quantitatives, mais qualitatives. La figure V.17 regroupe les profils des films minces analysés. Mis à part les effets de charges déformant le signal (notamment visible sur les figures V.17(c) et V.17(d)) et à l’exception de l’oxygène, les profils de concentration des éléments sont constants jusqu’à l’interface avec le substrat.

L’oxygène a un profil décroissant depuis la surface du dépôt jusqu’à l’interface avec le substrat où son signal augmente, confirmant que l’incorporation d’oxygène s’opère après la fin du dépôt et non durant le procédé. L’interface est par ailleurs marquée également par une hausse du signal de carbone et une baisse de celui du silicium. Il y a une couche interfaciale carburée entre l’oxyde natif du substrat de silicium et le volume du film mince.

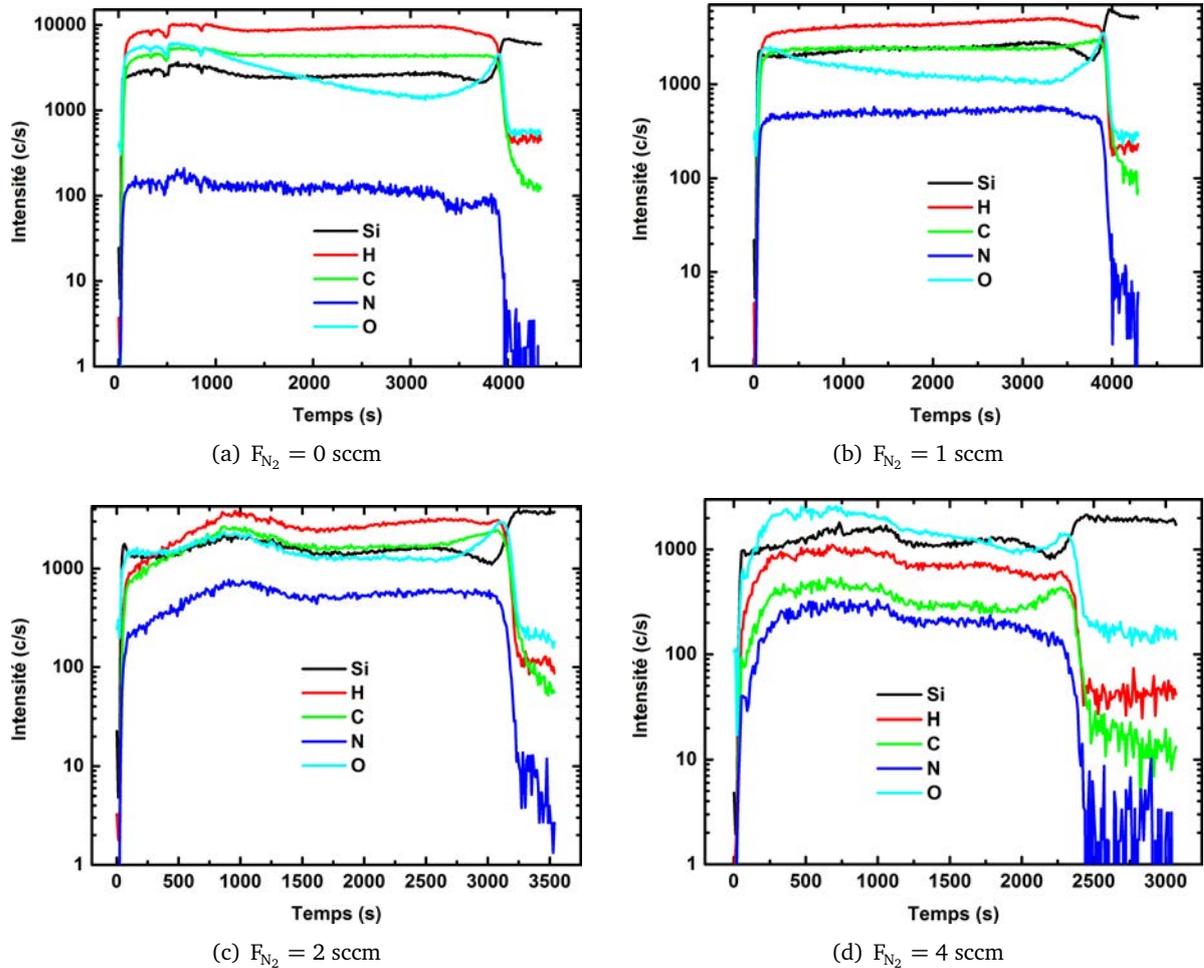


FIGURE V.17 – Profils des éléments Si, C, N, O et H déterminés par SIMS pour des échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur pour différents F_{N_2} : (a) 0 sccm, (b) 1 sccm, (c) 2 sccm et (d) 4 sccm.

D'après les mesures MEB des épaisseurs des échantillons, en maintenant le chemin optique constant à l'aide de la réflectométrie, les films présentent une épaisseur croissante avec F_{N_2} . Or, les temps d'abrasion en SIMS sont réduits à mesure que F_{N_2} augmente. De plus, les aires sous la courbe normalisées à l'épaisseur pour chaque élément sont regroupées en fonction du débit d'azote dans la figure V.18(a). La chute globale des intensités traduit une baisse de la densité ou de la résistance à l'abrasion du matériau déposé.

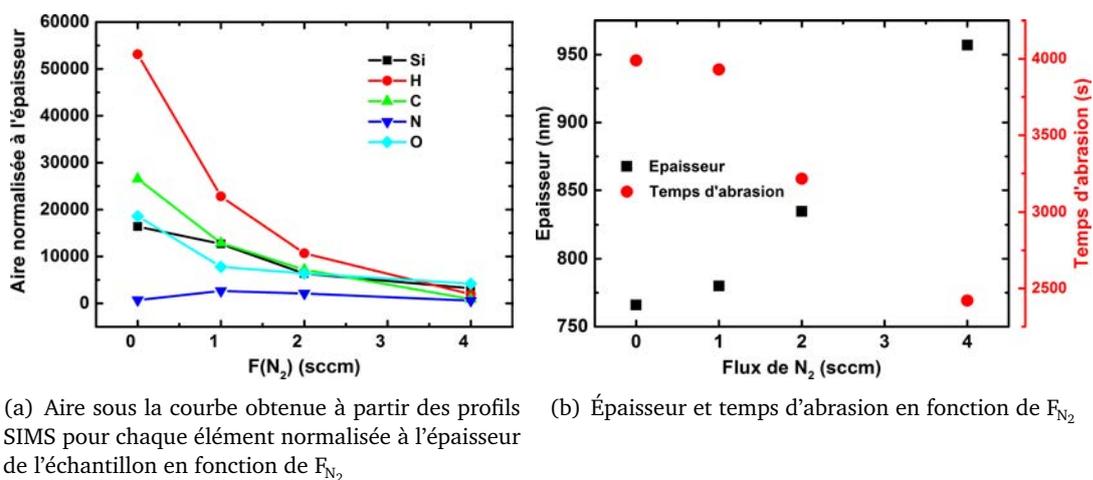


FIGURE V.18 – (a) Aire sous la courbe obtenue à partir des profils SIMS pour chaque élément normalisée à l'épaisseur de l'échantillon et (b) épaisseur et temps d'abrasion en fonction de F_{N_2} .

La composition des films déposés par plasma ECR avec le précurseur TMS révèle des forts taux de carbone, même lorsque l'on incorpore de l'azote au mélange gazeux. Il semble que la faible teneur en Si des films limite la réticulation des films à travers le manque d'atomes de silicium disponibles pour former des liaisons Si-C et Si-N. Les films sont alors riches en groupements organiques et en chaînes carbonées.

V.5 Propriétés optiques et liens avec la structure des films

Les indices de réfraction des films minces étalons déposés par pulvérisation cathodique magnétron ont été calculés dans l'IR avec ASUVIR. L'indice de réfraction est de 2,55 pour le type SiC, en accord avec les valeurs de la littérature pour un matériau dense non hydrogéné [Sha71]. Le film de type SiCN affiche un indice de réfraction plus faible de 1,88, comme attendu pour un film contenant de l'azote. Cependant, l'indice de réfraction du film de type SiN est de 1,58, très faible pour un matériau non hydrogéné : la forte teneur du film en oxygène fait chuter son indice, le rapprochant de celui de la silice.

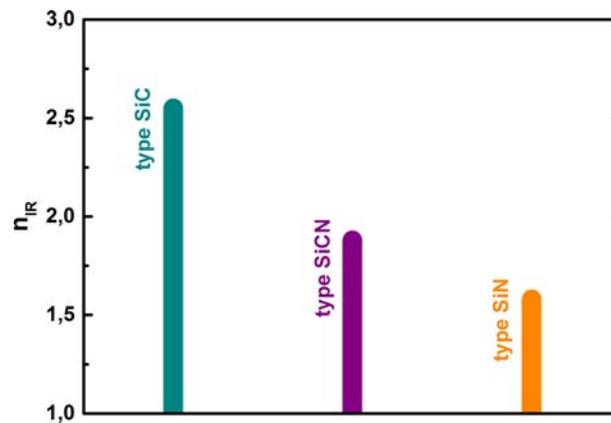


FIGURE V.19 – Indices de réfraction dans l'IR des films référence déposés par pulvérisation RF magnétron dans les conditions du tableau V.6.

Ces valeurs serviront de référence pour l'analyse des films déposés par plasma ECR micro-onde avec organosiliciés.

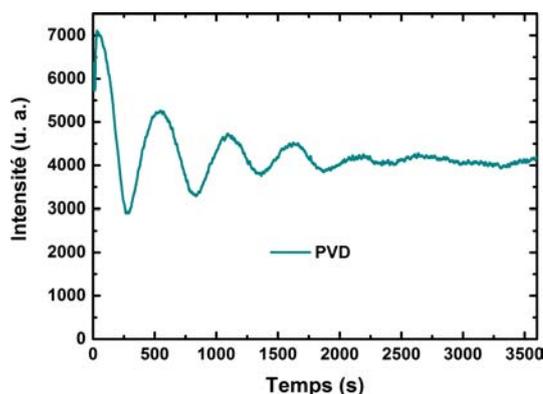
V.5.a Réflectométrie

La figure V.20 présente une courbe de réflectométrie ($\lambda = 455 \text{ nm}$) typique pour les différents procédés de dépôt de couche mince de SiCN étudiés. La courbe caractéristique des films déposés par PVD met en évidence la forte absorption de ces films dans le domaine visible, le signal étant complètement atténué avant la fin du dépôt. Au contraire, les films déposés par PE-CVD font preuve d'une grande transparence dans le visible.

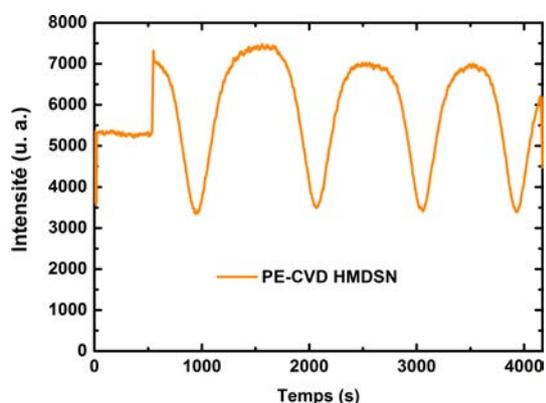
Comme dans le chapitre précédent, il est intéressant de suivre l'évolution de la pseudo-période τ des oscillations en fonction du temps de dépôt pour chaque échantillon (figures V.21(a), V.21(b) et V.21(c)). Dans le cas des films déposés par PVD (V.21(a)), τ n'évolue pas clairement au cours du temps. On ne dispose que de deux ou trois mesures de τ par échantillon en raison de la forte absorption, mais on peut cependant affirmer que la pseudo-période est bien constante.

Tous les films déposés par plasma ECR montrent quand à eux une pseudo-période qui diminue en fonction du temps de dépôt (figures V.21(b) et V.21(c)). Les évolutions en fonction de F_{N_2} ne sont pas pour autant semblables pour les deux précurseurs. Les durées des pseudo-périodes pour le précurseur TMS sont plus dispersées, attestant de la plus grande sensibilité des conditions de dépôt face aux variations de F_{N_2} . De plus, pour les échantillons déposés avec TMS, la pente des courbes $\tau = f(i)$ (où i est l'ordre d'apparition de la pseudo-période) augmente en fonction de F_{N_2} , ce qui n'est pas le cas pour ceux déposés avec HMDSN. Pour reprendre un argument développé dans la section précédente, les disparités constatées entre les deux séries d'échantillons proviennent principalement de la différence de débit pour les précurseurs (même si un effet du précurseur en lui-même n'est pas à écarter).

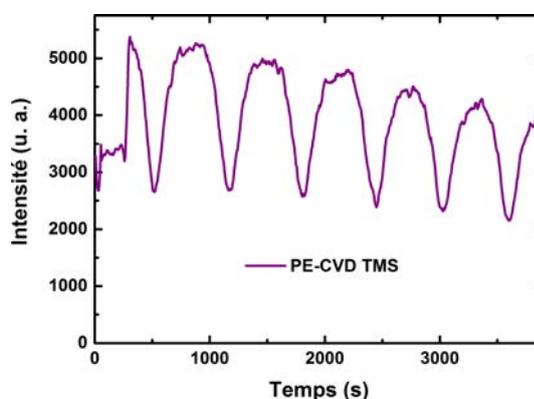
Rappelons que τ est inversement proportionnelle à l'indice de réfraction du matériau déposé et à la vitesse de dépôt. Les valeurs de τ ont donc été divisées par la vitesse de dépôt déterminée à



(a) Film déposé par pulvérisation cathodique magnétron



(b) Film déposé par PE-CVD ECR μ -onde avec le précurseur HMDSN

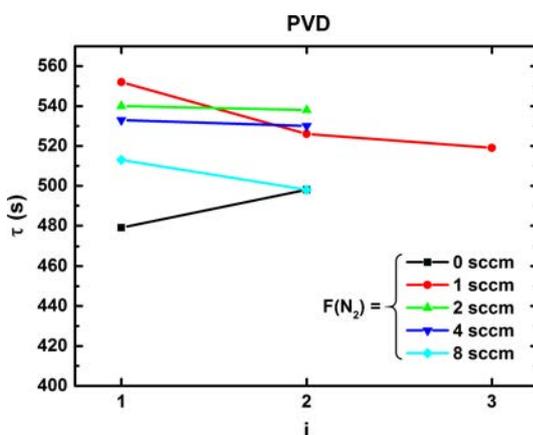


(c) Film déposé par PE-CVD ECR μ -onde avec le précurseur TMS

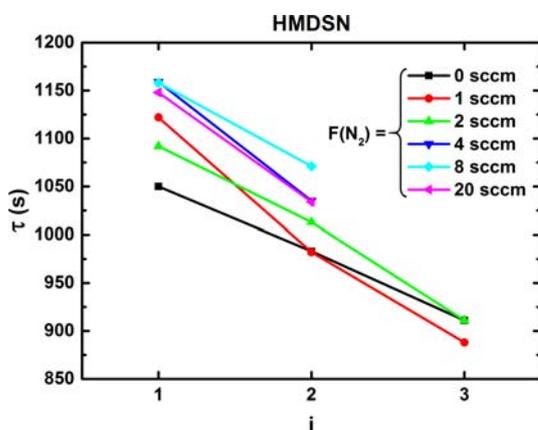
FIGURE V.20 – Courbes de réflectométrie typiques pour trois échantillons déposés par (a) pulvérisation RF magnétron, (b) plasma ECR avec HMDSN et (c) plasma ECR avec TMS.

partir des épaisseurs mesurées par MEB. Après cette normalisation, les courbes $\tau = f(i)$ sont donc inversement proportionnelles aux indices des matériaux. L'augmentation de la pente en fonction de F_{N_2} peut dénoter d'une augmentation du caractère anisotrope selon l'axe perpendiculaire au substrat des films déposés ou bien d'un accroissement des contraintes sur le film menant à la modification globale de l'indice de réfraction.

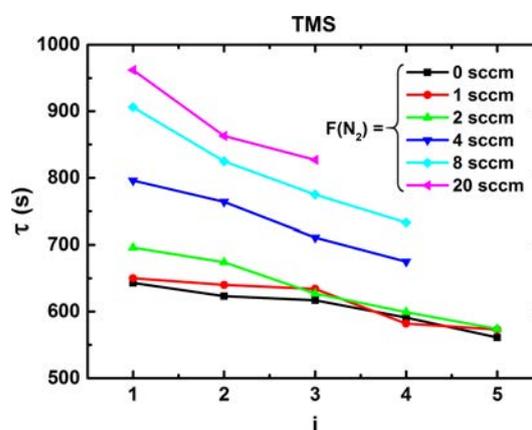
Lorsqu'on augmente le débit de N_2 , la dissociation du TMS gazeux est moins efficace que lorsque le mélange ne contient que de l'argon en plus du précurseur. Les radicaux produits sont donc plus massifs et possèdent une mobilité réduite en surface, menant à la formation d'une structure moins dense. Comme $F_{HMDSN} < F_{TMS}$, la variation de F_{N_2} affecte moins notablement HMDSN.



(a) Echantillons réalisés par pulvérisation cathodique magnétron

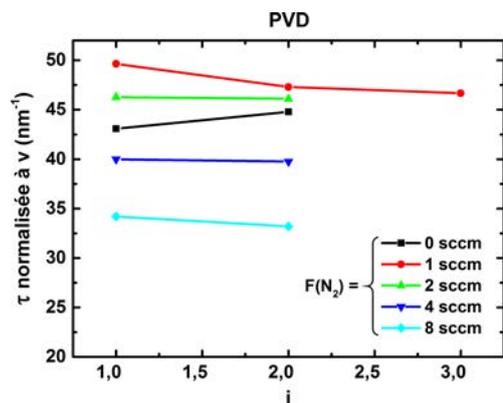


(b) Echantillons réalisés avec le précurseur HMDSN

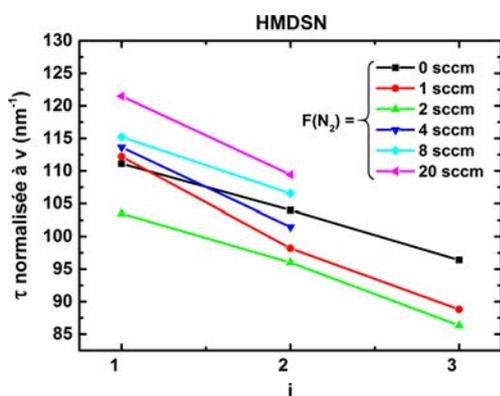


(c) Echantillons réalisés avec le précurseur TMS

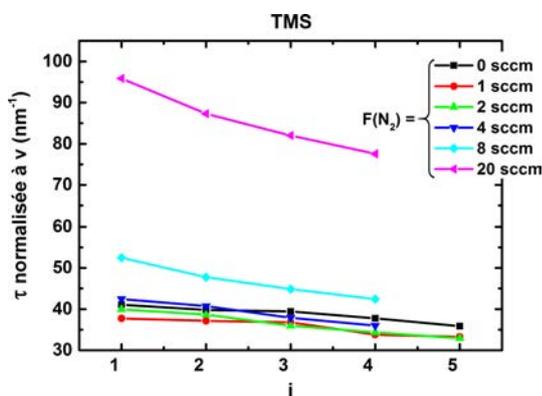
FIGURE V.21 – Durée en secondes des pseudo-périodes mesurées à 455 nm en fonction de leur ordre d'apparition i .



(a) Echantillons réalisés par pulvérisation cathodique magnétron



(b) Echantillons réalisés avec le précurseur HMDSN



(c) Echantillons réalisés avec le précurseur TMS

FIGURE V.22 – Durées des pseudo-périodes normalisées à la vitesse de dépôt mesurées à 455 nm.

V.5.b Extraction des couples (n,e) via ASUVIR

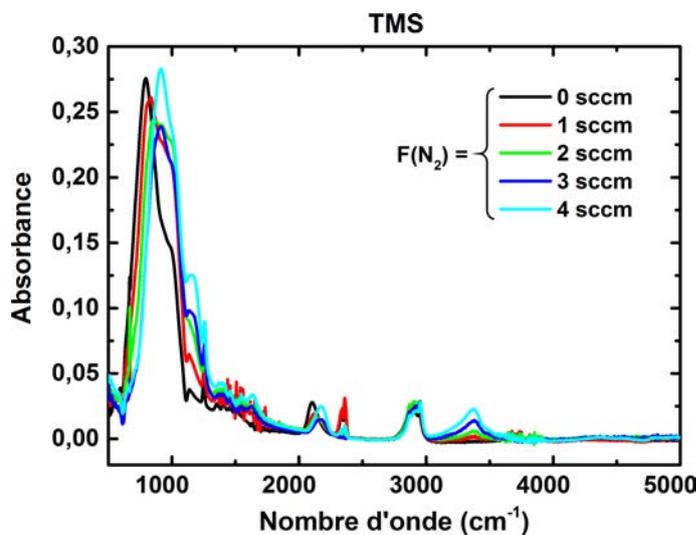


FIGURE V.23 – Spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur des échantillons déposés à chemin optique constant pour différents F_{N_2} (dans les conditions du tableau V.3).

L'extraction des paramètres des films à partir des spectres FT-IR est accomplie avec ASUVIR. Pour les spectres FT-IR (figure V.23) des échantillons déposés à chemin optique constant avec $F_{N_2} = 0, 1, 2, 3$ et 4 sccm, les résultats sont présentés figure V.24.

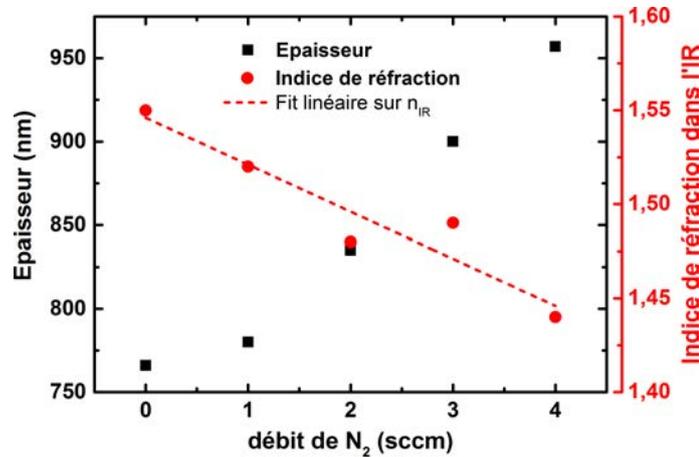


FIGURE V.24 – Résultats extraits grâce à ASUVIR pour les échantillons déposés avec le mélange TMS/Ar/ N_2 avec un chemin optique constant.

Tous les films sont considérés comme transparents dans l'IR (à l'exception des bandes d'absorption) vu l'allure de leur ligne de base interférentielle. L'indice optique dans l'IR passe de 1,55 à 1,44, tandis que l'épaisseur passe de 766 à 975 nm quand F_{N_2} augmente de 0 à 4 sccm.

Les spectres FT-IR des films déposés par PE-CVD ECR μ -onde à $t_{\text{dépôt}} = 1$ h avec $F_{N_2} = 0, 1, 2, 4, 8, 20$ sccm ont été traités avec ASUVIR afin d'en extraire les paramètres (résultats figures V.25 et V.26). Les variations pour $F_{N_2} < 4$ sccm sont comparables à ceux de la série à chemin optique constant exposés ci-dessus : l'indice de réfraction des films minces chute globalement avec l'augmentation du débit d'azote inséré dans le mélange gazeux.

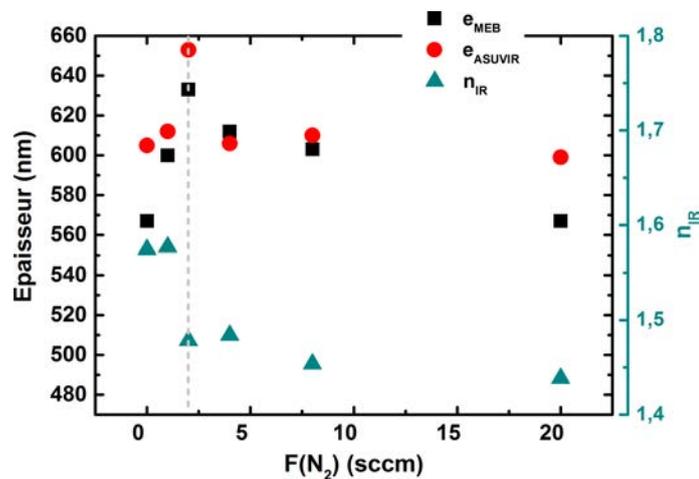


FIGURE V.25 – Résultats extraits grâce à ASUVIR pour les échantillons déposés par plasma ECR dans le mélange HMDSN/Ar/ N_2 (conditions de dépôt V.1).

Quelque soit le précurseur utilisé, l'indice dans l'IR semble être stabilisé autour d'une valeur relativement basse pour les hauts débits d'azote. Les films aux indices les plus élevés sont ceux déposés pour $F_{N_2} = 0$ sccm, comme pour les films déposés par pulvérisation RF magnétron. Les valeurs des indices de réfraction dans l'IR pour les films déposés avec TMS sont comprises entre 1,52 et 1,36. Pour HMDSN, les indices des films sont globalement plus élevés passant de 1,57 pour $F_{N_2} = 0$ sccm à 1,44 pour $F_{N_2} = 20$ sccm.

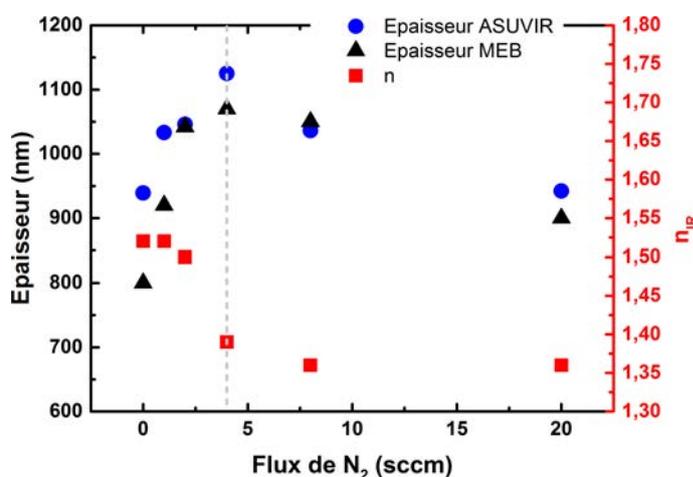


FIGURE V.26 – Résultats extraits grâce à ASUVIR pour les échantillons déposés par plasma ECR dans le mélange TMS/Ar/N₂ (conditions de dépôt V.1).

Dans le cas de TMS, la vitesse de dépôt augmente jusqu'à $F_{N_2} = 4$ sccm ($F_{N_2} = 2$ sccm pour HMDSN), puis décroît. La diminution de la vitesse de dépôt correspond à la stabilisation de l'indice de réfraction mesuré dans l'IR. Cette forme de saturation fait écho à celle des intensités d'émission des raies de CN et de NH ainsi que de Si en spectroscopie d'émission optique pour le mélange TMS/Ar/N₂.

V.5.c Transmission UV-visible

Les films déposés par PVD montrent une forte absorption dans le visible (figure V.27) avec une transmission ne dépassant pas 60 % pour les films les plus transparents. Au contraire, les films déposés par plasma ECR affichent une bonne transparence dans tout le visible jusqu'à au moins 300 nm.

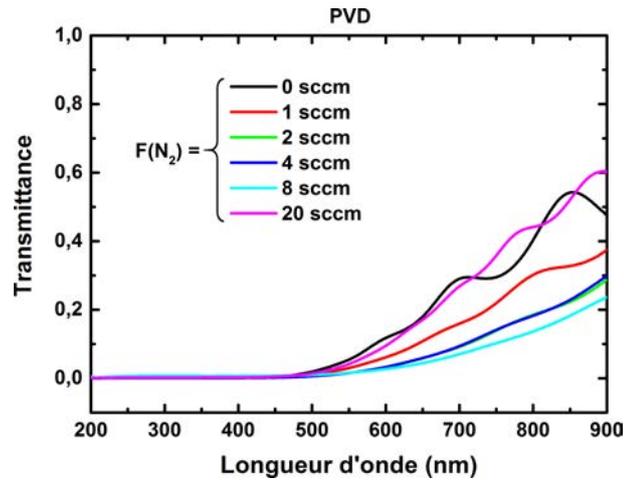


FIGURE V.27 – Spectres de transmission UV-visible pour des échantillons déposés par pulvérisation RF magnétron avec une cible de SiC dans un mélange Ar/N₂ (conditions de dépôt tableau V.2).

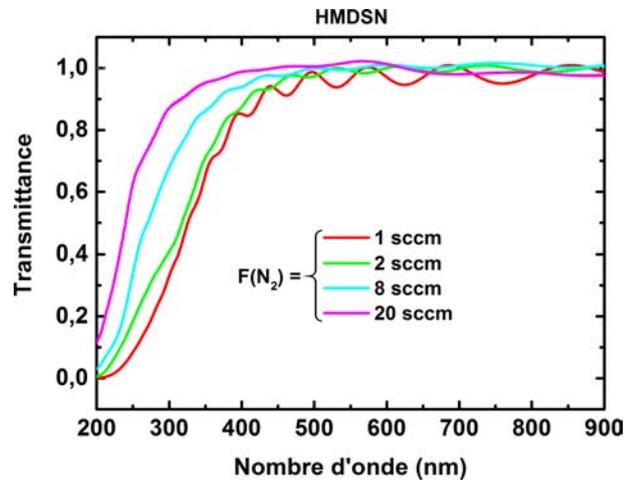


FIGURE V.28 – Spectres de transmission UV-visible pour des échantillons déposés par plasma ECR avec HMDSN comme précurseur (conditions de dépôt V.1).

Il apparaît que pour les deux procédés (plasma ECR et pulvérisation RF magnétron), l'ajout d'azote dans le mélange plasmagène produit des dépôts plus transparents.

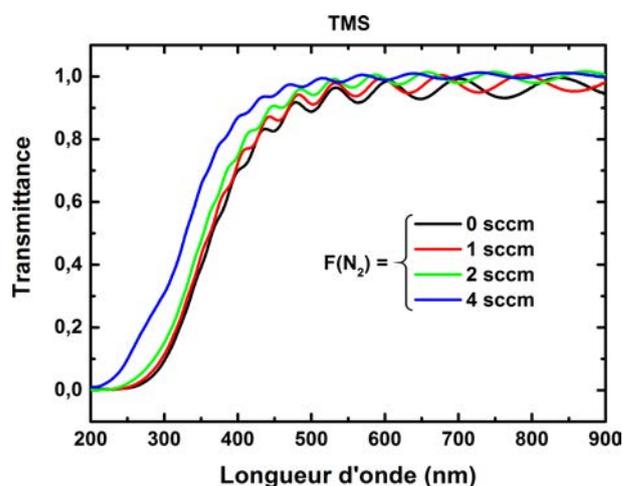


FIGURE V.29 – Spectres de transmission UV-visible pour des échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur (conditions de dépôt V.1).

V.5.d Ellipsométrie

Les échantillons déposés par plasma ECR avec le précurseur TMS pour $F_{N_2} = 0, 1, 2, 4, 8$ et 20 sccm ont été soumis à une étude ellipsométrique dans le but d'approfondir leur caractérisation optique. La gamme d'énergie étudiée s'étend de $1,25$ à $6,2$ eV (de 200 à 1000 nm) et nous permet de caractériser les couches minces de SiCN dans le domaine visible.

La figure V.30 montre la mesure de Ψ pour les échantillons déposés avec $F_{N_2} = 0, 2, 4$ et 20 sccm. En accord avec les mesures de transmission UV-visible, pour un flux d'azote croissant, l'absorption des couches minces de SiCN diminue tandis que la fenêtre de transmission s'agrandit.

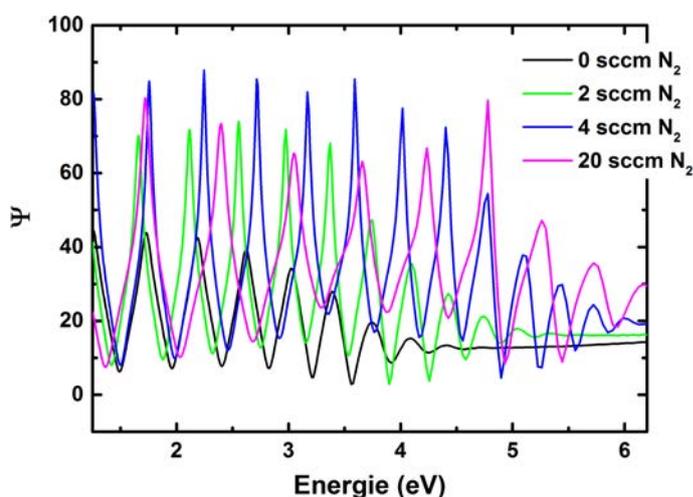


FIGURE V.30 – Angle ellipsométrique Ψ en fonction de l'énergie en eV pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur pour $F_{N_2} = 0, 2, 4$ et 20 sccm.

Le modèle utilisé pour les calculs des épaisseurs et des constantes optiques n et k est constitué d'un empilement de 3 phases telles que représentées par le schéma de la figure V.31. Le substrat

de silicium est considéré comme un milieu semi-infini et ses caractéristiques optiques sont tirées de la bibliothèque du logiciel WVASE de l'ellipsomètre. Le film mince de SiCN est modélisé comme l'empilement de 2 couches :

- La première, au-dessus du substrat, est appelée bulk et la dispersion de ses constantes optiques est modélisée à partir d'oscillateurs de Tauc-Lorentz et d'oscillateur gaussiens. Cette couche est supposée uniforme.
- La seconde, à l'interface avec l'air, est une couche de rugosité supposée composée à 50% de vide et à 50% du matériau bulk. Les constantes optiques de cette couche sont obtenues en appliquant la théorie des milieux effectifs de Bruggeman.

Mis à part pour l'échantillon élaboré sans flux d'azote, le meilleur accord entre les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle demandait l'introduction d'un caractère anisotrope pour la couche bulk. Dans notre modèle, la biréfringence est supposée uniaxiale avec l'axe extraordinaire selon la normale à la surface du substrat.



FIGURE V.31 – Schéma des différentes couches du modèle ellipsométrique utilisé pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur.

Les épaisseurs totales (bulk + couche de rugosité) obtenues par ellipsométrie sont comparées avec les épaisseurs mesurées par MEB et par ASUVIR dans la figure V.32. Les valeurs obtenues par ces 3 techniques et les tendances en découlant sont en bon accord. Le modèle ellipsométrique supposé semble donc se confirmer.

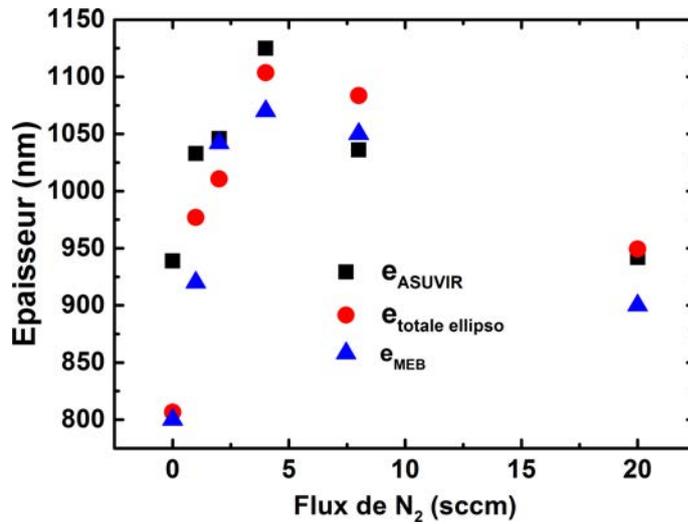


FIGURE V.32 – Comparaison des épaisseurs totales obtenues par ellipsométrie avec les valeurs obtenues par ASUVIR et observations MEB.

La figure V.33 donne l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie en eV et du flux d'azote injecté dans le mélange plasmagène. La figure V.34 permet la comparaison entre les indices calculés par ASUVIR dans l'IR et ceux calculés en ellipsométrie à $1\ \mu\text{m}$ (soit la valeur la plus proche de la gamme atteinte par FT-IR). On constate la même tendance à la décroissance de n dans les 2 cas, ainsi que des valeurs assez proches pour les deux techniques. Ces valeurs d'indices de réfraction relativement basses par rapport à celles des indices de réfraction de matériaux de type SiC et SiN se retrouvent également dans la littérature pour des films déposés par PECVD à partir d'organosiliciés [Sha12] [Gur12] [Fai15]. Ces indices faibles sont attribués à un caractère organique prononcé et une forte incorporation d'hydrogène dans les films.

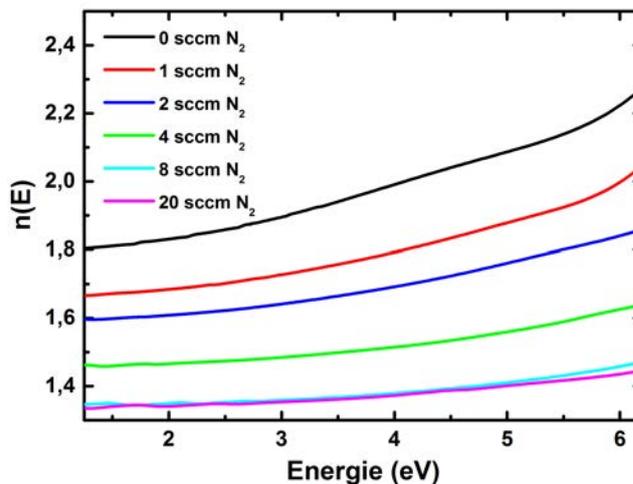


FIGURE V.33 – Indice de réfraction selon l'axe ordinaire en fonction de l'énergie en eV pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur en fonction de F_{N_2} .

Le matériau devient de plus en plus diélectrique avec l'augmentation de l'insertion d'azote dans le

mélange gazeux. Cette observation est cohérente avec une couche de plus en plus poreuse à mesure que l'on augmente le taux d'azote.

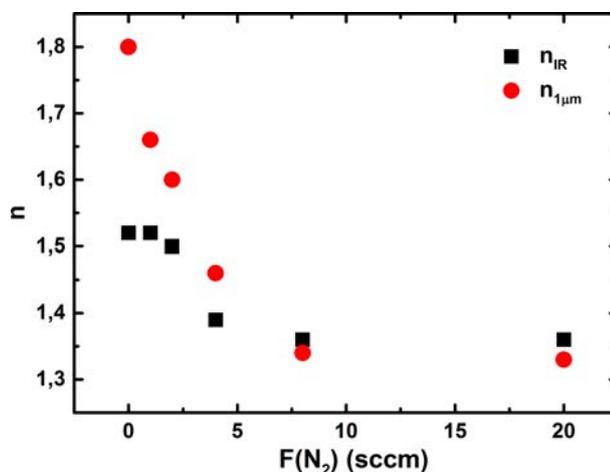


FIGURE V34 – Comparaison entre l'indice de réfraction calculé dans l'IR par ASUVIR (carrés noirs) et l'indice de réfraction à 1µm calculé par ellipsométrie (cercles rouges) pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur en fonction de F_{N_2} .

La biréfringence exprimée en pourcentage en fonction du flux d'azote est présentée dans la figure V35. On constate que les films déposés ont une biréfringence plus importante à mesure que l'on injecte de l'azote dans le mélange plasmagène. Une première hypothèse concernant la provenance de cette biréfringence provient du caractère polymère des dépôts qui s'accroît avec l'insertion d'azote. Un matériau polymère suppose une certaine orientation des chaînes moléculaires le composant et donc peut entraîner une biréfringence.

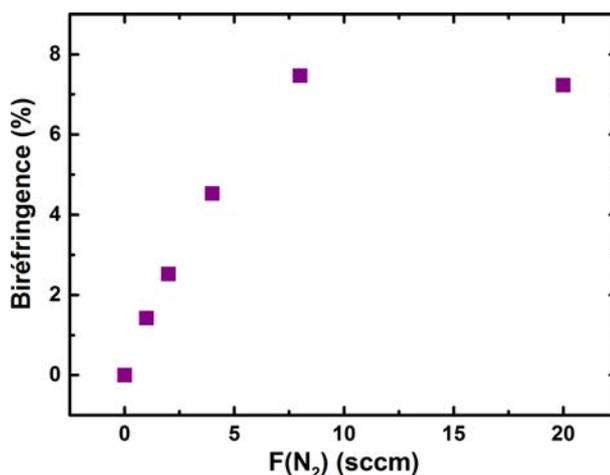


FIGURE V35 – Valeur de biréfringence en valeur absolue pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur en fonction de F_{N_2} .

Le coefficient d'extinction des films diminue avec l'injection d'azote dans le mélange plasmagène (figure V36), confirmant les observations faites à partir de la figure V30. En accord avec les mesures

UV-visible, montrant un matériau avec une bonne transparence dans le visible, on note que les valeurs de k sont relativement basses, ce qui est un atout indéniable pour une application photovoltaïque en tant que couche anti-reflet.

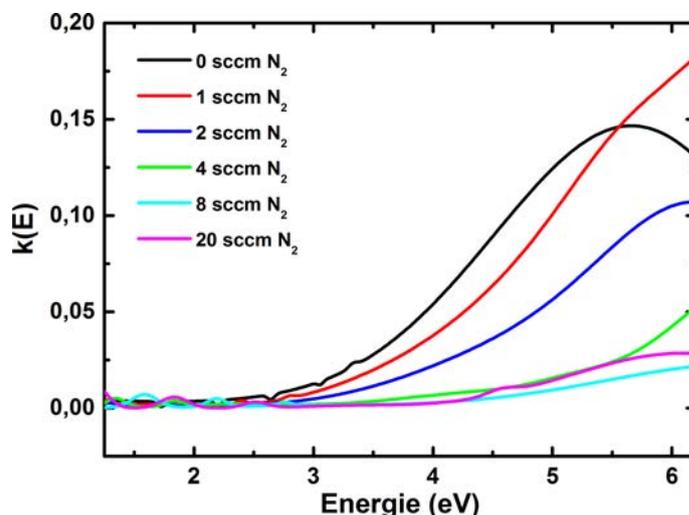


FIGURE V.36 – Coefficient d'extinction selon l'axe ordinaire en fonction de l'énergie en eV pour les échantillons déposés par plasma ECR avec TMS comme précurseur en fonction de F_{N_2} .

V.6 Contrôle des propriétés

On peut dégager plusieurs axes pour la compréhension et le contrôle des propriétés optiques des films minces de SiC_xN_y :

- la composition,
- l'ordre,
- et la densité.

L'influence de la composition sur les propriétés optiques est mise en évidence par les films déposés par pulvérisation cathodique magnétron : ceux-ci gardent une structure et une densité similaire et voient leur indice de réfraction dans l'IR chuter avec l'insertion d'azote.

Les films déposés par plasma ECR micro-onde ont un comportement similaire face au changement de composition depuis un type SiC vers un type SiN, mais la composition joue un rôle moins important pour les propriétés optiques que la structure et la densité.

Idéalement, un matériau cristallin est parfaitement ordonné et un matériau amorphe est "parfaitement" désordonné. En réalité, les matériaux cristallins contiennent des défauts (atomes substitués, lacunes, défauts structuraux, etc.) et les amorphes peuvent présenter un ordre à courte distance à l'échelle de quelques atomes. De la même manière, un matériau idéalement dense n'existe pas, et le paramètre p présenté plus tôt représente l'écart à cet idéal.

Nous proposons deux moyens d'étendre les plages d'indice de réfraction atteinte par les films minces présentés dans cette thèse. Comme les indices de réfraction IR des films sont relativement bas, nous avons cherché à les augmenter :

- en modifiant leur structure et notamment leur densité par la diminution du débit de précurseur,
- et par enrichissement des films en silicium via une source additionnelle au gaz précurseur.

V.6.a Diminution du débit de précurseur

Afin d'approfondir notre compréhension de la structure des films déposés par plasma ECR avec précurseur organosilicié, nous avons déposés 3 échantillons dans les mêmes conditions que les échantillons déposés dans le mélange TMS/Ar/N₂ avec F_{N₂} = 4 sccm (tableau V.3) mais en divisant tous les débits de gaz par 4 et avec 3 temps de dépôts différents.

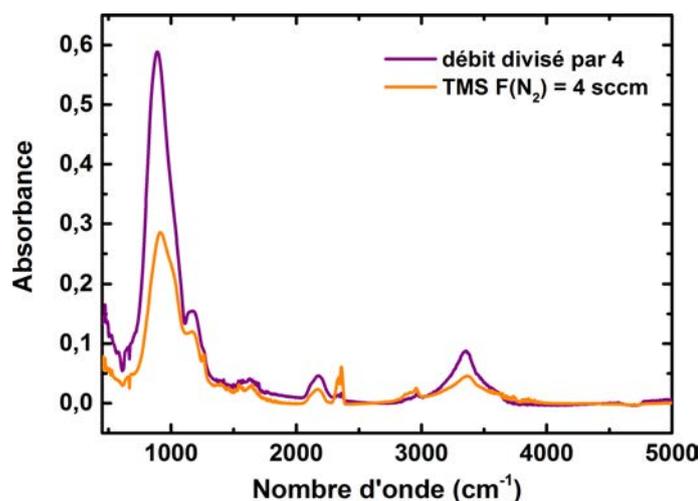


FIGURE V.37 – Spectres corrigés et normalisés des films déposés par PE-CVD avec un mélange TMS/Ar/N₂ dans les mêmes proportions et deux débits totaux différents (30 sccm et 7,5 sccm)

D'après les spectres FT-IR corrigés et normalisés et l'épaisseur pour les 2 débits (figure V.37), les liaisons chimiques sont globalement inchangées. Cependant, on note des densités de liaisons plus élevées pour les films déposés à faible débit, sauf pour les liaisons C-H entre 2700 et 3100 cm⁻¹ et Si-CH₍₃₎_x à 1253 cm⁻¹ pour lesquelles la tendance est inversée. L'augmentation de la densité de liaison notamment pour la région *fingerprint* atteste d'une certaine densification des films à faible débit. De la même manière, une chute des densités de liaisons pour C-H et Si-CH₍₃₎_x met en lumière un changement dans la structure du film. Le caractère polymère du film est atténué pour les plus faibles débits de précurseur, ce qui s'explique bien par la diminution du paramètre de Yasuda (W/FM).

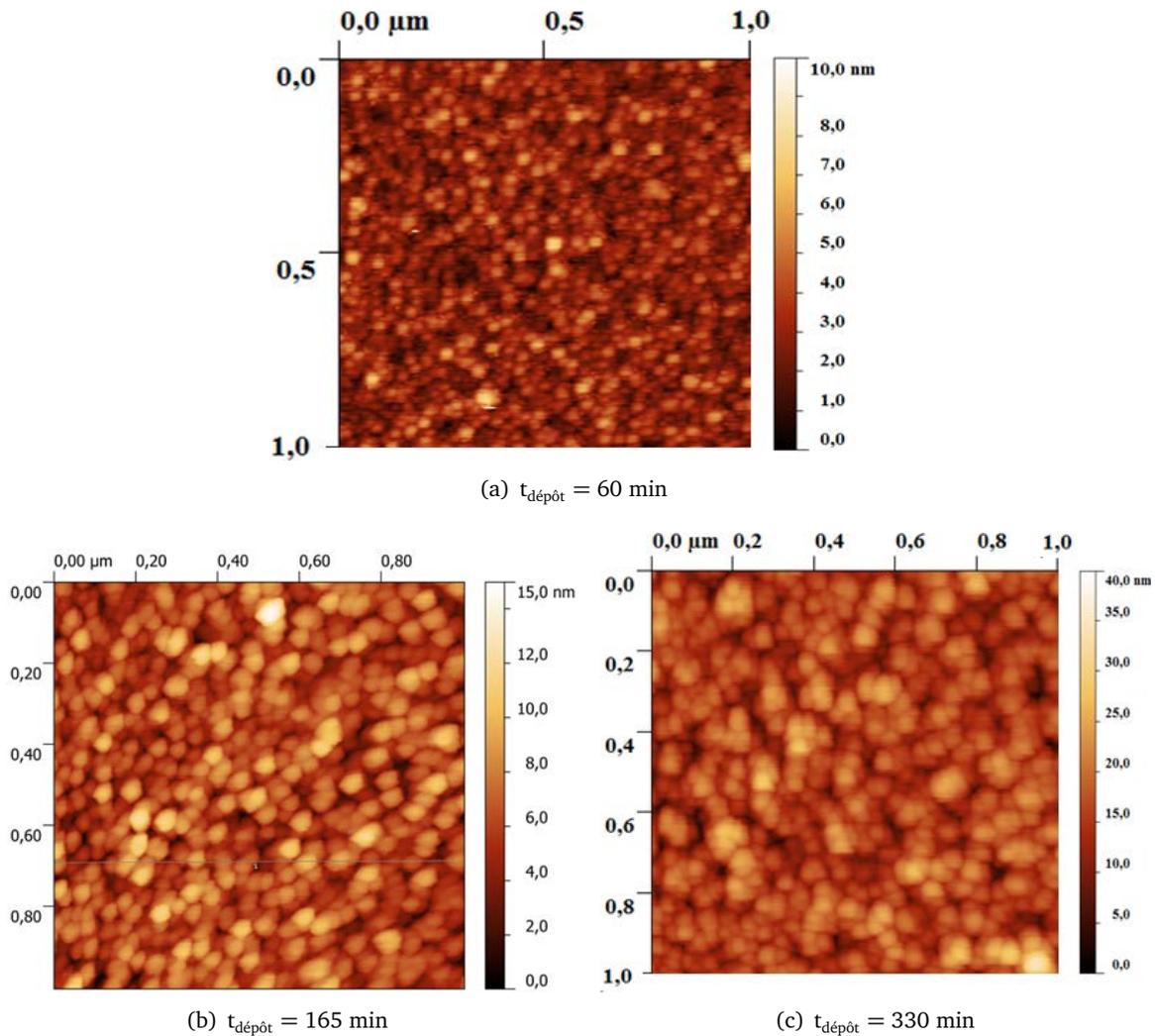


FIGURE V.38 – Images AFM de la surface des échantillons déposés à débit réduit (flux total = 7,5 sccm) avec différents temps de dépôt : (a) 60 minutes, (b) 165 minutes et (c) 330 minutes.

Les topographies de surface par AFM des 3 échantillons déposés à faible débit sont présentées figures V.38. La figure (figure V.39) montre la dépendance de la rugosité de surface en fonction de l'épaisseur des films. La rugosité augmente avec l'épaisseur des films, ce qui est couramment observé pour les films à mode de croissance colonnaire.

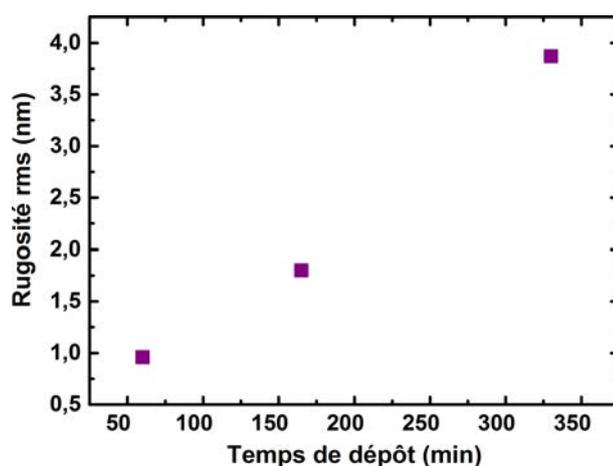


FIGURE V.39 – Rugosité rms mesurée par AFM en fonction du temps de dépôt pour les films minces déposés à faible débit. Les rugosités mesurées pour ces échantillons sont de : 0,96 nm pour $t_{\text{dépôt}} = 60$ min, 1,80 nm pour $t_{\text{dépôt}} = 165$ min et 3,87 pour $t_{\text{dépôt}} = 330$ min.

De plus, les surfaces pour $t_{\text{dépôt}} = 60$ min et 165 min sont très homogènes et composées de grains réguliers (environ 30 nm de diamètre pour $t_{\text{dépôt}} = 60$ min et environ 40 nm de diamètre pour $t_{\text{dépôt}} = 165$ min). Pour $t_{\text{dépôt}} = 330$ min, les grains de base sont toujours présents, mais organisés en îlots comme pour les films déposés à plus fort débit.

Concernant les propriétés optiques, la densification du film via la diminution du débit de pré-curseur apporte bien une hausse de l'indice de réfraction (dans l'IR) : en divisant le débit par 4, n_{IR} passe de 1,44 à 1,54.

V.6.b Ajout d'une source de silicium

Vu la faible teneur en silicium des dépôts à base de TMS analysés dans ce chapitre, il apparaît judicieux d'enrichir les films minces en silicium afin de se rapprocher du ratio C:Si des dépôts PVD affichant des indices de réfraction IR plus élevés. Il semble de plus que la densité de liaisons pour Si-C conditionne la valeur de l'indice de réfraction des films minces de SiC_xN_y .

Nous avons repris les conditions de dépôt des échantillons déposés par plasma ECR avec le mélange TMS/Ar/N₂ où $F_{\text{N}_2} = 2$ sccm (tableau V.3) et avons ajouté au procédé la pulvérisation d'une cible de silicium monocristallin (diamètre = 2 pouces, épaisseur = 500 μm). Trois différentes puissances ont été appliquées $P_{\text{RF}} = 0, 100$ et 200 W.

Les spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur (figure V.40) montrent que les liaisons C-H et Si-(CH₃)_x voient leurs densités de liaison chuter avec l'application d'une puissance RF sur la cible de Si. L'augmentation de la densité de liaison de Si-C à 840 cm^{-1} se couple à cela. On a donc une meilleure incorporation du silicium dans les films minces, et une modification de la structure avec la baisse des liaisons C-H qui atteste d'un caractère plus inorganique.

La topographie de surface est également modifiée par l'ajout d'une source de silicium par PVD. Le tableau V.8 résume l'évolution de la rugosité de surface des films suivant P_{RF} appliquée sur la

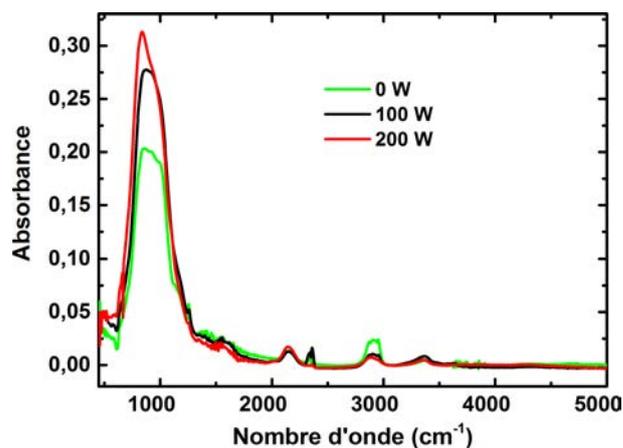


FIGURE V.40 – Spectres FT-IR corrigés et normalisés à l'épaisseur des échantillons déposés par un plasma hybride en fonction de la puissance RF appliquée.

P_{RF} (W)	Rugosité rms (nm)
0	5,19
100	2,68
200	2,28

TABLE V.8 – Rugosité de surface déterminée par AFM en fonction de la puissance RF appliquée à la cible de silicium

cible. On constate qu'à mesure de l'augmentation de P_{RF} , la rugosité diminue. On attribue cela à la densification du film qui résulte d'une incorporation de Si accrue.

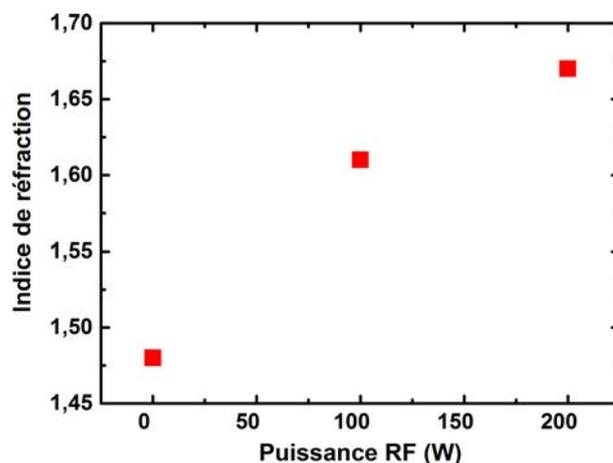


FIGURE V.41 – Indice de réfraction IR des échantillons déposés par un plasma hybride en fonction de la puissance RF appliquée

L'impact de cet enrichissement en silicium conjoint à une densification est bien répercuté sur les propriétés optiques examinées notamment à travers l'indice de réfraction dans l'IR des films. La figure V.41 montre que l'application d'une puissance RF sur la cible de Si mène comme attendu à la

hausse de n_{IR} .

V.7 Conclusion

Nous avons étudié l'effet de l'injection d'azote dans les mélange TMS/Ar et HMDSN /Ar par plasma ECR et comparé avec les études en PVD dans le mélange Ar/N₂ avec une cible de SiC. Ces derniers présentent un caractère inorganique quel que soit le taux d'azote. Les films déposés par plasma ECR présentent un caractère inorganique à faible taux d'azote et deviennent organiques à fort flux d'azote.

L'étude par spectroscopie optique d'émission de la décharge par plasma ECR dans le mélange TMS/Ar/N₂ montre une décroissance des raies atomiques du Si et de H avec l'injection d'azote. On constate également une augmentation des raies de CN et NH avec une saturation au-delà de $F_{N_2} = 8$ sccm. Ces deux observations indiquent une dissociation moins efficace de TMS à fort taux d'azote.

Pour les films obtenus dans les mélange TMS/Ar/N₂ et HMDSN /Ar/N₂ par plasma ECR, une certaine porosité apparaît à fort taux d'azote. Pour un taux modéré d'azote, les films présentent une très faible rugosité rms (~ 3 nm).

Les films déposés à partir de TMS et HMDSN présentent une forte concentration en C, mais contiennent environ deux fois moins de Si. Les analyses par SIMS ont permis d'obtenir le profil de composition depuis la surface jusqu'au substrat. Avec des flux entre 0 et 4 sccm d'azote, l'épaisseur des films augmente mais leur tenue au bombardement ionique diminue avec le flux d'azote.

On ne peut pas séparer complètement composition et densité de structure : en insérant de l'azote dans le mélange gazeux, une importante modification du mode de croissance est constatée. Les changements induits par l'insertion d'azote dans le mélange TMS/Ar ne sont pas visibles uniquement sur la composition des films minces. Il faut également tenir compte des modifications structurelles induites par la présence d'azote dans la décharge.

L'indice de réfraction des films minces diminue avec l'augmentation du flux d'azote dans le mélange gazeux. Cette diminution est due à la fois au changement de composition du film passant d'un type Si-C à un type Si-N à l'indice plus faible, mais aussi à la modification du mode de croissance colonnaire qui devient de moins en moins dense à mesure que le flux d'azote augmente. Les indices constatés restent cependant relativement faibles (entre 1,35 et 1,8 à 600 nm) et cela est attribué à la faible réticulation des films, limitée par leur teneur en Si relativement basse. Un caractère anisotrope est constaté pour les films obtenus avec $F_{N_2} > 2$ sccm. Par ailleurs, contrairement aux films obtenus par PVD qui sont très absorbants, les films déposés par CVD sont transparents dans une large plage. La transparence est améliorée par l'injection d'azote.

Le fonctionnement à faible débit total diminue la vitesse de dépôt, mais améliore très sensiblement le caractère inorganique des films déposés et augmente leur indice de réfraction dans l'IR.

Nous avons développé un procédé hybride innovant composé de deux excitations plasma différentes : à la décharge plasma ECR micro-onde, nous avons ajouté un plasma magnétron RF pour pulvériser une cible de Si et enrichir le dépôt en silicium. Dans ce cas, des indices de réfraction

plus élevés sont atteints, et on constate une densification du film marquée par l'augmentation de la densité de liaison Si-C et une diminution du caractère organique.

Conclusion

Les films minces de SiCN sont des matériaux versatiles dont les propriétés optiques, mécaniques, électroniques, etc. peuvent être modulées en fonction de leur stœchiométrie, les rendant très attractifs pour de nombreuses applications. Les procédés plasmas sont les plus couramment employés pour déposer ces films.

Les plasmas à basse pression permettent un bon contrôle des espèces réactives et des vitesses de dépôt. L'utilisation de plusieurs applicateurs ECR permet d'obtenir une bonne homogénéité du dépôt applicable au traitement de grandes surfaces. L'emploi d'organosiliciés assure la sécurité et la facilité de mise en œuvre du procédé. De plus, la pré-existence de liaisons Si-C et/ou Si-N dans ces molécules aident à l'incorporation de ces liaisons dans le dépôt.

Dans ce travail de thèse, nous avons mis au point un réacteur de dépôt de SiCN par PE-CVD ECR micro-onde à base d'organosiliciés (HMDSN et TMS). Dans une optique de contrôle de procédé, nous avons développé des diagnostics optiques *in situ* en temps réel pertinents et originaux qui sont la réflectométrie et le FT-IR *in situ*. Le développement d'un logiciel a permis le traitement de la ligne de base des spectres FT-IR bruts afin d'obtenir l'épaisseur et l'indice infrarouge des films minces *in situ* et *ex situ*. Cette étape de traitement de la ligne de base est essentielle pour procéder à la déconvolution des spectres FT-IR dans de bonnes conditions. La réflectométrie permet d'accéder à la cinétique de la croissance. La caractérisation des dépôts synthétisés a permis de contrôler le procédé permettant d'obtenir des films à propriétés fonctionnelles visées.

Afin d'obtenir les dépôts les plus denses, aux indices de réfractions les plus élevés et présentant une bonne résistance à l'oxydation, il convient d'utiliser une température de dépôt élevée, un faible flux de précurseur, une puissance micro-onde élevée et une faible concentration d'azote dans le mélange gazeux.

Nous avons établi qu'un mode de croissance colonnaire existe dans les films déposés par PE-CVD ECR micro-onde : il existe un profil de densité détecté en réflectométrie lié à ce mode de croissance. Les liaisons Si-CH₃ et C-H sont de bons indicateurs pour évaluer le caractère organique ou non du film mince. La hausse de la température de dépôt, tout comme la baisse du flux de précurseur, amène une décroissance des densités de liaisons des groupements organiques et une hausse des densités des liaisons Si-C et Si-N, menant à des films mieux réticulés, des structures de croissance plus denses et

des indices de réfraction plus élevés.

Le vieillissement inégal des films minces révèle qu'une forte concentration de N₂ (plus de 4 sccm) dans le mélange gazeux donne des films minces s'oxydant rapidement à l'air.

Les changements induits par l'insertion d'azote dans le mélange TMS/Ar ou HMDSN/Ar ne sont pas visibles uniquement sur la composition des films minces. Il faut également tenir compte des modifications structurales induites par la présence d'azote dans la décharge.

L'indice de réfraction des films minces diminue avec l'augmentation du flux d'azote dans le mélange gazeux. Cette diminution est due à la fois au changement de composition du film passant d'un type Si-C à un type Si-N à l'indice plus faible, mais aussi à la modification du mode de croissance colonnaire qui devient de moins en moins dense à mesure que le flux d'azote augmente. Les indices constatés restent cependant relativement faibles (entre 1,3 et 1,8 à 600 nm) et cela est attribué à la faible réticulation des films, limitée par leur teneur en Si relativement basse.

Nous avons développé un procédé hybride innovant combinant deux excitations plasma différentes : une décharge PE-CVD ECR micro-ondes couplée à un plasma magnétron RF avec une cible de Si qui permet enrichir le dépôt en silicium. Le film est plus riche en liaisons de type Si-C et l'indice dans l'infrarouge est augmenté.

Ces travaux ouvrent la voie à de nouvelles études plus fines. Grâce aux outils de caractérisation optique *in situ*, il sera plus aisé d'étudier finement le rôle des interfaces permettant de mieux contrôler les modes de croissance des films minces. L'étude de la réactivité des plasmas et la décomposition des précurseurs dans les diverses configurations expérimentales par FT-IR, OES et éventuellement par LIF (fluorescence induite par laser) sur l'hydrogène atomique permettront de mieux appréhender la phase gazeuse. La corrélation avec le dosage de l'hydrogène dans les films deviendra possible. L'étude du bombardement ionique dans ces décharges aussi bien ECR que hybride permettra de mieux contrôler la composition et la morphologie des films. La caractérisation plus fine des propriétés optiques des films par ellipsométrie, en développant des modèles plus adaptés à nos couches, pourra être appréhendée en s'appuyant sur les mesures par réflectométrie et FT-IR.

Bibliographie

- [AC04] AFANASYEV-CHARKIN I.V., NASTASI M. *Journal of Applied Physics* 96, (2004), 7681
- [AC05] AFANASYEV-CHARKIN I., NASTASI M. *Surface and Coatings Technology* 199, (2005), 38
- [Baa09] BAAKE O., FAINER N.I., HOFFMANN P., KOSINOVA M.L., RUMYANTSEV Y.M., TRUNOVA V.A., KLEIN A., ENSINGER W., POLLAKOWSKI B., BECKHOFF B., ULM G. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 603, (2009), 174
- [Bad97] BADZIAN A., BADZIAN T. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15, (1997), 3
- [Bad98] BADZIAN A., BADZIAN T., DRAWL W., ROY R. *Diamond and Related Materials* 7, (1998), 1519
- [Bad99] BADZIAN A., BADZIAN T., ROY R., DRAWL W. *Thin Solid Films* 354, (1999), 148
- [Bel14] BELMAHI M., BULOUL S., THOUVENIN A., DE POUQUES L., HUGON R., LE BRIZOUAL L., MISKA P., GENÈVE D., VASSEUR J.L., BOUGDIRA J. *Plasma Processes and Polymers* 11, (2014), 551
- [BL06] BLASZCZYK-LEZAK I., WROBEL A., BIELINSKI D. *Thin Solid Films* 497, (2006), 35
- [Bou05] BOUSQUET A. Dépôt de couches minces par plasma pulsé radiofréquence et basse pression en mélange hexaméthylidisiloxane / oxygène. Thèse de doctorat, Nantes (2005)
- [Bou14] BOUSQUET I. PACVD haute densité d'organosiliciés pour la réalisation de couches minces SiCN :H antireflet et de passivation de Cellules PV Silicium cristallin. Thèse de doctorat (2014)
- [Bul09] BULOUL S., LE BRIZOUAL L., HUGON R., DE POUQUES L., BELMAHI M., MIGEON H.N., BOUGDIRA J. *Plasma Processes and Polymers* 6, (2009), S576
- [Bul10] BULOUL S. Dépôt de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde : caractérisation du procédé et des films synthétisés dans un mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/hexaméthylidisilazane. Thèse de doctorat, Nancy 1 (2010)
- [Bul11] BULOUL S., LE BRIZOUAL L., MISKA P., DE POUQUES L., HUGON R., BELMAHI M., BOUGDIRA J. *Thin Solid Films* 520, (2011), 245
- [Bul12] BULOUL S., LE BRIZOUAL L., MISKA P., DE POUQUES L., BOUGDIRA J., BELMAHI M. *Surface and Coatings Technology* 208, (2012), 46
- [Cha01] CHANG H.L., KUO C.T. *Diamond and Related Materials* 10, (2001), 1910
- [Cha02] CHANG H.L., HSU C.M., KUO C.T. *Applied Physics Letters* 80, (2002), 4638
- [Cha04] CHANG W.R., FANG Y.K., TING S.F., CHEN S.F., LIN C.Y., HWANG S.B., CHANG C.N. *Journal of Electronic Materials* 33, (2004), 181

- [Che96] CHEN L., YANG C., BHUSARI D., CHEN K., LIN M., LIN J., CHUANG T. *Diamond and Related Materials* 5, (1996), 514
- [Che97] CHEN L., BHUSARI D., YANG C., CHEN K., CHUANG T., LIN M., CHEN C., HUANG Y. *Thin Solid Films* 303, (1997), 66
- [Che98] CHEN L.C., CHEN C.K., WEI S.L., BHUSARI D.M., CHEN K.H., CHEN Y.F., JONG Y.C., HUANG Y.S. *Applied Physics Letters* 72, (1998), 2463
- [Che99a] CHEN K., WU J.J., WEN C., CHEN L., FAN C., KUO P, CHEN Y., HUANG Y. *Thin Solid Films* 355–356, (1999), 205
- [Che99b] CHEN L., CHEN K., WEI S., KICHAMBARE P, WU J., LU T., KUO C. *Thin Solid Films* 355–356, (1999), 112
- [Che05a] CHEN C., HUANG C., LIN Y., CHEN L., CHEN K. *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1126
- [Che05b] CHEN C., HUANG C., LIN Y., CHEN L., CHEN K., SU W. *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1010
- [Che05c] CHEN C.W., CHANG T.C., LIU P.T., TSAI T.M., TSENG T.Y. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8, (2005), G11
- [Che06a] CHEN C.W., HUANG C.C., LIN Y.Y., SU W.F., CHEN L.C., CHEN K.H. *Applied Physics Letters* 88, (2006), 073515
- [Che06b] CHENG W., LIN F., SHI W., MA X., SHEN D., ZHANG Y. *Materials Chemistry and Physics* 98, (2006), 500
- [Che08] CHEN C.H., YANG M.R., WU S.K. *Surface and Coatings Technology* 202, (2008), 2709
- [Che09] CHENG W., MA X. *Science in China Series E : Technological Sciences* 52, (2009), 28
- [Che10] CHEN Z., ZHOU J., SONG X., XU X., LIU Y., SONG J., MA Z., XIE E. *Optical Materials* 32, (2010), 1077
- [Cho08] CHOU T.H., FANG Y.K., CHIANG Y.T., LIN C.I., YANG C.Y. *Sensors and Actuators A : Physical* 147, (2008), 60
- [Col10] COLOMBO P., MERA G., RIEDEL R., SORARU G.D. *Journal of the American Ceramic Society* 93, (2010), 1805
- [Cou14] COUSTEL R., HAACKÉ M., ROUESSAC V., DURAND J., DROBEK M., JULBE A. *Microporous and Mesoporous Materials* 191, (2014), 97
- [Dir77] DIRKS A.G., LEAMY H.J. *Thin Solid Films* 47, (1977), 219
- [DM05] DI MUNDO R., D'AGOSTINO R., FRACASSI F., PALUMBO F. *Plasma Processes and Polymers* 2, (2005), 612
- [Dre97] DRESSLER W., RIEDEL R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15, (1997), 13
- [Du06] DU X.W., FU Y., SUN J., YAO P. *Journal of Applied Physics* 99, (2006), 093503
- [Du07] DU X.W., FU Y., SUN J., YAO P., CUI L. *Materials Chemistry and Physics* 103, (2007), 456
- [Dum02] DUMAY B., FINOT E., THEOBALD M., LEGAIE O., DURAND J., BACLET P., GOUDONNET J.P. *Journal of Applied Physics* 92, (2002), 6572
- [Edw80] EDWARDS D.F., OCHOA E. *Applied Optics* 19, (1980), 4130
- [Fai08] FAINER N., KOSINOVA M., RUMYANTSEV Y.M., MAXIMOVSKII E., KUZNETSOV F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, (2008), 661
- [Fai09] FAINER N.I., GOLUBENKO A.N., RUMYANTSEV Y.M., MAXIMOVSKII E.A. *Glass Physics and Chemistry* 35, (2009), 274
- [Fai15] FAINER N.I., PLEKHANOV A.G., GOLUBENKO A.N., RUMYANTSEV Y.M., RAKHLIN V.I., MAXIMOVSKI E.A., SHAYAPOV V.R. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, (2015), N3153
- [Fu02] FU Y., SUN C.Q., DU H., YAN B. *Surface and Coatings Technology* 160, (2002), 165
- [Gao07] GAO P, XU J., PIAO Y., DING W., WANG D., DENG X., DONG C. *Surface and Coatings Technology* 201, (2007), 5298
- [Gre05] GREGORI G., KLEEBE H.J., BREQUEL H., ENZO S., ZIEGLER G. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, (2005), 1393
- [Gre08] GREEN M.A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92, (2008), 1305
- [Gur12] GURUVENKET S., ANDRIE S., SIMON M., JOHNSON K.W., SAILER R.A. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, (2012), 5293

-
- [Haa15a] HAACKÉ M. Membranes PECVD à base de a-SiCxNyH pour la séparation de l'hydrogène. Thèse de doctorat (2015)
- [Haa15b] HAACKÉ M., COUSTEL R., ROUESSAC V., ROUALDÈS S., JULBE A. *Plasma Processes and Polymers* 13, (2015), 258
- [Har86] HARBECKE B. *Applied Physics B* 39, (1986), 165
- [Hea91] HEAVENS O.S. *Optical Properties of Thin Solid Films*, Courier Corporation 1991
- [Hoc08] HOCHE H., ALLEBRANDT D., BRUNS M., RIEDEL R., FASEL C. *Surface and Coatings Technology* 202, (2008), 5567
- [Hoc10] HOCHE H., PUSCH C., RIEDEL R., FASEL C., KLEIN A. *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 1, (2010), S21
- [Huh08] HUH C., KIM K.H., HONG J., KO H., KIM W., SUNG G.Y. *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, (2008), H296
- [Huh13] HUH C., KIM B.K., PARK B.J., JANG E.H., KIM S.H. *Nanoscale Research Letters* 8, (2013), 1
- [Ina85] INAGAKI N., KONDO S., HIRATA M., URUSHIBATA H. *Journal of Applied Polymer Science* 30, (1985), 3385
- [Jam05] JAMROZ P., ZYRNICKI W. *Diamond and Related Materials* 14, (2005), 1498
- [Jan13] JANOLIN P.E. *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie*
- [Jau00] JAUBERTEAU J.L., JAUBERTEAU I., AUBRETON J. *Chemical Physics Letters* 327, (2000), 351. 00000
- [Jed04] JEDRZEJOWSKI P., CIZEK J., AMASSIAN A., KLEMBERG-SAPIEHA J., VLCEK J., MARTINU L. *Thin Solid Films* 447–448, (2004), 201
- [Jua11] JUANG F.R., FANG Y.K., CHIANG Y.T., CHOU T.H., LIN C.I. *IEEE Sensors Journal* 11, (2011), 150
- [Kaf09a] KAFROUNI W. Membranes a-SiCxNy :H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium. Thèse de doctorat, Université Montpellier 2 (2009)
- [Kaf09b] KAFROUNI W., ROUESSAC V., JULBE A., DURAND J. *Journal of Membrane Science* 329, (2009), 130
- [Kim97] KIM M.T., LEE J. *Thin Solid Films* 303, (1997), 173
- [Kim98] KIM J.H., CHUNG K.W. *Journal of Applied Physics* 83, (1998), 5831
- [Kin11] KING S.W., FRENCH M., BIELEFELD J., LANFORD W.A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, (2011), 2970
- [Kin12] KING S.W., JACOB D., VANLEUVEN D., COLVIN B., KELLY J., FRENCH M., BIELEFELD J., DUTTA D., LIU M., GIDLEY D. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 1, (2012), N115
- [Kin15] KING S.W. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4, (2015), N3029
- [Kol06] KOLB R., FASEL C., LIEBAU-KUNZMANN V., RIEDEL R. *Journal of the European Ceramic Society* 26, (2006), 3903
- [Kou08] KOUAKOU P. Synthèse de films minces de CNx et de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde et par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy (2008)
- [Kro00] KROKE E., LI Y.L., KONETSCHNY C., LECOMTE E., FASEL C., RIEDEL R. *Materials Science and Engineering : R : Reports* 26, (2000), 97
- [Lia07] LIAO L., XU Z., LIU K.H., WANG W.L., LIU S., BAI X.D., WANG E.G., LI J.C., LIU C. *Journal of Applied Physics* 101, (2007), 114306
- [Lim08] LIMMANEE A., OTSUBO M., SUGIURA T., SATO T., MIYAJIMA S., YAMADA A., KONAGAI M. *Thin Solid Films* 516, (2008), 652
- [Lin02] LIN H., CHEN Y., LIN C., TONG Y., HWA L., CHEN K., CHEN L. *Thin Solid Films* 416, (2002), 85
- [Liu89] LIU A.Y., COHEN M.L. *Science* 245, (1989), 841
- [Ma08] MA S., XU B., WU G., WANG Y., MA F., MA D., XU K., BELL T. *Surface and Coatings Technology* 202, (2008), 5379
- [Mac86] MACLEOD H.A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4, (1986), 418

- [Maj07] MAJUMDAR A., SCHÄFER J., MISHRA P., GHOSE D., MEICHSNER J., HIPPLER R. *Surface and Coatings Technology* 201, (2007), 6437. 00000
- [Mes84] MESSIER R., GIRI A.P., ROY R.A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 2, (1984), 500
- [Mil12] MILOSEVIC M., KING S.W. *Journal of Applied Physics* 112, (2012), 093514
- [Mil13] MILOSEVIC M., KING S.W. *Applied Optics* 52, (2013), 4477
- [Mis07] MISHRA S., SHEKHAR C., RUPA P., PATHAK L. *Thin Solid Films* 515, (2007), 4738
- [Mis09] MISHRA S.K. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 6, (2009), 345
- [Mis13] MISHRA S.K., VERMA D., BYSAKH S., PATHAK L.C. *Journal of Nanomaterials* 2013
- [Oli92] OLIVER W., PHARR G. *J Mater Res* 7, (1992), 1564
- [Par03] PARK N.M., KIM S.H., SUNG G.Y. *Journal of Applied Physics* 94, (2003), 2725
- [Pea76] PEARSE R.W.B., GAYDON A.G. *The identification of molecular spectra*, Chapman and Hall London 1976
- [Pec06] PECH D. Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur. Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2006)
- [Pen10] PENG Y., ZHOU J., ZHANG Z., ZHAO B., TAN X. *Applied Surface Science* 256, (2010), 2189
- [Per08] PERRY F., BILLARD A., PIGEAT P. *Measurement* 41, (2008), 516
- [Pet10] PETER S., GÜNTHER M., HAUSCHILD D., RICHTER F. *Journal of Applied Physics* 108, (2010), 043303
- [Pet13a] PETER S., BERNÜTZ S., BERG S., RICHTER F. *Vacuum* 98, (2013), 81
- [Pet13b] PETER S., GÜNTHER M., BERG S., CLAUSNER A., RICHTER F. *Vacuum* 90, (2013), 155
- [Pro05] PROBST D., HOICHE H., ZHOU Y., HAUSER R., STELZNER T., SCHEERER H., BROSEITZ E., BERGER C., RIEDEL R., STAFAST H., KOKE E. *Surface and Coatings Technology* 200, (2005), 355
- [Pus11] PUSCH C., HOICHE H., BERGER C., RIEDEL R., IONESCU E., KLEIN A. *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 2, (2011), S119
- [Ray05] RAYNAUD P., DESPAX B., SEGUI Y., CAQUINEAU H. *Plasma Processes and Polymers* 2, (2005), 45
- [Rey03] REYES R., LEGNANI C., RIBEIRO PINTO P.M., CREMONA M., DE ARAUJO P.J.G., ACHETE C.A. *Applied Physics Letters* 82, (2003), 4017
- [Rie96] RIEDEL R., KIENZLE A., DRESSLER W., RUWISCH L., BILL J., ALDINGER F. *Nature* 382, (1996), 796
- [Sha71] SHAFFER P.T.B. *Applied Optics* 10, (1971), 1034
- [Sha12] SHAYAPOV V.R., RUMYANTSEV Y.M., FAINER N.I., AYUPOV B.M. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 86, (2012), 1716
- [Sil14] SILVA J.A., QUOIZOLA S., HERNANDEZ E., THOMAS L., MASSINES F. *Surface and Coatings Technology* 242, (2014), 157
- [Smi08] SMIRNOVA T.P., BADALIAN A.M., BORISOV V.O., BAKHTUROVA L.F., KAICHEV V.V., PODGORBUNSKAYA T.A., RAKHLIN V.I. *Inorganic Materials* 44, (2008), 1312
- [Str68] STRIGANOV A.R., SVENITSKII N.S. *Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms*, Springer Science 1968
- [Sun00] SUNDARAM K., ALIZADEH J. *Thin Solid Films* 370, (2000), 151
- [Swa83] SWANEPOEL R. *Journal of Physics E : Scientific Instruments* 16, (1983), 1214
- [Tab98] TABBAL M., MÉREL P., MOISA S., CHAKER M., GAT E., RICARD A., MOISAN M., GUJRATHI S. *Surface and Coatings Technology* 98, (1998), 1092
- [Tar00] TARNTAIR F.G., WEN C.Y., CHEN L.C., WU J.J., CHEN K.H., KUO P.F., CHANG S.W., CHEN Y.F., HONG W.K., CHENG H.C. *Applied Physics Letters* 76, (2000), 2630

-
- [Tho86] THORNTON J.A. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4, (1986), 3059
- [Tom08] TOMASELLA E., REBIB F., DUBOIS M., CELLIER J., JACQUET M. *Journal of Physics : Conference Series* 100, (2008), 082045
- [Tom09] TOMASELLA E., SPINELLE L., BOUSQUET A., REBIB F., DUBOIS M., EYPERT C., GASTON J.P., CELLIER J., SAUVAGE T. *Plasma Processes and Polymers* 6, (2009), S11
- [Vas06] VASSALLO E., CREMONA A., GHEZZI F., DELLERA F., LAGUARDIA L., AMBROSONE G., COSCIA U. *Applied Surface Science* 252, (2006), 7993
- [Ver73] VERBEEK W. PRODUCTION OF SHAPED ARTICLES OF HOMOGENEOUS MIXTURES OF SILICON CARBIDE AND NITRIDE, brevet, (1973)
- [Vet04] VETTER M., MARTIN I., ORPELLA A., PUIGDOLLERS J., VOZ C., ALCUBILLA R. *Thin Solid Films* 451–452, (2004), 340
- [Vlc03] VLCEK J., KORMUNDA M., CIZEK J., SOUKUP Z., PERINA V., ZEMEK J. *Diamond and Related Materials* 12, (2003), 1287
- [Wag06] WAGNER N.J., GERBERICH W.W., HEBERLEIN J.V. *Surface and Coatings Technology* 201, (2006), 4168
- [Wan04] WANG Y., MOITREYEE M., KUMAR R., SHEN L., ZENG K., CHAI J., PAN J. *Thin Solid Films* 460, (2004), 211
- [Wro80] WROBEL A.M., WERTHEIMER M.R., DIB J., SCHREIBER H.P. *Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry* 14, (1980), 321
- [Wro91] WROBEL A.M., KRYSZEWSKI M. *Progress in Colloid & Polymer Science* 85, (1991), 91
- [Wro02] WROBEL A.M., WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA A., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., HATANAKA Y., AOKI T., NAKANISHI Y. *Journal of Applied Polymer Science* 86, (2002), 1445
- [Wro03] WROBEL A.M., WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA A., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., NAKANISHI Y., AOKI T., HATANAKA Y. *Chemistry of Materials* 15, (2003), 1749
- [Wro07a] WROBEL A.M., BLASZCZYK-LEZAK I. *Chemical Vapor Deposition* 13, (2007), 595
- [Wro07b] WROBEL A.M., BLASZCZYK-LEZAK I. *Chemical Vapor Deposition* 13, (2007), 601
- [Wro11] WROBEL A.M., BLASZCZYK-LEZAK I., UZNANSKI P., GLEBOCKI B. *Plasma Processes and Polymers* 8, (2011), 542
- [Wro14a] WROBEL A.M., WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA A., UZNANSKI P. *Thin Solid Films* 564, (2014), 222
- [Wro14b] WROBEL A.M., WALKIEWICZ-PIETRZYKOWSKA A., UZNANSKI P. *Chemical Vapor Deposition* 20, (2014), 112
- [Xia00] XIAO X.C., LI Y.W., SONG L.X., PENG X.F., HU X.F. *Applied Surface Science* 156, (2000), 155
- [Xie03] XIE E., MA Z., LIN H., ZHANG Z., HE D. *Optical Materials* 23, (2003), 151
- [Yan06] YAN X., TAY B., CHEN G., YANG S. *Electrochemistry Communications* 8, (2006), 737
- [Yas73] YASUDA H., LAMAZE C.E. *Journal of Applied Polymer Science* 17, (1973), 1519
- [Yas78] YASUDA H., HIROTSU T. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* 16, (1978), 743
- [Zho10] ZHOU F., YUE B., WANG X., WU X., ZHUGE L. *Journal of Alloys and Compounds* 492, (2010), 269

Résumé

Les films à base de Si, C et N sont des matériaux multifonctionnels aux propriétés optiques, électroniques et mécaniques attractives pour des applications dans le domaine du photovoltaïque et de la microélectronique entre autres. Il existe une forte dépendance de ces propriétés par rapport à la structure. Ce travail de thèse a plusieurs objectifs. Le premier objectif est la mise au point d'un procédé de dépôt de films minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ dans un réacteur CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec les précurseurs organosiliciés hexaméthylsilazane (HMDSN) et tétraméthylsilane (TMS). Le second objectif est la caractérisation des dépôts synthétisés dans ce nouveau réacteur et le développement d'outils de diagnostic afin d'étudier le dépôt en cours de croissance. Deux techniques de caractérisation *in situ* ont été développées. Un procédé d'extraction de la ligne de base interférentielle des spectres FT-IR permet la détermination des paramètres optiques dans l'infrarouge (indice de réfraction et épaisseur) du film sondé. Ce diagnostic est adapté aussi bien à une analyse post-dépôt qu'au contrôle de procédé *in situ* en temps réel. De plus, la mise au point de la technique de réflectométrie a permis le suivi et le contrôle des dépôts lors de leur croissance dans le domaine visible. L'influence de la température de dépôt, du flux de précurseur et de la puissance injectée dans le plasma ainsi que le vieillissement des films à l'air ont été étudiés dans un premier temps. Ces études ont permis l'établissement des paramètres de dépôts optimaux et la détermination des conditions menant aux dépôts les plus denses avec la meilleure résistance à l'oxydation. Dans un second temps, l'étude de l'influence du taux d'azote dans le mélange gazeux a permis la synthèse de films avec une composition variée allant d'un type SiC:H à un type SiN:H et ainsi d'obtenir une large gamme d'indices de réfraction. Enfin, l'utilisation d'un procédé de dépôt hybride innovant couplant le plasma ECR micro-onde dans un mélange gazeux contenant TMS à la pulvérisation magnétron RF d'une cible de Si, a mené à la synthèse de films plus riches en silicium améliorant la densité de liaisons Si-C et entraînant la hausse de l'indice de réfraction IR des films.

Abstract

Si, C and N based thin films are multifunctional materials with optical, electronical and mechanical properties showing great potential for photovoltaic and microelectronic applications and more. Those properties exhibit a strong dependency upon the structure of the thin film. Several goals were set for this thesis work : (i) the development of an ECR microwave plasma assisted CVD deposition reactor using two organosilicon precursors hexamethylsilazane (HMDSN) and tetramethylsilane (TMS), (ii) the characterization of SiCN thin films deposited in this reactor, and the development of optical diagnosis tools suited for the analysis of the growing film. Two *in situ* characterization techniques have been developed. The interferential baseline extraction from FT-IR spectra enables the determination of thin film optical parameters (refractive index and thickness) in the infrared range. This diagnosis is applied as well with post-deposition analysis and with real time *in situ* control of the deposition process. Moreover, the development of a reflectometry diagnosis has allowed to monitor and control the deposition process in the visible range. Influence of substrate temperature, precursor flow and plasma power as well as thin film ageing has been studied. Those analysis has enabled the derivation of optimal deposition conditions leading to denser films with better oxidation resistance. Then, the variation of nitrogen concentration in the gaseous mixture has led to the synthesis of a wide variety of thin film compositions ranging from SiC like to SiN like thin films with a large range of refractive index. Finally, we developed an innovative hybrid system coupling an ECR microwave plasma with the RF magnetron pulverization of a Si target. Si-richer thin films have been synthesized allowing the formation of denser thin films with higher refractive indices owing to an increase in Si-C bonding.

