



HAL
open science

**Etude des interactions plasma/surface pour la
compréhension de la croissance de couches minces
SiCN : H et leur interface film/substrat : répercussions
sur leurs propriétés**

Beatrice Plujat

► **To cite this version:**

Beatrice Plujat. Etude des interactions plasma/surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN : H et leur interface film/substrat : répercussions sur leurs propriétés. Autre. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0019 . tel-01590593

HAL Id: tel-01590593

<https://theses.hal.science/tel-01590593>

Submitted on 19 Sep 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par
UNIVERSITÉ DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale:
Énergie Environnement E²
Et de l'unité de recherche **CNRS-PROMES**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Présentée par **Béatrice PLUJAT**

**Étude des interactions plasma/surface pour la
compréhension de la croissance de couches minces
SiCN:H et de leur interface film/substrat :
répercussions sur leurs propriétés.**

Soutenue le 24 février 2017 devant le jury composé de :

S. ROUALDES	Maître de conférences, Université Montpellier, IEM	Rapporteur
P. RAYNAUD	Directeur de recherche, LAPLACE, Toulouse	Rapporteur
A. GRANIER	Directeur de recherche, IMN, Nantes	Examineur
A. GOULLET	Professeur, Université de Nantes, IMN	Examineur
É. TOMASELLA	Professeur, Université Blaise Pascal, ICCF	Examineur
R. HUGON	Maître de conférences, Université de Lorraine, IJL	Examineur
L. THOMAS	Professeur, UPVD/PROMES	Directeur
S. QUOIZOLA	Maître de conférences, UPVD/PROMES	Co-directeur

Remerciements

Il est très difficile pour moi d'exprimer ce que j'ai pu ressentir pendant ces trois années de thèse : beaucoup de joie et de bonne humeur, mais aussi de fatigue tant physique que morale. De nombreuses personnes ont partagé ces moments et ont permis la réalisation de ces travaux. Je leur adresse ici toute ma gratitude (en espérant n'oublier personne ^_^).

En premier lieu, mes remerciements vont à Mr Gilles Flamand de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du laboratoire PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire (PROMES) de Perpignan. Je remercie également Françoise Massines qui en plus de m'avoir accueillie dans l'équipe Photovoltaïque, Plasmas, Couches Minces (PPCM) a toujours su se montrer de bons conseils et attentionnée à mon égard.

Je ne pourrai jamais assez remercier mes deux directeurs de thèse : Laurent Thomas et Sébastien Quozola de m'avoir épaulée (et ce, avant même le début de ce projet). Une thèse est un exercice extrêmement complexe, aussi bien d'un point de vue professionnel qu'humain. Ce duo de choc, parfaitement complémentaire, a su tantôt me rassurer tantôt me booster, ma permis de me dépasser et de fournir, je l'espère, un travail de qualité à la hauteur de l'aide qu'ils m'ont apportée.

J'ai également eu la chance d'effectuer un travail collaboratif (ANR blanc HDPlasm-A-SiNOCH) avec d'autres laboratoires. Outre la possibilité de découvrir de nouvelles méthodes de travail et de nouveaux points de vue, cette collaboration a été l'occasion pour moi de rencontrer des personnes formidables qui se sont intéressées et surtout investies dans mes travaux. Sans pouvoir citer l'intégralité d'entres elles, je remercie tout de même plus particulièrement :

- Antoine Goulet, Christophe Cardinaud de m'avoir si bien accueilli durant ce mois passé à l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes). Merci également à Franck Petitgas et Yoan Gazal pour l'aide qu'ils m'ont apportée notamment pour l'adaptation de mon système de dépôt au réacteur nantais, des expériences qui fonctionnent immédiatement après un transfert technologique c'était du jamais vu pour moi !

- Éric Tomasella et Angélique Bousquet pour leur hospitalité au cours de mes différents séjours à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand. De m'avoir, avec l'aide de Lawrence Frezet, initiée à la résonance paramagnétique électronique, mais également pour les nombreux échanges que nous avons eus.

- Mohammed Belmahi, Robert Hugon ainsi que ma camarade de thèse Amanda Thouvenin pour leur accueil amical au sein de l'Institut Jean Lamour de Nancy. Je les remercie pour les nombreux conseils qu'ils ont prodigués durant mon séjour, et tout au long de notre collaboration.

De manière générale, je tiens à remercier les partenaires de cette ANR pour leur disponibilité, pour m'avoir accompagnée avec autant de bienveillance, pour l'ensemble de ces réunions et discussions sans lesquelles ce travail n'aurait pas eu la même richesse.

Il me manque encore à remercier bien des personnes ; parmi mes collègues et amis de Perpignan :

En premier lieu Manu sans qui toutes ces expérimentations n'auraient pu avoir lieu, pour tous ces bons moments passés à chasser les fuites sur mon réacteur... (ne le nie pas je suis sûre que tu es content de te

débarrasser de moi). Merci à Philippe et Faissal nos super héros de l'informatique, mais aussi à Marina pour la patience dont tu as fait preuve en m'expliquant les protocoles administratifs et pour la porte toujours ouverte aussi bien pour les pleurs que pour les rires. Et puis "Mamie Sylvie", quoi dire sur toi si ce n'est que malgré ton surnom, tu as été une mère pour de nombreux doctorants : tu as su faire vivre ce laboratoire comme personne, profite bien de ta retraite. Toute ma gratitude à Francis pour avoir pris le temps de se pencher sur mon travail, à Dimitri et Yonko pour les analyses MEB, à Hervé qui a consacré de nombreuses heures à la réalisation des mesures AFM et à leur interprétation. Sandrine je suis reconnaissante pour ton soutien moral quand je finissais tard le soir. Je remercie également Timothée pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de son stage.

Je n'oublie pas tous les bons moments passés à la pause repas avec Alain, Laurent, Sébastien, Manu, Nathalie, Arnaud, Thierry, Marie-Agnès, Françoise, Jean-Marie, Gilles...

Et bien sûr, je ne pouvais pas ne pas remercier celles et ceux avec qui j'ai passé tant de bon moments :

Laurie tu as été le plus génial des binômes que ce soit pour le grattage de réacteur ou pour les "croustinews", pour les pauses goûter (même si tu gardais tous les jouets kinder ^_^) et les super soirées. Jonjon je ne peux pas te remercier pour le grattage des réacteurs (vu que tu préférerais t'installer et nous regarder travailler), mais merci de m'avoir autant fait rire, merci pour les grillades et les repas de Noël qui, sans toi, n'auraient pas été les mêmes. Marianne, merci pour ta bonne humeur (ton petit grain de folie aussi) tu as rendu ma vie un peu plus facile, surtout ne change pas. Aurélie (autre partenaire de "croustinews") et Paul : ça a vraiment été un plaisir de travailler avec vous ! Merci également pour ces petites soirées fort sympathique (PS : si vous arrêtez la recherche ouvrez une pâtisserie !). Merci Rémy (Mr Pangolin) pour ces nombreux prêts à taux 0 de wafer (ne te reconvertis jamais en banquier). Merci à tous ceux qui ont rendu ce bureau plus joyeux : José, Juju, Jeff, Rémy dit "little bouddha", Paulette, Élie, Romain et Natalia.

Ne vous inquiétez pas je ne vous ai pas oubliés. Comme on dit, le meilleur pour la fin :

À Guillaume, Mélanie et Galdric (Mr. et Mme Patate), Vivian, Bastien, je vous remercie d'avoir supporté ma déprime, mais surtout mes absences bien trop nombreuses. Vous m'avez terriblement manqués et j'espère ne pas vous avoir blessés.

Papa, maman, à chaque fois que je me décourageais vous me répétiez qu'un jour ou l'autre mes efforts paieraient. Merci de m'avoir toujours fait confiance et de m'avoir épaulée. Le clan Grière : Sandra, Séb et mes deux Soleils (Emma et Esmée) merci d'avoir été là pour moi, de votre compréhension. Yannick, merci pour tes encouragements.

Et enfin je remercie celle qui est et sera toujours à la fois ma jumelle maléfique et mon petit ange : je peux toujours compter sur toi quelles que soit les circonstances. Je suis consciente de la chance que j'ai de t'avoir : Merci !

Sommaire

Remerciements	5
Introduction Générale	9
I- État de l'art	15
<i>I- 1. Dépôts par plasma</i>	15
I- 1.1. Généralités sur les plasmas	15
I- 1.1.1. Définition d'un plasma	15
I- 1.1.2. Notions importantes	16
I- 1.1.3. Phénomènes collisionnels	17
I- 1.2. Différents plasmas	19
I- 1.2.1. Plasmas à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique	19
I- 1.2.2. PVD et CVD	20
I- 1.2.3. PECVD	21
I- 1.2.4. Plasma PECVD micro-onde	21
I- 1.3. Intérêt des précurseurs organosiliciés liquides en plasma	22
<i>I- 2. Modes de croissance</i>	24
I- 2.1. Description de différents modes de croissance	24
I- 2.2. Paramètres influençant la croissance	26
<i>I- 3. Propriétés optiques et électriques : cas d'une application photovoltaïque cristallin silicium</i>	26
I- 3.1. Couche antireflet (CAR)	27
I- 3.2. Propriétés électriques	28
I- 3.2.1. Passivation chimique	30
I- 3.2.2. Passivation par effet de champ	30
<i>I- 4. Propriétés mécaniques</i>	31
I- 4.1. Dureté	31
I- 4.2. Module d'Young	32
I- 4.3. Ténacité	33
I- 4.4. Coefficient de frottement dynamique	34
I- 4.5. Taux d'usure et coefficient P/S ²	34
<i>I- 5. Famille des matériaux SiNOC:H</i>	36
I- 5.1. Oxyde de silicium	36
I- 5.2. Nitrure de silicium	36
I- 5.2.1. Nitrure de silicium stœchiométrique	36
I- 5.2.2. Nitrure de silicium hydrogéné	37
I- 5.3. Carbure de silicium hydrogéné	38
I- 5.4. Carbonitrure de silicium hydrogéné	38
<i>I-6. Conclusion</i>	39
II- Dispositifs expérimentaux	43
<i>II- 1. Réacteur plasma micro-ondes</i>	43
II- 1.1. Réacteur de dépôt	43
II- 1.1.1. Réacteur PECVD micro-onde	44
II- 1.1.2. Baie de pilotage	44
II- 1.1.3. Contrôle des gaz	45
II- 1.2. Sources micro-ondes	45
II- 1.3. Porte-substrat	46

II- 1.4. Précurseur et gaz plasmagène	47
II- 1.5. Conditions classiques d'élaboration des dépôts	47
<i>II- 2. Moyens de caractérisation optique du plasma : Spectroscopie d'émission optique.....</i>	<i>48</i>
<i>II- 3. Moyens de caractérisation des dépôts</i>	<i>51</i>
II- 3.1. Propriétés Physico-chimiques	51
II- 3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	51
II- 3.1.2. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	53
II- 3.1.3. Microscope électronique à balayage	54
II- 3.1.4. Microscope à Force Atomique	55
II- 3.1.5. EFM/AM-KFM	57
II- 3.2. Propriétés optiques : Ellipsométrie	60
II- 3.3. Propriétés électriques	62
II- 3.3.1. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	62
II- 3.3.2. C(V).....	65
II- 3.3.3. Décroissance de photoconductivité.....	67
II- 3.4. Propriétés Mécaniques	68
II- 3.4.1. Nano-indentation.....	68
II- 3.4.2. Profilométrie.....	68
II- 3.4.3. Tribométrie alternative	69
<i>II- 4. Conclusion.....</i>	<i>70</i>
III- Spectroscopie d'émission optique.....	75
<i>III- 1. Du nitrure au carbure (TMS > 10%)</i>	<i>76</i>
III- 1.1. Plasma d'Ar/NH ₃	76
III- 1.1.1.Évolution des espèces du plasma en fonction du pourcentage de NH ₃	76
III- 1.1.2. Évolution des espèces du plasma en fonction du temps	79
III- 1.2. Plasma de dépôt d'Ar/NH ₃ /TMS.....	80
III- 1.2.1.Évolution des espèces du plasma en fonction du rapport des débits TMS/NH ₃	80
III- 1.2.2.Évolution des espèces du plasma en fonction du temps	83
III- 1.2.3. Évolution des espèces du plasma en fonction de la distance au porte-échantillon	84
<i>III- 2. Nouveaux débits (TMS < 10% du mélange gazeux)</i>	<i>85</i>
III- 2.1. Évolution des espèces du plasma en fonction du ratio.....	86
III- 2.1.1. Plasma à fort taux d'argon	86
III- 2.1.2. Forte dilution dans NH ₃	88
<i>III- 3. Conclusion.....</i>	<i>89</i>
IV- Étude des premières étapes de croissance.....	95
<i>IV- 1. Effet du plasma d'Ar/NH₃ sur la future interface film/substrat.....</i>	<i>95</i>
<i>IV- 2. Propriétés optiques : indice de réfraction.....</i>	<i>98</i>
<i>IV- 3. Étude morphologique</i>	<i>99</i>
IV- 3.1. Morphologie des couches	99
IV- 3.1.1. Topographie et signal de phase	99
IV- 3.1.2. Rugosité	102
IV- 3.2. Modes de croissance.....	102
IV- 3.2.1. Courbes de portance	102
IV- 3.2.2. Croissance en deux étapes	104

<i>IV- 4. Propriétés chimiques des couches en fonction du temps de dépôt</i>	106
IV- 4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	106
IV- 4.2. Analyse par XPS.....	108
<i>IV- 5. Bilan sur les mécanismes de croissance</i>	109
<i>IV- 6. Vieillissement des dépôts</i>	111
IV- 6.1. Influence du budget thermique sur les premières étapes de croissance	111
IV- 6.2. Vieillissement au cours du temps	113
<i>IV- 6. Conclusion</i>	114
V- Propriétés des films minces de SiCN:H	119
<i>V- 1. Propriétés physico-chimiques en fonction du ratio de gaz</i>	119
V- 1.1. Liaisons présentes dans le matériau	119
V- 1.2. Composition atomique des couches minces.....	120
<i>V- 2. Propriétés optiques en fonction du ratio de gaz</i>	121
V- 2.1. Vitesse de dépôt	121
V- 2.2. Indice de réfraction	122
<i>V- 3. Propriétés électriques en fonction du rapport de débits de gaz</i>	123
V- 3.1. Résistivité et permittivité.....	123
V- 3.1.1. Structure MIM	123
V- 3.1.2. Structure MIS.....	125
V- 4.2. Mesures capacitives et permittivité relative par EFM	126
V- 4.3. Densité de défauts électroniques	129
<i>V- 5. Propriétés mécaniques</i>	131
V- 5.1. Dureté, module d'Young et tenue sous charge statique.....	131
V- 5.2. Coefficient P/S^2 , coefficient de frottement et taux d'usure.....	133
<i>V- 6. Conclusion</i>	134
VI- Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST	139
<i>VI- 1. OPTIMIST : réacteur de dépôt/plateforme de caractérisation</i>	139
VI- 1.1. Réacteur OPTIMIST	139
VI- 1.2. Plateforme OPTIMIST.....	140
VI- 1. 3. Adaptation des sources plasmas et des débits de gaz aux conditions d'élaboration PROMES	140
VI- 1. 4. Canne de transfert	140
VI- 1. 5. Dispositif de spectroscopie d'émission optique.....	141
<i>VI- 2. Comparaison des procédés de dépôts MicroPol#2 et OPTIMIST</i>	141
VI-2.1. Mise en place des conditions expérimentales : densité de puissance micro-onde et temps de séjour des gaz.....	141
VI- 2.2. Comparaison OPTIMIST/MicroPol#2 par spectroscopie d'émission optique	142
<i>VI- 3. Dépôts réalisés sur la plateforme OPTIMIST et analyses</i>	145
VI- 2.1. Protocole de dépôt et transfert vers l'XPS.....	145
VI- 2.2. Analyses par ellipsométrie spectroscopique.....	145
VI- 2.3. Analyses XPS.....	147
<i>VI- 4. Conclusion</i>	149
Conclusion générale	153

Sommaire

<i>Perspectives</i>	156
<i>Annexe 1</i>	161
<i>Bibliographie</i>	167
<i>Communications orales</i>	179
<i>Communications internationales</i>	179
<i>Communications nationales</i>	180

Introduction Générale

Introduction Générale

En quelques années, les technologies d'élaboration de couches minces par voies plasma se sont fortement développées et n'ont cessé depuis de susciter l'intérêt tant en recherche qu'en industrie. De manière générale, l'ajout de couches minces sur des matériaux permet d'optimiser ou de modifier drastiquement leurs propriétés en surface et ce en limitant la quantité de matière utilisée. Ainsi, l'essor de la microélectronique et la nécessité grandissante de diminuer les quantités de matériaux utilisés ont contribué à dynamiser et mettre en avant ces technologies qui présentent de nombreux avantages, comme de pouvoir déposer sur une large gamme de matériaux, même flexibles et sensibles à la température.

L'utilisation des couches minces est ainsi très rapidement devenue indispensable dans tous les domaines d'activités. Que ce soit pour la microélectronique et l'optique où les oxydes et nitrures de silicium sont utilisés dans l'intégration des microprocesseurs comme couches diélectriques, ou pour le photovoltaïque avec les films antireflet et de passivation du silicium cristallin, ainsi que pour la mécanique avec les bases carbone telles que les diamond like-carbon (DLC, Si-DLC et Métal-DLC) qui sont utilisés pour leur dureté et leur tenue dans des contacts frottants pour l'automobile et l'aéronautique. C'est sur ces bases que les films contenant à la fois silicium, carbone, azote et oxygène (SiNOC:H) se sont développés dans les différents secteurs.

Dans cette famille des matériaux de type SiNOC:H, les films de carbonitride de silicium peuvent présenter des caractéristiques similaires, voire supérieures aux autres matériaux : dureté, faibles coefficients de frottement, indices optiques et permittivités électriques variables, résistance à l'oxydation, inertie chimique et large gamme de variation de bande interdite [1][2]. Ainsi, ces matériaux sont intéressants de par leur « flexibilité stœchiométrique », induite par le changement des conditions expérimentales, ce qui permet de jouer sur les propriétés intrinsèques des matériaux[1][2].

Ces films sont majoritairement réalisés par décomposition chimique en phase plasma appelée PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette technique est bien connue et très utilisée par les industriels. Cependant, il est aujourd'hui nécessaire de l'améliorer. En effet les films SiNOC:H sont le plus souvent élaborés par des décharges contenant du silane, gaz précurseur pyrophorique. Son utilisation induit nécessairement de forts coûts de sécurité. Une voie alternative de plus en plus utilisée est son remplacement par des précurseurs organosiliciés, tels que le Tétraméthylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), TEOS, HMDSO, voire des précurseurs plus complexes comme HMDSN ou TMCTS, car ils peuvent être stockés sans aucun surcoût de part leur moindre dangerosité. Par ailleurs l'utilisation de plasmas basse ou radiofréquence (35-50 kHz et 13,56 MHz) pour le dépôt des films SiNOC:H conduit à de faibles vitesses de dépôt du fait des faibles concentrations électroniques que ces plasmas génèrent. L'utilisation de techniques de dépôt plus efficaces telle que la PECVD excitée par micro-onde permettrait dès lors un abaissement des coûts de production.

Suite à une thèse dévolue à la description physico-chimique de films a-SiCN:H [3] en plasma micro-onde de mélanges Ar/NH₃/TMS, l'objectif de ma thèse est d'approfondir l'étude de la croissance de couches minces de carbonitride de silicium, notamment l'étude de l'interface film/substrat, en

corrélation avec les réactions chimiques s'opérant dans le plasma et en essayant d'établir leurs répercussions sur les propriétés fonctionnelles (optiques, électriques, mécaniques) de ces films. Les films minces réalisés dans le cadre de ces travaux ont donc été déposés dans un réacteur basse pression à l'aide de sources micro-ondes coaxiales à partir d'un mélange gazeux d'Ar/NH₃/TMS.

Les objectifs de ma thèse sont donc multiples :

- D'une part, étudier la décomposition du précurseur organosilicié choisi, ici le TétraMéthylSilane (TMS), dans un mélange gazeux d'Ar/NH₃/TMS dissocié à l'aide d'un plasma haute densité à excitation micro-onde. Le moyen utilisé est la spectroscopie d'émission optique afin d'identifier des traceurs optiques représentatifs des porteurs de liaisons en direction de la surface en croissance. Le but est d'identifier les différents régimes de fonctionnement de la décharge en fonction du taux de précurseurs TMS et NH₃ injectés dans la décharge afin de réaliser des dépôts à composition variable dans la famille SiCN:H.
- D'autre part, étudier les propriétés des couches minces ainsi obtenues : physico-chimiques, optiques, électriques et mécaniques. Le but est de montrer le potentiel des films SiCN:H pour des applications de type photovoltaïque et tribologique.
- Mais également de tenter d'établir des corrélations entre analyse du procédé plasma et composition des films obtenus aux différents régimes de fonctionnement de la décharge.
- Enfin, la croissance des couches est un paramètre important à maîtriser. En effet, les premières étapes de croissance peuvent conditionner les défauts d'interface entre substrat et film et ainsi avoir une répercussion sur les propriétés finales recherchées en particulier électriques et optiques. L'analyse de la "densité" des films en termes de rapport matière/vide y est donc un point clé. De plus, classiquement, on ne rapporte la composition des films et leur morphologie qu'à la physico-chimie du plasma. Un des objectifs importants de mes travaux a donc été de tenter d'aborder l'étude de la croissance à la fois du point de vue chimique, mais aussi morphologique par couplage de différentes méthodes d'analyses.

Mes travaux s'insèrent dans le projet ANR blanc HD-Plasm-A-SiNOC:H réunissant le laboratoire "PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire" de Perpignan/Odeillo, l'"Institut des Matériaux Jean Rouxel" de Nantes, l'"Institut de Chimie de Clermont-Ferrand" et l'"Institut Jean Lamour" de Nancy, ce qui m'a permis de réaliser plusieurs séjours dans ces laboratoires partenaires.

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les plasmas et plus particulièrement les plasmas de dépôt, les modes de croissances des couches pouvant en découler et les propriétés des films ainsi obtenues (optiques, électriques et mécaniques). Puis nous abordons le cas des matériaux de la famille SiNOC:H.

- Le chapitre II est dédié à la présentation du dispositif expérimental utilisé au cours de ces travaux pour le dépôt des couches minces de SiCN:H, ainsi qu'aux techniques de caractérisation du plasma et des films qui nous ont permis de mieux définir les propriétés de ceux-ci.

- Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la croissance de nos couches, notre première étude s'est portée sur le plasma micro-onde, avec une analyse par spectroscopie d'émission optique présentée dans le chapitre III. Nous y abordons le cas du plasma de préparation (Ar/NH₃), puis du plasma de dépôt (Ar/NH₃/TMS). Puis nous étudions l'impact d'une dilution du précurseur (TMS) dans de l'argon puis de l'ammoniac sur la chimie de la décharge afin d'étendre le domaine expérimental.

- Par la suite, au chapitre IV, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la croissance des films et de l'interface film/substrat, tout d'abord avec une étude de leurs morphologies, puis de leurs propriétés physico-chimiques. Enfin, nous nous sommes intéressés au "vieillissement" des films que ce soit lors de la croissance ou au cours du temps ex-situ.

- Le chapitre V quant à lui est dédié aux couches minces dans leur volume, à leur physico-chimie, puis à leurs caractéristiques optiques, électriques et mécaniques.

- Enfin, le chapitre VI présente des expérimentations spécifiques réalisées avec l'Institut des Matériaux de Nantes. Ces premières expérimentations nous ont permis d'analyser la faisabilité des futurs dépôts dans le réacteur de dépôt et la plateforme de caractérisation OPTIMIST. Ce dispositif nous permettra de mieux étudier l'interface des films minces de SiCN:H par le biais d'un XPS in situ.

Chapitre I

I- État de l'art

Cette thèse a pour objectif de réaliser des films minces de carbonitrures de silicium hydrogénés (SiCN:H). Ces matériaux sont actuellement élaborés par plasma basse ou radiofréquence, procédés qui bien que faciles d'utilisation et bien connus, induisent de faibles taux d'ionisation et de dissociation des précurseurs gazeux. Ils produisent donc de faibles vitesses de dépôt, de l'ordre de 0,3 nm/s [4]. De plus, les films minces de type SiCN:H sont le plus souvent élaborés à l'aide de silane voire de ses dérivés fluorés ou chlorés. L'utilisation de tels gaz requiert des dispositifs de sécurité. Ces faibles vitesses de dépôt et l'utilisation de précurseur comme le silane constituent autant de freins à la diversification des domaines d'application de ces matériaux.

C'est pourquoi nous proposons d'élaborer ces couches à l'aide de plasmas haute densité, comme la PECVD micro-ondes (fréquences de quelques GHz). En effet, ces procédés présentent des vitesses de dépôt généralement plus élevées du fait des concentrations électroniques produites (10 à 100 fois supérieures au plasma basse fréquence). De plus, l'utilisation de nouveaux précurseurs organosiliciés liquides (stockage simple et compact sans surcoût de dispositifs sécurisés) est un bon moyen d'abaisser les coûts de production et ainsi favoriser une approche industrielle. Mais ces procédés, ainsi que la nature des matériaux obtenus, sont à étudier de façon complète.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de revenir sur les principaux dépôts en couches minces à base de silicium actuellement utilisés dans l'industrie, sur leurs procédés d'élaboration, ainsi que sur certaines notions importantes qui leur sont associées.

Après quelques rappels théoriques sur les plasmas, nous reviendrons sur différents types de plasma existants. Puis nous aborderons les mécanismes de croissance des couches minces déposées par plasma avant de présenter les différentes propriétés optiques, électriques et mécaniques de ces couches. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la présentation des matériaux de la famille SiNOC:H sur lesquels porte notre travail.

I- 1. Dépôts par plasma

I- 1.1. Généralités sur les plasmas

I- 1.1.1. Définition d'un plasma

Le plasma est communément assimilé au quatrième état de la matière. Les trois états fondamentaux sont : solide, liquide et gaz. En appliquant un stimulus thermique ou électromagnétique à un gaz, il est possible de l'ioniser et ainsi d'atteindre un état de plus haute énergie, l'état plasma dans lequel des neutres, des ions et des électrons sont simultanément présents (**Figure 1**).

Chapitre 1

État de l'art

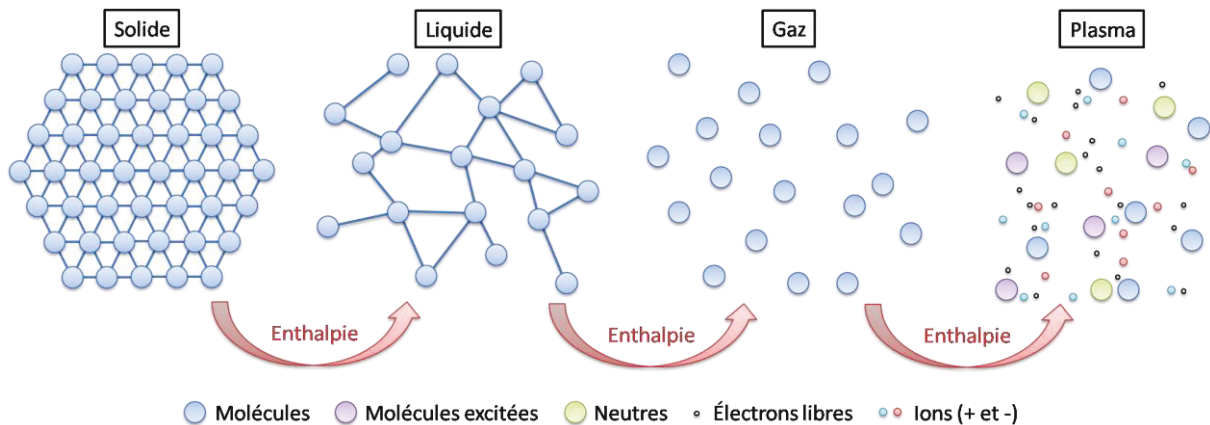


Figure 1 : Représentation schématique des différents états de la matière [5].

Les plasmas naturels sont assez rares sur Terre (aurore boréale, foudre...) Cependant, ils sont de plus en plus utilisés sous leur forme artificielle pour l'éclairage ou l'audiovisuel. Ils sont également beaucoup étudiés en laboratoire pour de nombreuses applications, notamment pour le traitement de surface et le dépôt de couches minces pour l'industrie.

Les plasmas artificiels peuvent être générés à l'aide de décharges électriques dans un gaz [6]. De manière générale, un plasma peut-être créé par :

- Un apport de chaleur : l'agitation thermique des molécules du gaz résultant de cet apport peut provoquer par collision un arrachement des électrons et donc une ionisation partielle du gaz.

- Une onde électromagnétique : les électrons libres présents dans le gaz sont accélérés par le champ et provoquent des collisions à l'origine de la formation d'ions, de particules excitées, de radicaux...

Les propriétés des plasmas dépendent de nombreux paramètres, comme la nature du gaz utilisé, de la pression, de la concentration des espèces et de leur température, mais également des caractéristiques de l'excitation appliquée (tension, intensité, champ magnétique, fréquence...) [6]. Le paragraphe suivant présente quelques-unes de ces caractéristiques.

I- 1.1.2. Notions importantes

Un plasma est donc un gaz ionisé constitué, outre les espèces neutres encore présentes, d'ions (positifs et négatifs), d'électrons libres, de radicaux et d'espèces excitées (**Figure 1**). Cependant, celui-ci est quasi-neutre lorsque son volume est supérieur à celui de la sphère de Debye (**1**) [7][8].

$$V_{\text{sphère de Debye}} = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 \quad (1)$$

λ_D : longueur de Debye, distance maximale de non-neutralité électrique en cm.

$$\lambda_D = 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (2)$$

T_e : température électronique en eV.

n_e : densité des électrons en cm^{-3} .

La température électronique et la densité des particules présentes (particulièrement des électrons) dans le plasma sont des caractéristiques essentielles pour la compréhension des mécanismes s'y produisant. Ces paramètres permettent également une classification aisée des plasmas de décharges.

La densité électronique : il s'agit de la quantité d'électrons contenue dans une unité de volume, la plupart du temps elle est exprimée en cm^{-3} .

Pour exemple, la densité électronique obtenue par un plasma à basse pression en laboratoire est comprise entre 10^8 et 10^{12} cm^{-3} , alors que lors d'une réaction nucléaire celle-ci est de 10^{20} cm^{-3} [7].

La température électronique : la "température" électronique est en fait une représentation de l'énergie moyenne électronique du plasma. Cette approximation entre l'énergie d'agitation thermique des particules du plasma et l'énergie moyenne de celui-ci n'est possible que dans le cas d'une distribution maxwellienne de l'énergie. La température électronique est le plus souvent donnée en électron Volt (eV).

La température en eV peut s'écrire :

$$T = k_B T_K \quad (3)$$

T_K : température en K.

k_B : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

1- 1.1.3. Phénomènes collisionnels

Ce sont les collisions, les interactions particule/particule et particule/photon qui répartissent l'énergie et entretiennent le plasma. Parmi ces collisions, nous pouvons distinguer deux grands types, les collisions où la force de Coulomb intervient (collisions p_C/p_C^1) et celles où ce n'est pas le cas (collisions p_C/p_N ou p_N/p_N^2). Dans chacune de ces familles, il existe des collisions élastiques et inélastiques [7] :

¹ p_C : particule chargée.

² p_N : particule neutre.

Chapitre 1

État de l'art

Collisions élastiques : les collisions élastiques correspondent à des collisions avec conservation de l'énergie cinétique totale. C'est le cas des collisions à faibles énergies, ne dépassant pas la valeur de l'énergie d'excitation du premier niveau atomique.

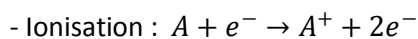
Collisions inélastiques : cette fois il n'y a pas conservation de l'énergie cinétique totale. Les collisions ont de fortes énergies, supérieures à la valeur seuil d'excitation, d'ionisation d'atomes ou de dissociation de molécules.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous intéresserons exclusivement aux collisions inélastiques (réactions primaires et secondaires) [7], [9].

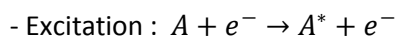
Réactions primaires

Les collisions pouvant faire intervenir des électrons, des atomes ou molécules sont parfois appelées réactions primaires. Ces réactions sont à l'origine du plasma et permettent son maintien.

La réaction primaire prépondérante dans le plasma est la réaction d'ionisation. C'est elle qui est à l'origine du maintien de la décharge. Elle produit les électrons nécessaires à la réalisation des autres réactions.



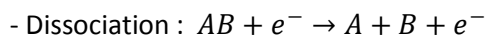
Lors de l'impact d'un atome par un électron, si l'énergie de l'électron est inférieure à l'énergie d'ionisation, mais supérieure à l'énergie d'excitation, alors le produit de cette collision sera l'excitation de l'atome concerné par déplacement d'un électron d'un niveau électronique à un autre.



À son tour, l'atome excité peut se désexciter en émettant un photon.

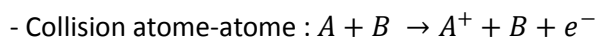
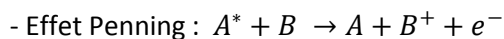
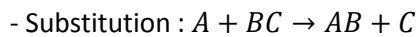


Une molécule AB peut être dissociée lors d'un impact électronique si l'énergie apportée par l'électron est supérieure ou égale à l'énergie nécessaire pour casser la liaison A-B. Cette dissociation peut engendrer différents produits selon qu'il s'agisse d'une dissociation "classique", d'une ionisation dissociative, d'un attachement dissociatif ou d'un attachement d'électrons :

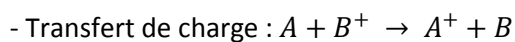


Réactions secondaires

Les réactions dites secondaires mettent en jeu les produits des réactions primaires. Elles sont à l'origine de la création des porteurs de liaisons chimiques responsables du dépôt. Tout comme les réactions primaires, celles-ci peuvent faire intervenir des électrons, ions, atomes, radicaux ou molécules.



Dans le cas où une collision a lieu entre un atome neutre et un ion, la réaction la plus probable est le transfert de charge. Au cours de ce processus, l'atome communique un électron à l'ion qui est donc neutralisé.



Dans le cas de collisions de nature coulombienne, nous pouvons également considérer les phénomènes de recombinaisons atomique et moléculaire.



Dans le cas de plasmas riches en ions négatifs, il est possible qu'une neutralisation mutuelle ait lieu.



La perte d'ion négatif dans le plasma est le plus souvent régie par ces deux derniers mécanismes.

I- 1.2. Différents plasmas

I- 1.2.1. Plasmas à l'équilibre et hors équilibre thermodynamique

Un plasma est à l'équilibre thermodynamique si le nombre de réactions ayant lieu est suffisamment grand pour permettre que chaque processus d'échange d'énergie dans une direction donnée soit compensé par un autre processus d'échange d'énergie dans la direction opposée [7]. Ce principe de compensation des processus d'échange d'énergie s'appelle le principe de microréversibilité. Ces plasmas sont caractérisés par une seule température et une densité des particules présentes (atomes ou molécules, ionisé(e)s ou neutres).

Chapitre 1

État de l'art

Cependant, les plasmas créés en laboratoire ne sont que rarement à l'équilibre thermodynamique. Plus la densité du plasma diminue (la diminution de la pression entraînant la diminution de la fréquence de collision) et plus on s'éloigne de l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, il peut exister un équilibre thermodynamique local caractérisé par une densité et une température locales [7].

Si la densité du plasma est plus faible encore, il n'est plus question d'équilibre local et le plasma ne peut plus être caractérisé par une seule température. En effet, le transfert d'énergie par collisions n'est plus suffisant pour assurer une distribution homogène à toutes les populations d'espèces présentes. En revanche, il est encore possible de parler de distribution maxwellienne pour les énergies d'une même population. Le plasma peut donc être caractérisé avec plusieurs températures : la température électronique, ionique et celle des neutres. Dans la suite de ces travaux, nous nous concentrerons sur les plasmas hors équilibre thermodynamique, c'est-à-dire les plasmas ayant plusieurs températures et plus précisément les plasmas à basse pression.

Les plasmas étant des milieux extrêmement réactionnels, ceux-ci peuvent être à l'origine de la création de couches minces de matériaux. Les plasmas sont donc de plus en plus utilisés pour le dépôt de couches minces, que ce soit en procédé à part entière ou dans le but d'assister d'autres techniques de dépôt. Intéressons-nous à présent à deux plasmas de dépôt.

I- 1.2.2. PVD et CVD

Dans ce paragraphe, nous présentons deux procédés de dépôt à partir d'une phase gazeuse couramment utilisés, la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition).

Physical Vapor Deposition : La PVD permet de déposer un film mince sur un substrat à partir de la pulvérisation d'une cible solide. Pour cela, l'enceinte de dépôt est remplie d'un gaz sous pression réduite, puis une tension négative est appliquée sur la cible à pulvériser. Le plasma ainsi créé produit les ions nécessaires à l'arrachement des atomes de la cible formant le dépôt. La cible et le porte-substrat doivent donc être positionnés en regard [10].

Il est possible de faire varier de nombreux paramètres de dépôts, comme la température du porte-substrat et sa polarisation. Il est également possible de faire varier la composition de la couche mince que l'on cherche à obtenir par l'utilisation de plusieurs cibles solides (co-pulvérisation). De même, il est possible de changer l'environnement gazeux de la cible : en plus de l'argon (gaz le plus utilisé pour la pulvérisation du fait de son fort taux d'ionisation), des gaz réactifs peuvent intervenir afin de coupler la pulvérisation aux réactions chimiques se produisant dans le plasma [10].

Actuellement, cette technique est utilisée pour réaliser des films minces de carbonitrides (SiCN) soit en utilisant une cible SiC et un environnement gazeux d'Ar/N₂, soit en n'utilisant qu'une cible de Si et dans ce cas avec un environnement d'Ar/N₂, de l'acétylène (C₂H₂) ou du méthane (CH₄) [11], [12].

Chemical Vapor Deposition : La CVD est une technique classique dans l'industrie pour réaliser des dépôts de très faible (de l'ordre de quelques nanomètres : microélectronique) ou forte épaisseur (quelques micromètres : mécanique). Pour cela l'enceinte contrôlée (basse pression) est remplie sous flux d'un mélange gazeux contenant les précurseurs que l'on cherche à déposer ainsi que des gaz vecteurs neutres. Il faut ensuite appliquer une source d'énergie pour provoquer les réactions chimiques à l'origine des liaisons constitutives du dépôt [10], [13].

Cette source d'énergie peut-être thermique ou électromagnétique. Dans ce dernier cas, il s'agit de CVD assistée par plasma (PACVD ou PECVD pour Plasma Assisted/Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette technique de dépôt est par exemple très utilisée dans la micro-électronique.

Ce procédé plasma, qui offre la possibilité de faire varier très facilement la composition des matériaux en changeant simplement la composition du mélange gazeux utilisé, est celui que nous avons utilisé pour ce travail, en couplant une excitation micro-onde et l'utilisation d'un précurseur organosilicié liquide à forte tension de vapeur.

I- 1.2.3. PECVD

L'excitation de la phase gazeuse peut ainsi être obtenue dans le procédé CVD par l'usage d'un plasma. Le procédé est alors nommé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le principal avantage du procédé PECVD est sa faible température de mise en œuvre. En effet, l'excitation des molécules du gaz ne se faisant plus uniquement par l'intermédiaire de l'agitation thermique, mais également grâce à l'excitation électromagnétique, une plus grande réactivité de la phase gazeuse est obtenue à plus basse température que dans la CVD activée thermiquement [14].

Il existe différents types de PECVD : la PECVD capacitive radio-fréquence, à haute fréquence (de 1 à une dizaine de MHz) et à basse fréquence (de 1 à quelques centaines de kHz) pour lesquels l'échantillon est immergé dans le plasma généré. Il existe également des réacteurs pour lesquels l'échantillon n'est pas en contact direct avec le plasma (remote plasma et post-décharge). Dans le cas de la PECVD réalisée avec des fréquences micro-ondes (quelques GHz), de gros volumes de plasmas sont obtenus sans électrodes planes à l'aide d'applicateurs (avec ou sans champ magnétique couplé). Le bombardement ionique de la surface de l'échantillon peut y être limité lorsque l'on n'applique pas de potentiel additionnel à celle-ci[14].

I- 1.2.4. Plasma PECVD micro-onde

Dans ce travail, nous utilisons un procédé CVD assisté par plasma micro-ondes (**Figure 2**). Ce choix nous a permis d'abaisser la température de dépôt, mais surtout d'augmenter les vitesses de dépôt des films minces de SiCN:H. En effet, le plasma micro-ondes permet une augmentation de la densité électronique, ainsi que du taux d'ionisation par rapport aux techniques classiques. Ces augmentations permettent de générer des espèces très réactives et donc d'augmenter les vitesses de dépôt par rapport aux techniques usuelles.

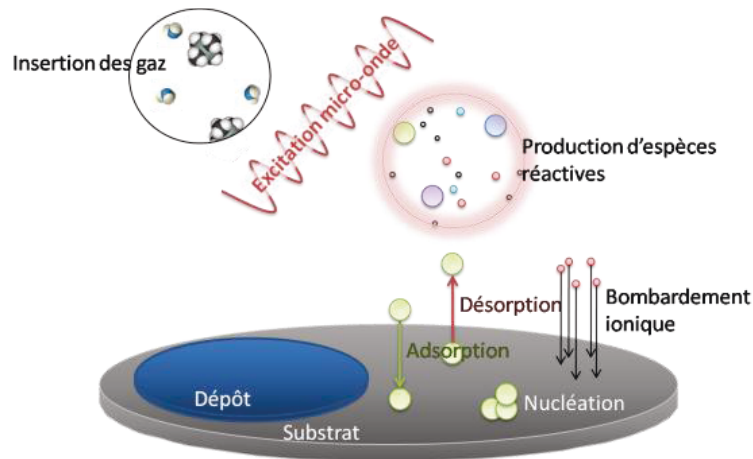


Figure 2 : Phénomènes généraux agissant en PECVD micro-onde.

Ces dernières années, ces décharges micro-ondes à basse pression sont de plus en plus étudiées. En effet, l'intérêt de ces procédés réside dans leur capacité à obtenir une décharge homogène sur de grands volumes du fait de leurs faibles longueurs d'onde d'excitation [15]. La fréquence micro-onde la plus communément utilisée dans les procédés de dépôts est de 2,45 GHz. La décharge est réalisée à l'aide d'applicateurs dipolaires (guide d'onde munit d'un aimant) ou coaxiaux (guide d'onde) comme dans notre cas.

Intéressons-nous à présent aux précurseurs utilisés dans ces plasmas, en particulier les précurseurs liquides.

I- 1.3. Intérêt des précurseurs organosiliciés liquides en plasma

Le silicium nécessaire à la synthèse de carbure, de nitrure ou de carbonitrure de silicium est le plus souvent apporté sous une forme gazeuse. Actuellement c'est le silane (SiH_4) qui est le plus utilisé, que ce soit par l'industrie ou par les laboratoires de recherche. En effet, il présente des liaisons Si-H très réactives et permet de former des nitrures et carbures en changeant uniquement le second gaz réactif (par exemple du CH_4 pour du carbure, du N_2 ou NH_3 pour du nitrure) [10].

Cependant le silane est pyrophorique, ce qui nécessite de nombreuses précautions d'utilisation. Afin de limiter les risques, ce gaz doit être mélangé à un gaz inerte et stocké dans des armoires spécifiques sécurisées [10]. Ces installations de sécurité sont très coûteuses ce qui augmente le coût final des films produits.

Une alternative à ce gaz est l'usage d'un précurseur organosilicié. Ces molécules porteuses d'atomes de silicium, de carbone et d'hydrogène (voire d'oxygène et d'azote), peuvent apporter tous les atomes nécessaires au dépôt de films SiCN:H et peuvent donc être mises en œuvre seulement avec un gaz neutre. Ces précurseurs présentent également l'avantage de pouvoir être stockés sous forme liquide. Leur tension de vapeur à température ambiante est souvent suffisamment élevée pour qu'ils soient facilement injectés sous forme gazeuse dans le réacteur.

L'utilisation d'un organosilicié liquide est donc une alternative intéressante à l'usage du silane. Ces précurseurs peuvent être utilisés en PECVD pour l'obtention de films de type oxyde (SiOC:H), nitrure, carbonitride ou carbure. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont le TEOS ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ [16]), le HMDSO ($\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ [17], [18]), le HMDSN ($(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ [1]). Le Tétraméthylsilane (TMS) est celui que nous avons choisi à PROMES dans le cadre de ces travaux. En effet, celui-ci présente une composition simple tout en possédant certaines liaisons que nous souhaitons retrouver dans nos films minces (SiC, CH). Le TMS permet également une insertion facilitée dans le réacteur de par sa tension de vapeur élevée.

Le tableau suivant (**Tableau 1**) regroupe quelques exemples représentatifs des types de dépôt que l'on peut obtenir avec différents précurseurs et différentes techniques de dépôt :

Type de dépôt	Type de plasma	Gaz précurseur	Application	Laboratoire
a-SiON:H	PVD RF réactive	cible Si/O ₂ /N ₂	optique	ICCF
a-SiC:H mono et multicouches	PECVD RF et DC // RF	SiH ₄ /C ₂ H ₄ /He, TMS // 3MS/(Toluène-Propène-Ethylène)	optique et gap // low k non poreux	IMN
	PECVD BF // micro-onde surfaguide // micro-onde coax	Ar/TMS	mécanique/tribologique	PROMES
a-SiC:H/métal	PECVD micro-onde dipolaire/PVD RF assisté micro-onde	Ar/TMS/métal	solaire thermodynamique	PROMES
a-SiOC:H	PECVD helicon	TEOS/O ₂	optique/électrique low k	IMN
	PECVD BF, micro-onde surfaguide // micro-onde coax	Ar/TMS/TMCTS	optique // mécanique-tribologique	PROMES
	PECVD micro-onde DECR et BF	HMDSO/O ₂ // TEOS/O ₂	optique et barrière de diffusion à l'O ₂	LAPLACE
	PECVD O ₃ déportée	O ₃ /TEOS	low k	LTM
a-SiCN:H	PECVD micro-onde coax // BF pulsé	TMS/NH ₃	antireflet PV Si // passivation	PROMES
	PECVD RF // micro-onde dipolaire	HMDSN/NH ₃	membranes gaz sélectives	IEM
	PECVD micro-onde cavité // dipolaire	HMDSN/N ₂ /CH ₄ /H ₂ // HMDN et TMS/N ₂	optique // optique et mécanique	IJL
	PVD réactive RF	cible Si/CH ₄ /N ₂	optique	ICCF

Tableau 1-a

Type de dépôt	Type de plasma	Gaz précurseur	Application	Société
a-SiN:H	PECVD directe 40 kHz pulsée	SiH ₄ /NH ₃	PV antireflet/passivation Si	Centrotherm
	PECVD post-décharge	SiH ₄ /NH ₃	PV antireflet/passivation Si	General Plasma
	PECVD-ETP post décharge Thermique étendue	SiH ₄ /NH ₃	PV antireflet/passivation Si	OTB Solar
	PECVD micro-onde remote		PV antireflet/passivation Si	Roth&Rau
	PECVD directe 40 kHz pulsée	SiH ₄ /NH ₃	PV antireflet/passivation Si	SEMCO
multicouches a-SiC:H/a-C:H	PECVD directe micro-onde	TMS/C ₂ H ₂	mécanique/tribologique	HEF
a-Si:C:Het métal/a-Si:C:H	PECVD (couplage RF-DC)/évaporation Si/PVD	hydrocarbure/Si/métal	mécanique/tribologique	SOREVI/Oerlikon

Tableau 1-b

Tableau 1 : Exemple de dépôts obtenus avec différentes techniques de dépôt et différents précurseurs en 1-a laboratoire et 1-b industriellement [3], [4], [9], [10], [19]–[28].

Procédé plasma micro-onde et précurseur organosilicié seront donc utilisés dans ce travail pour l'élaboration des couches minces de carbonitride de silicium hydrogéné. Avant de présenter en détail ces matériaux, revenons sur les modes de croissance des matériaux en couches minces.

I- 2. Modes de croissance

Comme nous l'avons vu précédemment, les réactions ayant lieu dans un plasma peuvent être à l'origine d'un dépôt de film mince. Différents types de croissance sont identifiés. Dans cette partie, nous nous proposons d'exposer les principaux modes ainsi que quelques-uns des paramètres pouvant influencer cette croissance.

I- 2.1. Description de différents modes de croissance

La croissance d'une couche mince à partir d'une phase gazeuse fait intervenir des flux d'adsorption et de désorption à la surface de l'échantillon ainsi que de la diffusion des atomes ou adatoms (**Figure 3**) sur la surface [29]. Il existe plusieurs modes de croissance à l'échelle atomique à partir d'une phase gazeuse. Les trois principaux mécanismes usuellement décrits sont : Frank-Van der Merwe (FVM), Stranski-Krastanov (SK) et Volmer-Weber (VW) [29], [30].

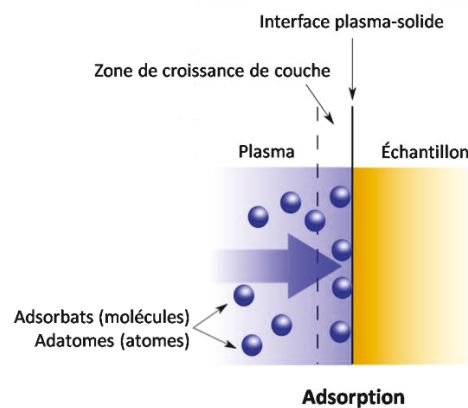


Figure 3 : Schéma de principe de l'adsorption ayant lieu à l'interface plasma/solide.

Frank-Van der Merwe (FVM) : ce mécanisme consiste en la création d'une couche monoatomique sur l'ensemble du substrat. C'est donc une construction couche par couche en deux dimensions du matériau.

Volmer-Weber (VW) : ici, le mécanisme de croissance n'est pas en deux dimensions, mais en trois dimensions. En effet, ce mode de croissance correspond à une croissance en îlots, non seulement en x et y (dans le plan), mais également en z . Ces îlots peuvent coalescer pour former, au final, une couche compacte.

Stranski-Krastanov (SK) : ce mécanisme consiste, comme le FVM, en une construction monoatomique de la couche mince. Cependant, au-delà d'une certaine épaisseur, du fait de la relaxation des contraintes accumulées, apparaît une croissance en îlots (VW) pouvant coalescer entre eux pour donner un film compact. C'est pourquoi ce mécanisme de croissance est souvent considéré comme un mode de croissance intermédiaire entre le mode FVM et VW.

Lorsque le taux de croissance est faible et que la diffusion des adatoms vers les marches en construction est rapide, l'incorporation des atomes dans la couche a lieu principalement sur ces marches. On identifie alors la croissance par avancée de marches (step flow) ainsi que la nucléation 2D et la croissance par recouvrement de marches (step bunching) (**Figure 4**) [30]. À plus grande échelle, on peut également observer des croissances colonnaires. Parmi les modes présentés ci-dessus, les modes SK et VW peuvent y contribuer.

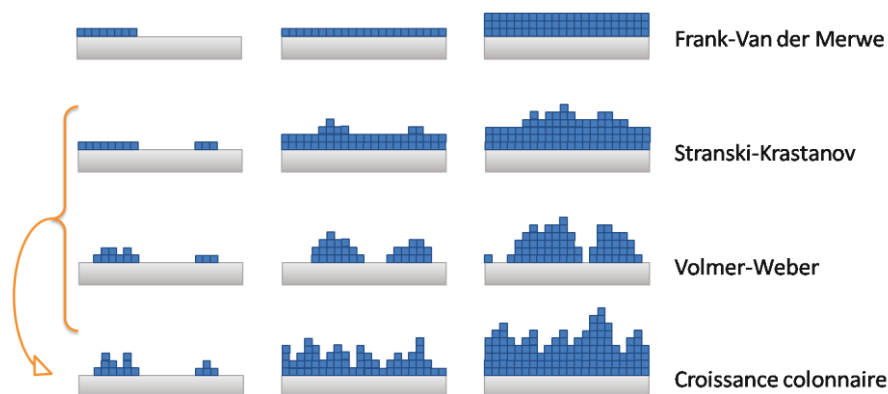


Figure 4 : Schéma de différents mécanismes de croissance des couches minces [30].

Chapitre 1

État de l'art

I- 2.2. Paramètres influençant la croissance

Lors de la croissance, certains paramètres peuvent avoir une influence sur les modes de croissance [29].

Influence de la température de surface : la température influe sur la diffusion des adatoms à la surface du substrat et peut donc avoir un effet sur la compétition adsorption/désorption. Pour exemple, l'élévation de la température du substrat lors d'une croissance de type VW conduit à un espacement des îlots et à une diminution de leur densité.

Influence du rapport de pressions partielles des gaz réactifs injectés : il peut avoir une influence sur le mécanisme de croissance des films. En effet, tous les adatoms n'ayant pas la même diffusion en surface, la composition du gaz peut donc influencer la répartition des zones d'adsorption.

Influence de la présence de défauts de surface : la présence de défauts à la surface du substrat offre des sites d'adsorption préférentiels pour les adatoms qui tendent à minimiser l'énergie du système et donc à réduire les liaisons pendantes à la surface.

Ces quelques paramètres influençant les modes de croissance, sans être exhaustifs, montrent bien la complexité de ces mécanismes. Ces paramètres ont donc non seulement une influence sur la croissance des films, mais également sur leurs propriétés, qu'elles soient optiques, électriques ou bien mécaniques.

I- 3. Propriétés optiques et électriques : cas d'une application photovoltaïque cristallin silicium

Parmi les applications possibles des matériaux que nous souhaitons déposer, nous avons choisi de nous intéresser au domaine du photovoltaïque (PV) et plus particulièrement à la filière silicium cristallin qui représente 84 % du marché avec pour concurrent direct la filière des couches minces [31]. Après quelques années de baisse, le marché du photovoltaïque est de nouveau en hausse et le bilan est plutôt positif avec une production d'électricité photovoltaïque dans l'Union Européenne en 2015 de 100,5 TWh et une puissance connectée de 7226,4 MWc [32]. Dans les paragraphes qui suivent, nous nous proposons donc de présenter des propriétés spécifiques, indispensables à l'optimisation du rendement d'une cellule solaire en silicium cristallin.

Le rendement des cellules solaires en silicium est limité par différents types de pertes d'origines physiques, ou technologiques. Les pertes dues à la réflexion, à l'ombrage, au rendement d'absorption et au rendement de collecte sont des pertes d'origine technologique. Dans ces travaux, nous nous sommes particulièrement intéressés aux pertes dues à la réflexion et au rendement de collecte.

En effet, une partie du rayonnement arrivant sur la surface de la cellule photovoltaïque est réfléchi par cette même surface. Le rayonnement réfléchi, et donc non absorbé, ne permettra pas la création des paires électron/trou responsables du courant dans la cellule. Ces pertes peuvent être limitées par l'apport d'une couche antireflet [13].

Le rendement de collecte correspond au rapport entre les porteurs collectés et les porteurs qui ont été photo-générés. La différence entre les porteurs générés et collectés est due à leur recombinaison ainsi qu'à leur piégeage dans le volume et/ou à la surface de la cellule le plus souvent dû à la présence de défauts structuraux. Ce rapport est évalué à l'aide de la durée de vie des porteurs minoritaires photo-générés et à leur vitesse de recombinaison en face avant et arrière de la cellule. Afin de limiter ces taux de recombinaison, le dépôt d'une couche capable de venir "guérir" les défauts structuraux électriquement actifs est envisagé, il s'agit d'une couche dite de passivation [13].

Un premier levier pour diminuer les pertes de rendement est donc d'augmenter le nombre de photons participant à la formation des paires électron/trou à l'origine de la création du courant dans la cellule PV. Pour ce faire, il est possible de déposer une couche dite antireflet permettant de limiter la réflexion en surface de la cellule [33]. Traditionnellement, ce dépôt est réalisé avec une couche de nitrure de silicium hydrogéné [13]. Nous nous proposons ici de réaliser une couche aux propriétés optiques similaires, avec dans notre cas un dépôt de carbonitrure de silicium. Ce matériau intermédiaire entre un nitrure de silicium hydrogéné et un carbure de silicium hydrogéné pourrait permettre d'obtenir une plus grande variabilité des propriétés, notamment optiques, des films minces destinés à une application antireflet.

I- 3.1. Couche antireflet (CAR)

Afin de jouer son rôle de couche antireflet, le matériau déposé en couche mince sur la face éclairée de la cellule PV doit permettre de minimiser la quantité de rayonnement réfléchi. Cela correspond à la création d'interférences destructives entre les ondes réfléchies à l'interface air/CAR et à l'interface CAR/silicium. Dans le cas d'une application photovoltaïque, la longueur d'onde pour laquelle les paramètres optiques de la couche déposée sur la cellule silicium cristallin doivent être améliorés est de 634 nm, cela correspond à la longueur d'onde d'émission maximale du soleil [13], [34].

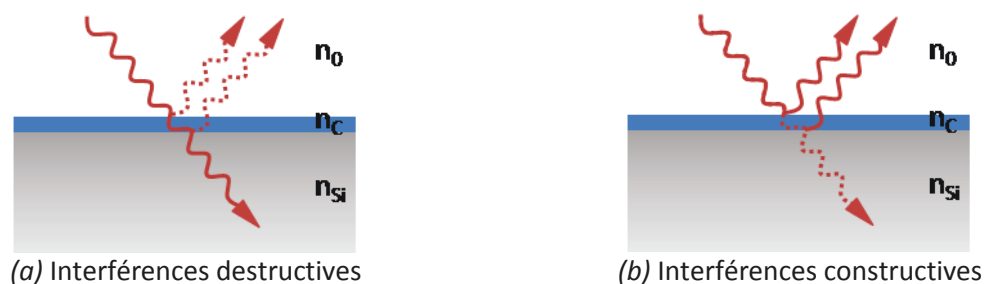


Figure 5 : Réflexion d'une onde électromagnétique induite par l'ajout d'une couche mince sur du silicium [13].

L'indice de réfraction d'un milieu noté n correspond à la partie réelle de l'indice optique, la partie imaginaire quant à elle correspond à l'absorption du matériau aussi appelée coefficient d'extinction noté k (4).

$$n_{op} = n + ik \quad (4)$$

Pour obtenir des interférences destructives et ainsi limiter la réflexion, il est nécessaire de réunir deux conditions, l'une sur l'indice de réfraction (5) de la couche et l'autre sur son épaisseur (6)[13].

Chapitre 1

État de l'art

$$n_{CAR} = \sqrt{n_0 n_{Si}} \quad (5)$$

$$d_{CAR} = \frac{(2m + 1)\lambda}{4n_{CAR}} \quad (6)$$

$n_{0/Si}$: indice optique respectivement de l'air et du silicium ($n_{Si}=3,95$ à 634 nm).

m : un nombre entier positif.

λ : la longueur d'onde choisie.

Dans le cas d'une cellule photovoltaïque à base de silicium cristallin en contact avec l'air ($n_{air}=1$), la couche antireflet optimisée à 634 nm (centre du domaine visible) a un indice de 2 et une épaisseur de 75 nm. Toutefois, les cellules photovoltaïques peuvent être encapsulées dans de l'EVA (Éthylène Vinyle Acétate) ($n_{EVA}=1,5$). L'indice de réfraction optimal est alors de 2,3 et l'épaisseur de 65 nm [13].

I- 3.2. Propriétés électriques

Comme nous l'avons vu dans le précédent paragraphe, il est possible d'améliorer le rendement d'une cellule solaire en déposant une couche antireflet permettant d'augmenter le courant produit. Cependant, ce courant peut diminuer par la perte de paires électron/trou. Cette perte est due à la recombinaison des porteurs minoritaires photo-générés, dans le volume ou aux surfaces de la cellule[34].

De manière pratique, c'est la durée de vie effective des porteurs minoritaires photo-générés (τ_{eff}) qui est étudiée. Elle correspond au temps que mettent les porteurs à se recombiner après avoir été générés. La durée de vie est exprimée comme suit :

$$\tau = \frac{\Delta n, p}{U} \quad (7)$$

Où $\Delta n, p$ (en e^-/cm^3 ou h^+/cm^3) correspondent respectivement à l'accroissement de la densité d'électrons et la densité de trous et où U est le taux de recombinaison ($cm^{-3}.s^{-1}$).

$$\Delta n(t) = n(t) - n(0) \quad (8)$$

$n(t)$: sous éclaircissement

$n(0)$: à l'équilibre (sous obscurité)

La durée de vie réellement mesurée correspond à la durée de vie effective notée τ_{eff} , qui prend en compte les différents types de recombinaisons possibles dans le matériau (**Figure 6**) [13], [14].

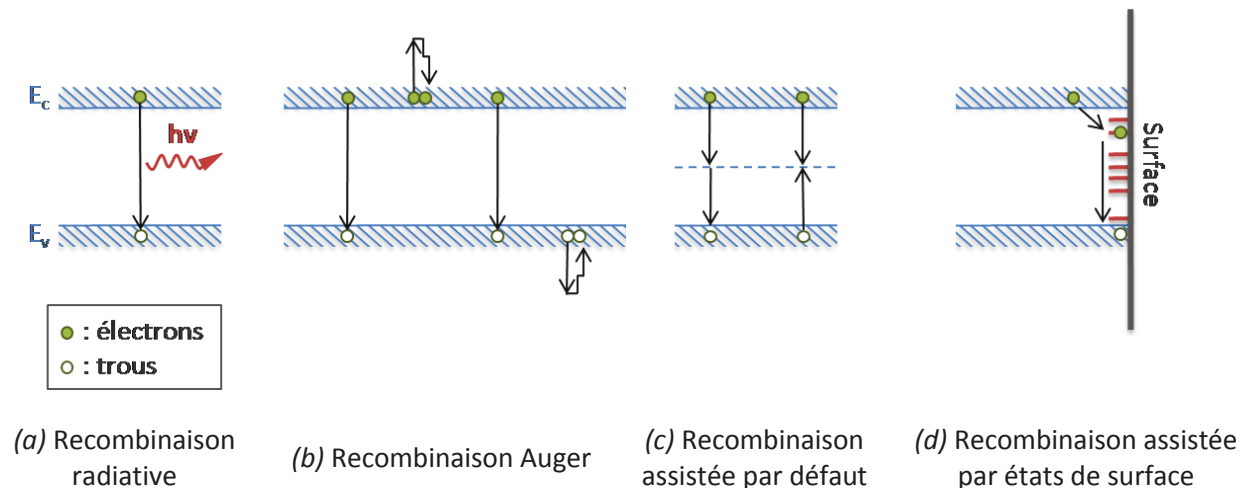


Figure 6 : Représentation des différents mécanismes de recombinaisons au sein d'un semi-conducteur [14].

Recombinaison radiative (a) : elle correspond à la recombinaison de l'électron excité avec un trou de la bande de valence. Le surplus d'énergie est alors évacué par émission d'un photon. Cette recombinaison courante pour des matériaux à gap direct est très peu représentative des matériaux à gap indirect. Elle est donc couramment négligée dans le cas du silicium.

Recombinaison Auger (b) : ce mécanisme de recombinaison ressemble quelque peu au précédent mécanisme, à la différence que l'énergie libérée lors de la recombinaison de l'électron avec le trou n'est pas évacuée par émission d'un photon. Cette énergie va être transmise à un autre électron (ou un trou) qui décroît en énergie par thermalisation.

Recombinaison Shockley Read Hall (SRH) (c) : cette recombinaison est due à l'existence d'un niveau d'énergie intermédiaire dans la bande interdite du fait de la présence d'un ou plusieurs défauts dans le semi-conducteur. Ce niveau d'énergie facilite le passage d'électron (ou de trou) d'une bande à l'autre avec un mécanisme de recombinaison en deux étapes. En premier, la relaxation d'un électron sur le niveau intermédiaire, puis la relaxation de ce même électron sur la bande de valence (la recombinaison peut également avoir lieu sur ce même niveau d'énergie intermédiaire).

Recombinaison de surface (d) : comme son nom l'indique et contrairement aux mécanismes de recombinaisons précédents, cette recombinaison s'effectue à la surface du silicium. Les défauts présents à la surface, principalement des liaisons pendantes, sont à l'origine de niveaux énergétiques intermédiaires. Ces niveaux d'énergies présents sur toute la largeur de la bande interdite facilitent les phénomènes de recombinaisons.

Le problème lié aux recombinaisons dans le volume et à la surface est activement étudié. En effet, les industriels cherchent à abaisser de plus en plus le coût de production de leurs cellules, par l'utilisation de silicium de moindre qualité (silicium multicristallin) ou encore par l'amincissement des cellules. Les cellules sur silicium multicristallin présentent des caractéristiques moins intéressantes que le mono cristallin en raison de la multiplication des interfaces (joints de grains) et donc des taux de recombinaisons plus élevés [14]. Dans le cas d'une cellule amincie, ses paramètres seront beaucoup plus sensibles à l'effet des surfaces avant et arrière. C'est pourquoi il est intéressant de développer des solutions nouvelles pour diminuer les défauts responsables de ces recombinaisons.

Chapitre 1

État de l'art

L'une de ces solutions passe par l'utilisation d'une couche de passivation. Son rôle est double : passivation des défauts électriquement actifs en volume par diffusion d'hydrogène et passivation de surface, chimique ou par effet de champ.

I- 3.2.1. Passivation chimique

Il est possible de réduire la quantité de défauts responsables du fort taux de recombinaison :

- à la surface par le dépôt d'une couche SiN:H permettant de combler les liaisons pendantes Si-N par la création de liaisons Si-Si, Si-H et Si-N,
- et dans le volume grâce à l'hydrogénation du substrat [34]. Cette opération peut être par exemple effectuée à l'aide d'un recuit sous atmosphère riche en hydrogène ou par le recuit d'une couche de SiN:H déposée en surface du silicium à passiver.

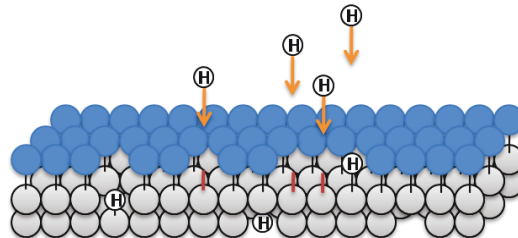


Figure 7 : Schéma de principe de la passivation chimique.

La seconde technique consiste donc à déposer une couche de SiN:H puis à la recuire afin de faire diffuser les atomes d'hydrogène dans le substrat de silicium pour qu'ils interagissent avec les défauts cristallographiques comme les lacunes ou les dislocations (**Figure 7**). Cependant, il est difficile de différencier l'hydrogène qui diffuse dans le matériau et va donc participer à l'effet de passivation, de celui sous forme moléculaire (H_2) qui sous l'effet de la température va être libéré dans l'atmosphère [13].

L'avantage de l'utilisation d'une telle technique réside dans le fait que les couches de SiN:H sont également de bonnes couches antireflets. Ce type de couches a donc l'avantage de pouvoir à la fois réduire les pertes optiques dues à la réflexion, mais également de passiver la surface et le volume du substrat par la diffusion des atomes d'hydrogène présents en abondance dans la couche déposée.

I- 3.2.2. Passivation par effet de champ

Il est également possible de réduire la concentration de porteurs minoritaires à la surface et donc de diminuer le taux de recombinaison (7) à l'aide de la passivation par effet de champ. Cette passivation consiste à exploiter les défauts présents dans le diélectrique déposé et plus particulièrement les charges fixes qu'ils induisent (**Figure 8**). En effet, lors de l'étape de recuit, il est par exemple possible de créer une grande concentration de charges fixes ($Q_f=10^{12} \text{ cm}^{-2}$) positives dans la couche de SiNH :

on parle alors de centres K^+ . Les défauts à l'origine des centres K^+ sont généralement portés par les liaisons N-H [35].

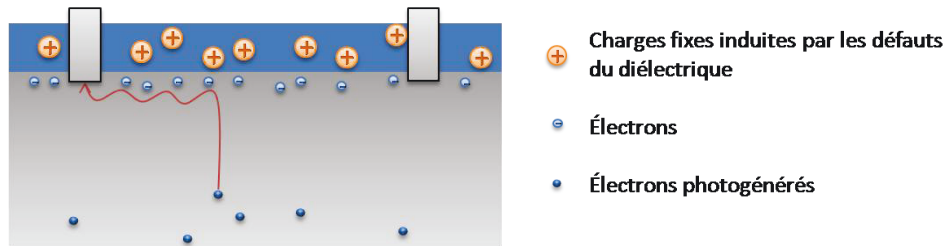


Figure 8 : Schéma de principe de la passivation à effet de champ.

Dans le cas d'un silicium de type n (substrat dopé à l'aide d'un élément de la colonne V, généralement le phosphore) les charges fixes créent une couche d'accumulation d'électrons. Le niveau d'énergie de Fermi est proche de la bande de conduction. Cette configuration électronique permet d'attirer les électrons majoritaires et cette zone devenue électronégative permet de limiter les recombinaisons à l'interface en repoussant les électrons photo-générés loin de la surface.

L'étude des propriétés que nous venons d'aborder est donc indispensable à la réalisation de couches minces à vocation photovoltaïque. Cependant, afin de conserver ces propriétés optiques et électriques dans les conditions d'utilisations usuelles, une bonne tenue mécanique s'avère indispensable.

I- 4. Propriétés mécaniques

Selon les applications, les dépôts de type SiCN:H en couches minces doivent avoir une tenue mécanique plus ou moins élevée, qu'il s'agisse d'application comme le photovoltaïque ou des applications purement mécaniques. En effet, dans le domaine aéronautique ou automobile, la recherche s'oriente vers les couches minces afin d'alléger les structures, pour limiter les pertes énergétiques aux contacts frottants et allonger les durées de vie des pièces sous fortes charges [36]. Il est donc important d'étudier les propriétés mécaniques des films réalisés. Pour cela, les matériaux peuvent être caractérisés mécaniquement par plusieurs grandeurs comme la dureté, le module d'Young, la ténacité, ou encore le taux d'usure et le coefficient de frottement.

I- 4.1. Dureté

La dureté définit la résistance d'un matériau à la pénétration locale d'un indenteur de géométrie donnée. L'expression de la dureté dépend fortement de la géométrie de l'indenteur utilisé. Il existe de nombreux tests de dureté en fonction de cette géométrie : Brinell (indenteur sphérique), Vickers (indenteur pyramidal à base carré), Knoop (indenteur pyramidal à base losange), Berkovich (indenteur pyramidal à base triangulaire), Rockwell (indenteur conique). Cette liste d'indenteurs

Chapitre 1

État de l'art

normalisés, sans être exhaustive, permet de voir le grand nombre de tests de dureté existants. Dans ce travail, les tests de dureté ont été réalisés à l'aide d'un indenteur Berkovich.

L'indenteur Berkovich est une pyramide diamant à base triangulaire (**Figure 9**).

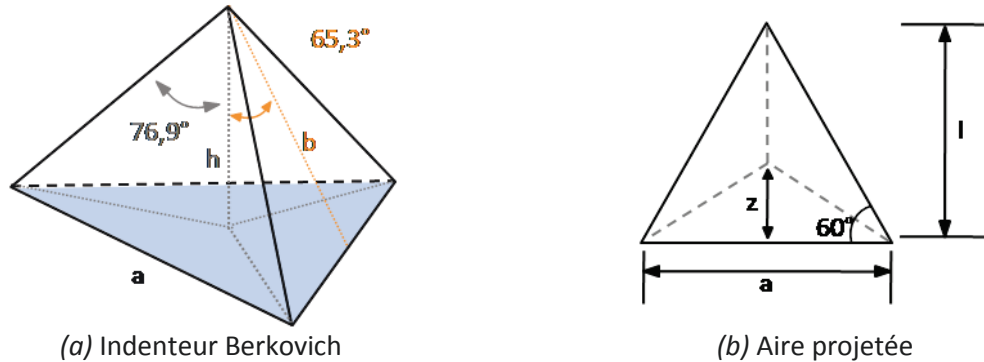


Figure 9 : Schéma descriptif (a) d'un indenteur Berkovich et (b) de son aire projetée [37]

La dureté s'exprime de la manière suivante [38][39] :

$$H = \frac{P}{A} \quad (9)$$

Avec H la dureté (en Pa), P la charge appliquée (en N) et A l'aire de contact projetée (en m²).

$$A = 24,56 h^2 \quad (10)$$

Avec h la hauteur de la pyramide en m.

I- 4.2. Module d'Young

Le module d'Young (E) ou module d'élasticité est un paramètre intrinsèque au matériau. Il représente la pente de la courbe contrainte (déformation) dans le domaine élastique de déformation du matériau. Dans la réalité un matériau serait soit déformé s'il est ductile (faible module d'élasticité et déformation plastique), soit rompu dès les petites déformations s'il s'agit d'un matériau fragile (fort module d'élasticité et pas de déformation plastique possible)[40], [41].

Dans le cas simple d'une déformation due à une contrainte unidimensionnelle, le module d'Young peut-être exprimé en fonction de la loi de Hooke :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (11)$$

Avec σ la contrainte en Pa, E le module d'Young également en Pa et ε la déformation due à la contrainte (sans dimension). Le module d'élasticité représente donc la pente de la courbe contrainte/déformation.

Son expression peut donc varier en fonction de la contrainte appliquée. Dans le cas d'une mesure réalisée par nanoindentation (courbes de charge et décharge en surface de la couche mince), type de mesure utilisée dans nos travaux, il est nécessaire de prendre en compte l'élasticité de l'indenteur utilisé. On ne détermine donc pas le module d'élasticité classique, mais un module d'élasticité réduit [42]–[44] :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (12)$$

E_m, E_i : Module d'élasticité du matériau et de l'indenteur.

ν_m, ν_i : Coefficient de poisson du matériau et de l'indenteur (le coefficient de poisson caractérise la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué).

Ce module peut aussi être défini selon l'équation de Sneddon :

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (13)$$

β étant une constante sans dimension dépendante de la géométrie de l'indenteur utilisé (dans le cas d'un indenteur Berkovitch, sa valeur est de 1,034), S la raideur de contact (résistance à la déformation élastique) en (N/m) et A l'aire de contact (en m^2).

I- 4.3. Ténacité

La ténacité est la capacité qu'a un matériau sous contrainte à résister à la propagation d'une fissure. L'expression de celle-ci est fonction de la géométrie de la fissure [45]–[47] :

$$K = \alpha \sigma \sqrt{\pi a} \quad (14)$$

α : le facteur géométrique (sans dimension).

σ : la contrainte appliquée.

a : la longueur critique de la fissure (longueur au-delà de laquelle la fissure entraîne la rupture du matériau) en m.

Le tableau suivant présente quelques expressions de K en fonction de la géométrie de la fissure :

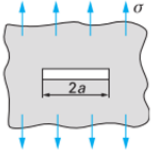
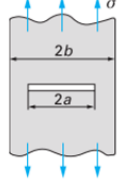
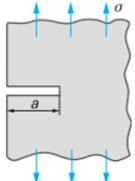
Tableau 1 – Quelques valeurs du facteur K		
Schéma	Description	Valeur de K
	Fissure de longueur $2a$ dans une plaque infinie soumise à une contrainte uniaxiale homogène σ	$K_I = \sigma\sqrt{\pi a}$
	Bande de largeur $2b$ contenant une fissure centrale de longueur $2a$ soumise à une contrainte uniaxiale homogène σ	$K_I = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\sqrt{\cos \frac{\pi a}{2b}}}$
	Plaque semi-finie contenant une fissure latérale de profondeur a soumise à une contrainte uniaxiale homogène σ	$K_I = 1,122\sigma\sqrt{\pi a}$

Figure 10 : Tableau non exhaustif de l'expression de K en fonction de la géométrie de la fissure [48].

Module d'Young, dureté et ténacité ayant été définis, abordons à présent des paramètres tribologiques ayant trait au matériau en dynamique.

I- 4.4. Coefficient de frottement dynamique

Le coefficient de frottement dynamique (μ_c) (sans dimension) d'un matériau découle directement de la force de frottement qui intervient lors de la mise en mouvement de ce matériau en contact direct avec un autre corps. Le frottement dynamique est la force qui tend à freiner un corps glissant sur une surface. Cette force (F_c) (en N) est égale et de sens opposé à la force motrice nécessaire pour maintenir le corps en mouvement uniforme. Elle est perpendiculaire à la force normale appliquée. Cette force est exprimée à l'aide de la loi de Coulomb :

$$F_c = \mu_c N \tag{15}$$

Où N (en N) est la force normale appliquée par l'antagoniste sur la surface du matériau étudié.

I- 4.5. Taux d'usure et coefficient P/S^2

Pour ce qui concerne les applications mécaniques, comme le domaine aéronautique où des tenues des couches minces sous fortes charges en frottement sont visées, l'usure montre la perte de

matière survenant lors du contact de deux matériaux. Le coefficient d'usure peut-être obtenu à l'aide de la loi d'Archard [49], [50] :

$$K_u = \frac{VH}{Pd} \quad (16)$$

Avec K_u le coefficient d'usure (sans dimension), V le volume usé (en m^3), H la dureté du matériau étudié (en Pa), P la charge appliquée (en N) et d la distance parcourue (en m).

Cependant, la dureté du matériau n'étant pas toujours connue, on préfère généralement utiliser l'approximation suivante [50] :

$$k_u = \frac{V}{Pd} \quad (17)$$

Où k_u correspond au taux d'usure du matériau ($m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$).

Il est également possible d'approcher (prédire ou qualifier la réponse mécanique du matériau) le taux d'usure à l'aide du coefficient P/S^2 (P la charge appliquée et S la raideur de contact) mesuré par nanoindentation sans faire directement le test de frottement. Celui-ci est un indicateur de la résistance à l'usure abrasive et érosive d'un matériau ; il montre également la balance entre les déformations plastique et élastique. Cette nouvelle approche a été établie par Joslin et Oliver, en voici le principe [51][52] :

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I- 5.2, lors d'une nanoindentation, le module d'Young peut-être déterminé à l'aide de l'équation de Sneddon :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (18)$$

β une constante. E_r correspond au module d'élasticité (en Pa) et h est la profondeur de contact de l'empreinte (en m).

Avec l'expression de la dureté et l'équation de Sneddon, il est alors possible d'exprimer le coefficient P/S^2 .

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{4\beta^2} \frac{H}{E_r^2} \quad (19)$$

$$\frac{P}{S^2} \propto \frac{H}{E_r^2} \quad (20)$$

Le coefficient P/S^2 est donc une constante du matériau proportionnelle au rapport H/E_r^2 .

Chapitre 1

État de l'art

Ces propriétés que nous venons de présenter de manière non exhaustive, propriétés intrinsèques aux matériaux, sont extrêmement importantes et définissent certaines applications que peuvent avoir ces matériaux. Du point de vue photovoltaïque, domaine regroupant à la fois propriétés optiques, électriques et bien sûr une bonne tenue mécanique, l'intérêt que porte la communauté scientifique aux matériaux de type SiNOC:H continue de s'accroître. En effet, ces matériaux offrent la possibilité, par le biais de techniques plasmas, de faire varier aussi bien la stœchiométrie atomique que la morphologie de tels films minces et donc leurs propriétés.

Cependant, la grande variabilité des propriétés de cette famille de matériau ne la limite pas au seul domaine du photovoltaïque, mais bien au contraire lui offre donc un grand nombre d'applications possibles telles que la mécanique.

Nous nous proposons donc à présent de revenir sur les différentes applications et grandes propriétés des matériaux de type carbonitride de silicium SiCN:H, et plus généralement sur les applications des matériaux SiC, SiO et SiN.

I- 5. Famille des matériaux SiNOC:H

Dans ce paragraphe, avant de présenter les différentes applications des couches minces de carbonitride de silicium, nous reviendrons sur les applications de l'oxyde de silicium et du carbure de silicium hydrogéné. Ces matériaux présentent les mêmes espèces constitutives que le carbonitride de silicium et donc potentiellement des propriétés approchantes.

I- 5.1. Oxyde de silicium

L'oxyde de silicium (SiO_2) est utilisé sous forme de film dans le domaine du photovoltaïque pour sa bonne passivation de surface [53] tandis que son gap élevé permet de diminuer l'absorption. Son indice de réfraction est égal à 1,5 (600nm). Malgré ses propriétés intéressantes, le SiO_2 est généralement généré dans des fours d'oxydation dont la température atteint les 900 °C. Cette température peut entraîner un endommagement du wafer de silicium, c'est pourquoi l'industrie s'intéresse au nitrure de silicium qui peut être déposé à faible température [14]. Notons cependant que des résultats prometteurs (vitesse de recombinaisons de $54 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ont été obtenus sur du silicium de type n en utilisant un précurseur liquide (octaméthylcyclotétrasiloxane) [54]. L'indice optique du SiO_2 non stœchiométrique est alors compris entre 1,92 et 2,15 [19].

I- 5.2. Nitrure de silicium

I- 5.2.1. Nitrure de silicium stœchiométrique

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) est une céramique dure et résistante qui est utilisée pour des applications en environnement sévère combinant températures extrêmes et milieux abrasifs et/ou corrosifs. Sous sa forme cristalline, ce matériau est principalement utilisé pour ses propriétés

mécaniques (contraintes mécaniques = 1,2/1,8 GPa et le module d'élasticité = 285 GPa [55]) et son inertie chimique, ces propriétés étant conservées pour une large gamme de températures (température de fusion 1900 °C) [13][55]. De plus, en couches minces amorphes, le nitrure de silicium est également utilisé en microélectronique (couches isolantes) dans le domaine des diélectriques et dans le domaine des semi-conducteurs. Le Si_3N_4 présente une valeur d'indice de réfraction (600 nm) autour de 2,0 et un gap élevé proche de 5 eV [10] élargissant ainsi son champ d'application au domaine des couches minces pour la conversion d'énergie. Cependant, le Si_3N_4 est obtenu à haute température (entre 700 et 900 °C) par LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition [56].

Les propriétés diélectriques du SiO_2 , l'inertie chimique et de la faible perméabilité du Si_3N_4 peuvent être combinées en une couche de SiO_xN_y . Ce nouveau composé possède alors un indice de réfraction variant entre 1,45 et 2,0 rendant ainsi ces films utilisables pour des guides d'ondes ou antireflet à gradient d'indice [54].

I- 5.2.2. Nitrure de silicium hydrogéné

Le nitrure de silicium hydrogéné ($\text{SiN}_x\text{:H}_y$) a l'avantage de pouvoir être déposé à plus basse température que le nitrure de silicium classique par PECVD. Ses propriétés sont proches de celles du Si_3N_4 , mais il possède une plus large gamme d'indices ($1,8 < n_{633\text{nm}} < 3,5$) lui permettant d'être employé dans des structures à modulation d'indice telles que des réflecteurs de Bragg, des filtres Fabry-Perot ou encore des microcavités luminescentes [57], [58]. Sa gamme de propriétés mécaniques est elle aussi assez large (contraintes mécaniques = -3/2 GPa et module d'élasticité = 90/230 GPa [55]). Son gap reste proche de celui du nitrure de silicium ($E_g = 4,6$ eV) [56][59]. Le SiN:H est le matériau le plus couramment utilisé comme couche antireflet et de passivation dans l'industrie photovoltaïque à base de silicium cristallin. Par exemple, le rendement de la cellule est amélioré pour une valeur non optimale de l'indice de réfraction du $\text{SiN}_x\text{:H}_y$ ($n_{605\text{nm}} = 2,16$ et $e = 68$ nm) [13]. Ce décalage de l'optimum par rapport à la théorie ($n_{600\text{nm}} = 2$ et $e = 75$ nm) permet de réduire l'absorption dans la couche antireflet (CAR). En plus de son caractère de CAR, le nitrure de silicium hydrogéné présente des propriétés de passivation des défauts à la fois de surface, mais aussi en volume [13][14]. Le caractère passivant du nitrure de silicium est d'autant plus marqué que le matériau est riche en silicium. Cependant, des couches de $\text{SiN}_x\text{:H}_y$ riches en silicium présenteront des indices de réfraction et coefficients d'absorption plus élevés. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre les propriétés optiques et les propriétés de passivation. Lorsque le nitrure de silicium hydrogéné est riche en azote, la passivation par effet de champ est favorisée par une augmentation de la densité de charges présentes dans la couche de nitrure. En revanche, lorsque les films sont plus riches en silicium, c'est la passivation par hydrogénation qui est avantagée du fait de la création de liaisons SiH [13], [60], [61].

Chapitre 1

État de l'art

I- 5.3. Carbure de silicium hydrogéné

Le carbure de silicium hydrogéné (SiC:H) est utilisé aussi bien sous sa forme cristalline qu'amorphe. Il peut par exemple se trouver dans des applications comme le solaire en tant que filtre sélectif [62]. Par ailleurs, Le SiC:H est de plus en plus étudié pour des applications photovoltaïques, notamment comme couche passivante du fait de la bonne passivation sur les émetteurs n^+ et p^+ [63], [64]. Cependant, les composés de carbures de silicium hydrogéné riches en silicium, bien qu'offrant une très bonne passivation, ont un indice de réfraction élevé. Il est donc nécessaire d'ajouter une couche mince antireflet avec un indice de réfraction plus faible (a-SiC:H riche en carbone) afin de limiter la réflexion [14].

D'un point de vue des applications mécaniques, le SiC:H est une alternative aux couches de type diamant (DLC) en raison de sa grande dureté (allant jusqu'à 30 GPa), son faible coefficient de frottement (inférieur à 0,15) vis-à-vis d'antagonistes métalliques ou céramiques, et de son module d'Young pouvant atteindre les 177 GPa [65][66].

I- 5.4. Carbonitrure de silicium hydrogéné

Les carbonitrides de silicium hydrogéné sont des matériaux très intéressants en raison de leurs propriétés qui peuvent être ajustées en faisant varier leur composition chimique. Il est ainsi possible de se rapprocher des propriétés des SiC:H, ou de celles des SiN:H, mais également d'obtenir des dépôts aux propriétés intermédiaires. Les films de SiCN:H peuvent aussi servir à réaliser des diodes électroluminescentes et des photodétecteurs fonctionnant dans les courtes longueurs d'onde. Une diode à hétérojonction n-SiCN/p-Si et une diode Schottky InZnO/n-SiCN ont ainsi été fabriquées à partir d'un film de SiCN cristallisé dopé n et déposé par CVD thermique [67]. Une hétérojonction utilisant un film de a-SiCN déposé par PVD comme couche émissive a également démontré les potentialités de ces matériaux en phase amorphe [68]. En ce qui concerne le domaine du photovoltaïque, notamment les propriétés de couche antireflet et de passivation, les couches minces de a-SiC_xN_y:H sont utilisées pour passiver le silicium et apparaissent comme une alternative au SiN_x:H [69]–[72]. En augmentant le taux de carbone, il est possible de se rapprocher des propriétés des SiC:H présentant des indices de réfraction élevés (jusqu'à 2,6) et d'obtenir un gap variant de 2,2 à 3,3 eV. Au contraire, en augmentant le taux d'azote et en se rapprochant des couches SiN_x:H_y, l'indice de réfraction sera compris entre 1,5 et 2,0 et son gap allant de 1,8 à presque 5 eV [10].

Il est également intéressant d'étudier les propriétés mécaniques des SiCN:H. En effet, la dureté de ce matériau est généralement comprise entre 10 et 40 GPa et le module d'Young entre 200 et 350 GPa. Bien sûr, ces propriétés varient en fonction de la nature des couches déposées, amorphes, cristallines ou composites.

Au cours de ces travaux, nous nous intéresserons plus particulièrement au carbonitrure de silicium amorphe dont les propriétés varient avec le rapport carbone/azote. Ainsi, l'augmentation du carbone dans des films à basse teneur en carbone entraîne une augmentation de la dureté avec la création de liaisons SiC, se rapprochant ainsi des carbures de silicium. Néanmoins, une augmentation trop forte du taux de carbone dans les films peut entraîner une chute drastique des propriétés de dureté et

d'élasticité au profit des propriétés tribologiques en raison de l'apparition de phases graphitiques [10].

Notons que les liaisons hydrogénées telles que C-H, Si-H et N-H peuvent également être responsables d'une diminution des propriétés mécaniques.

Bien entendu, seul un aperçu des possibles applications des matériaux de la famille SiNOC:H est présenté ici. D'autres applications, comme des membranes sélectives aux gaz sont actuellement à l'étude [73].

I-6. Conclusion

Dans sa première partie, ce chapitre a été l'occasion de rappeler certaines notions fondamentales ayant trait aux plasmas et aux mécanismes de croissance des couches minces.

Puis ce chapitre a présenté une synthèse des nombreux matériaux de la famille SiCN:H, de leurs propriétés ainsi que de leurs méthodes d'élaboration. Ces matériaux sont utilisés pour de nombreuses applications dans des domaines variés, plus particulièrement de l'optique à l'électronique ainsi qu'à la mécanique. Je me suis limitée à l'analyse des propriétés liées aux applications solaires et aux transports.

Un des intérêts des matériaux SiCN:H réside dans leur large domaine de composition qui permet de faire varier notamment la dureté et les propriétés optiques du matériau suivant que ces matériaux sont proches en composition de carbures de silicium hydrogénés ou de nitrures de silicium hydrogénés.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier la décomposition du précurseur organosilicié choisi, ici le Tétraméthylsilane (TMS), dans un mélange gazeux d'Ar/NH₃/TMS dissocié à l'aide d'un plasma micro-onde. Mais également d'étudier les propriétés des couches minces ainsi obtenues : optiques, électriques, morphologiques ou encore physico-chimiques. L'étude de ces films minces se fera plus particulièrement sur la surface du film ainsi que sur l'interface film/substrat qui est un lieu préférentiel de défauts pouvant influencer sur les propriétés des films.

Chapitre II

II- Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est dédié à la présentation des dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés pour ce travail de thèse, notamment le réacteur de dépôt plasma et ses différentes parties constitutives, ainsi que les moyens de caractérisation du plasma. Ce chapitre rend également compte des nombreuses techniques utilisées pour caractériser les couches minces de SiCN:H déposées, tant pour leurs propriétés physico-chimiques, que pour leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques.

II- 1. Réacteur plasma micro-ondes

II- 1.1. Réacteur de dépôt

L'ensemble des couches minces présenté dans ce manuscrit a été réalisé à l'aide d'un procédé PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) micro-onde. Le réacteur MicroPol#2 est constitué de trois parties (**Figure 11**) :

(a) une baie : comprenant les différents générateurs utilisés ainsi que les jauges de pression.

(b) un réacteur PECVD micro-onde : constitué du réacteur de dépôt en lui-même ainsi que du groupe de pompage.

(c) un système de contrôle des gaz : comprenant les lignes de gaz, les débitmètres ainsi que le boîtier de contrôle.

Ces différentes parties seront plus amplement développées dans la suite du paragraphe.

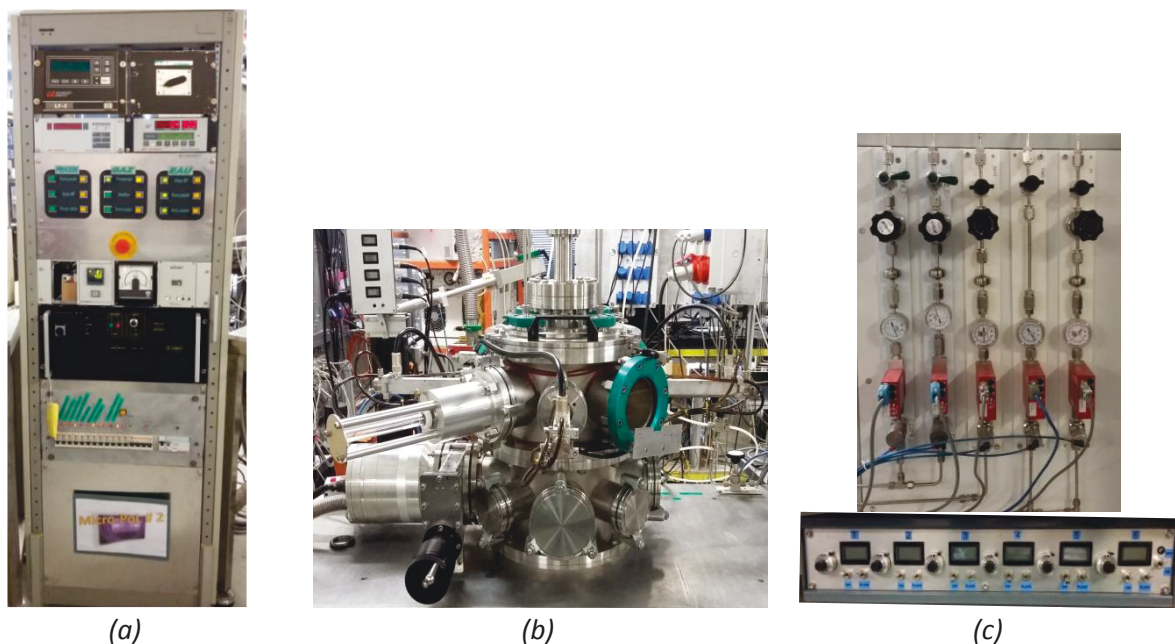


Figure 11: Différentes parties de Micropol#2.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

II- 1.1.1. Réacteur PECVD micro-onde

Le réacteur MicroPol#2 (**Figure 12**) est constitué d'une enceinte cylindrique (25 cm de diamètre et 38 cm de hauteur) sur laquelle sont placées, sur un même plan, quatre sources micro-ondes coaxiales. Ces sources sont maintenues en place à l'aide de brides refroidies par eau.

L'arrivée des gaz se fait par un anneau d'injection situé dans la partie supérieure du réacteur, les pompages primaire (**ROOTS + pompe primaire à palettes**) et secondaire (**pompe turbo moléculaire + pompe à palettes**) quant à eux s'effectuent au niveau de la partie basse du réacteur.

Enfin, un porte-substrat chauffé et polarisable est placé au bas du réacteur à 5 cm en dessous de l'axe central des sources coaxiales.

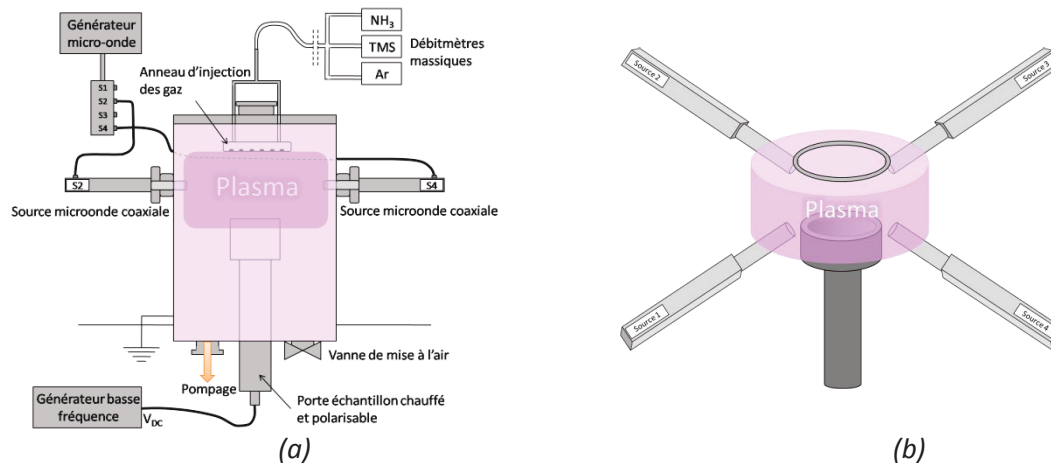


Figure 12 : a) Schéma du réacteur de dépôt ; b) Vue de la "zone plasma" sans les enceintes du réacteur.

II- 1.1.2. Baie de pilotage

La baie de commande est constituée :

- d'un ensemble générateur basse fréquence (générateur et boîte d'accord) pouvant alimenter le porte-échantillon pour éventuellement le polariser négativement afin de contrôler l'énergie d'impact des ions du plasma durant la croissance des couches minces. Le générateur RFPP modèle LF-5 alimente le porte-échantillon dans un domaine de fréquences compris entre 50 et 450 kHz. La puissance maximale de ce RFPP est de 500W. Au cours de ces travaux, nous avons travaillé à 50 kHz.
- d'un générateur micro-onde en bande S à 2,45GHz (SAIREM GMP 12 KE) d'une puissance maximale de 1200 W, alimentant quatre sources micro-ondes coaxiales (4x250 W max).
- d'un régulateur de température PID permettant de contrôler la galette chauffante du porte-échantillon. Ce système de chauffage permet une gamme de température du porte substrat comprise entre l'ambient et 600 °C.

- de deux jauges de pression et d'un système de régulation de pression. La première jauge est une jauge à cathode inverse (Edwards, $p_{\text{atmosphérique}} > p > 7,5 \cdot 10^{-10}$ Torr) et la seconde une jauge exacte à capacitance (Edwards, $0 > p > 1$ Torr, 4 décades). Enfin le système de régulation de pression contrôle une vanne papillon fixée en amont de la pompe ROOTS, qui permet de contrôler la pression dans le réacteur durant le dépôt à débit de gaz fixé.

II- 1.1.3. Contrôle des gaz

Les gaz sont stockés dans un local en extérieur pour des raisons de sécurité. Ils sont ensuite conduits vers les différents réacteurs grâce à une armoire pneumatique. Une série de vannes permet d'isoler les arrivées de gaz des débitmètres massiques pour ne les ouvrir que lors des dépôts. MicroPol#2 possède cinq lignes de gaz avec ses débitmètres associés : NH_3 (166sccm), TMS (66sccm) et Ar (166sccm) ainsi qu' O_2 (1000 sccm) et C_2F_6 (500 sccm) permettant l'éventuel nettoyage du réacteur par plasma. Ces débitmètres sont contrôlés à l'aide d'un boîtier de contrôle réalisé au laboratoire.

Le mélange gazeux se fait en amont du réacteur, puis est introduit grâce à l'anneau d'injection situé au-dessus des sources coaxiales (5,5 cm). Cette configuration permet un remplissage rapide et homogène de l'enceinte par le mélange de gaz.

II. 1.2. Sources micro-ondes

Le réacteur est équipé de 4 sources micro-ondes coaxiales commerciales (BOREAL PLASMA) (**Figure 13**) alimentées par le générateur micro-onde. La puissance fournie par le générateur est répartie grâce à un répartiteur 4 voies. Ainsi chaque source peut être alimentée jusqu'à une puissance de 250W (4x250 W = 1000 W au total). Le réglage de l'accord de chaque source se fait à l'aide de lames coulissantes internes. Chacune est munie d'un circulateur indépendant (SODHY) d'où est extraite une tension (0-10 V) facilitant l'accord (minimisation de la puissance micro-onde réfléchi). L'onde est acheminée grâce à un câble coaxial connecté à chaque source (**Figure 13**). Dans l'applicateur micro-onde, l'onde électromagnétique est transmise par l'âme métallique et un guide d'onde en quartz puis débouche dans l'enceinte du réacteur. Celle-ci reboucle alors avec le blindage extérieur en inox pour créer le plasma. Le refroidissement des sources est assuré par circulation d'eau dans l'âme conductrice.

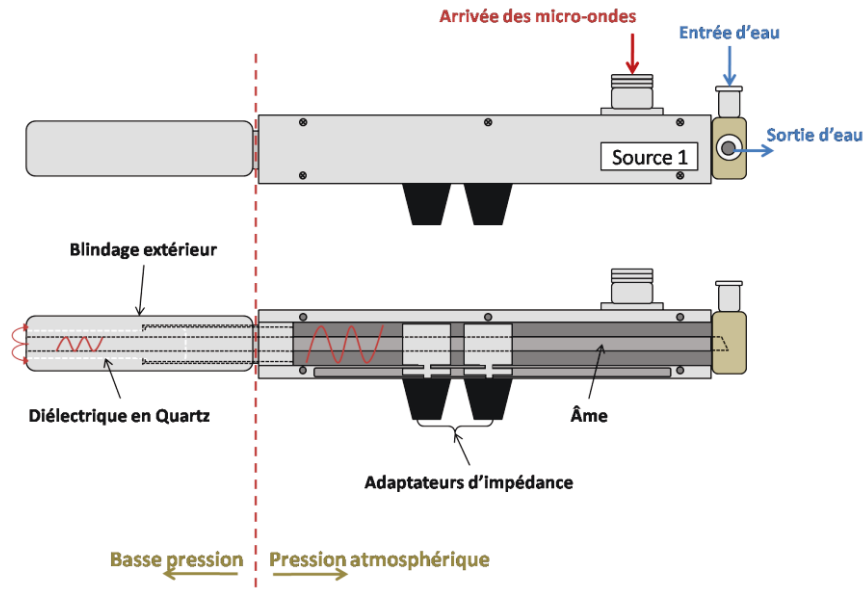


Figure 13 : Représentation schématique d'une source micro-onde coaxiale.

II- 1.3. Porte-substrat

Le porte-échantillon est situé sur l'axe central du réacteur. Il peut accueillir des wafers de silicium de 2" ou 3", et est muni d'une résistance chauffante pouvant aller jusqu'à 600°C (enroulement rayonnant ThermoCoax). La prise de mesure de la température est effectuée par un thermocouple sans contact avec la surface polarisable à l'intérieur du four constituant le porte-échantillon. Il est situé entre cette galette chauffante et le wafer de silicium 3" permettant de soutenir l'échantillon (**Figure 14**). Le porte-échantillon peut-être polarisé à l'aide de la ligne du générateur basse fréquence. De plus, il est possible de masquer l'échantillon grâce à un cache en alumine ("shutter"). Positionné avant la période de dépôt, il permet d'assurer le début franc et sans pollution de chaque dépôt.

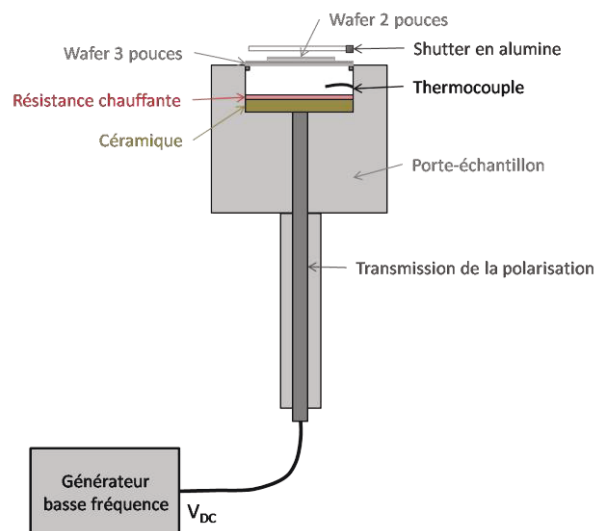


Figure 14 : Schéma du porte-échantillon.

II- 1.4. Précurseur et gaz plasmagène

Nous avons choisi l'argon comme gaz plasmagène, car bien que sa conductivité thermique soit moindre que celle de l'hélium ou d'autres gaz rares, il a l'avantage d'être abondant et donc peu coûteux. Il permet d'assurer aisément le maintien de la décharge.

Nous avons opté pour l'ammoniac (NH_3) comme précurseur d'azote. C'est le précurseur le plus utilisé industriellement dans les mélanges plasma à base de silane pour la réalisation de films a-SiN:H. Bien qu'irritant, celui-ci a pour avantage de nous fournir les éléments N et H nécessaires à notre dépôt, à moindre coût.

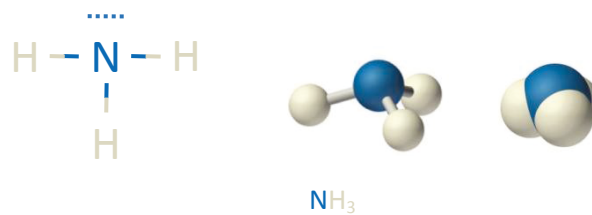


Figure 15 : Différentes représentations de la molécule de NH_3 [74].

Enfin, le TétraMéthylSilane ou TMS est un précurseur organosilicié liquide (**Figure 16**). Cet état facilite le stockage et minimise les dangers. Il permet de s'affranchir du silane, gaz pyrophorique, actuellement utilisé dans l'industrie. Sa température d'ébullition de $26,6^\circ\text{C}$ lui confère une tension de vapeur élevée dès la température ambiante ce qui lui permet d'être injecté dans le réacteur grâce à un simple débitmètre massique sans avoir à utiliser un nébuliseur. Cette molécule possède les liaisons fonctionnelles Si-C et C-H que nous souhaitons insérer dans nos dépôts.

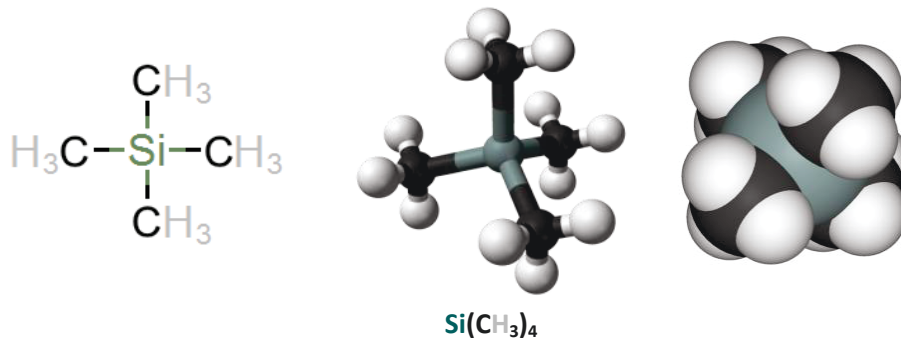


Figure 16 : Différentes représentations de la molécule de TMS [75].

Le TMS est obtenu industriellement par réaction du silicium avec du chlorométhane, c'est un sous-produit de la synthèse des méthylchlorosilanes $\text{SiCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$.

II- 1.5. Conditions classiques d'élaboration des dépôts

Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- Une puissance injectée de 1000 W (250 W par source micro-onde coaxiale).

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

- Pression totale de 150 mTorr.
- Mélange gazeux Ar/NH₃/TMS, avec un débit total de 105 sccm dont 43 % d'argon.
- Le ratio de débit de gaz de TMS/NH₃ varie de 0,09 à 0,68.
- Température de chauffage du substrat de 400 °C.

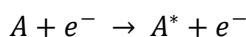
L'ensemble des dépôts a été réalisé, sans nettoyage chimique préalable, sur des wafers silicium monocristallins type P dopés bore, 2 pouces de 300 µm d'épaisseur, polis deux faces, orientés (100), avec une résistivité comprise entre 1 et 10 ohm.cm.

II- 2. Moyens de caractérisation optique du plasma : Spectroscopie d'émission optique

Il existe différentes techniques de caractérisation du plasma par spectroscopie optique. Ces techniques permettent d'identifier et de quantifier les espèces émissives présentes dans le plasma.

- La spectroscopie d'absorption optique consiste à envoyer un faisceau lumineux d'intensité connue à travers le plasma. Lors de son passage au travers du plasma, une partie du faisceau est absorbée. L'étude, pour chaque longueur d'onde, des spectres d'absorption permet de mesurer la composition chimique du plasma. En effet, l'absorption dépend des transitions électroniques effectuées qui sont elles-mêmes spécifiques aux espèces chimiques présentes dans le milieu traversé et donc étudié.
- La spectroscopie d'émission optique quant à elle, permet non pas de voir les espèces qui absorbent, mais d'observer les espèces émissives du plasma. Il s'agit donc de l'étude du spectre émis naturellement par le plasma. C'est cette spectroscopie que nous avons utilisée dans ce travail.

La spectroscopie d'émission optique est une des techniques de caractérisation du plasma les plus communément utilisées. Cette technique permet d'obtenir des renseignements sur les espèces présentes dans le plasma sans perturber celui-ci. En effet, comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, certaines des réactions intervenant dans un plasma peuvent être photoémisives, notamment les réactions de désexcitation. Le spectroscope d'émission permet d'observer des spectres d'intensité de raies en fonction de la longueur d'onde à laquelle elles sont émises. Ces raies sont représentatives des espèces émissives, qu'il s'agisse de raies atomiques, moléculaires ou ionisées. En revanche, la spectroscopie d'émission optique ne permet d'étudier que les espèces photoémisives. L'intensité des raies n'est donc pas représentative de la concentration d'une espèce dans le plasma. Néanmoins, on peut considérer les espèces minoritaires émissives comme représentatives des porteurs de liaisons dans la phase plasma et ainsi grâce à elles apporter des éléments d'information quant aux espèces majoritaires donnant lieu au dépôt. L'émission optique dans le plasma peut-être provoquée par différents mécanismes : par excitation (21) et/ou dissociation (22) due à l'impact d'un électron, ou due à l'impact d'un ion (23)[76].



(21)



Les espèces excitées ainsi produites peuvent se désexciter en émettant un photon (24).



Avec A un atome du plasma, A* un atome excité et A** un atome excité à un niveau d'énergie inférieur à celui de A*. Enfin, (+M) peut désigner à la fois une espèce neutre, un ion négatif ou encore un troisième corps.

Pour réaliser les mesures spectroscopiques, un hublot en quartz (large gamme spectrale de transmission optique) a été installé sur le réacteur ainsi qu'une platine micrométrique en X et Y. Celle-ci permet de guider le système de visée vers la zone plasma à étudier. Le système de visée est constitué d'une lentille et d'une fente. Une fibre optique (diamètre de cœur de 600µm) relie ensuite ce système à un spectromètre optique MAYA 2000 PRO (14µm² de taille de pixel, fente d'entrée de 25µm) dont la gamme de longueurs d'onde est de 200 à 1200nm (**Figure 17**).



Figure 17 : a) Photo du spectromètre d'émission optique ; b) Photo de la platine micrométrique (x, y).

L'ensemble des raies étudiées dans ce document (**Tableau 2**) a été normalisé par une raie d'argon, l'erreur relative liée à la mesure ainsi qu'à l'analyse des spectres est de l'ordre de 3 %. Cette opération permet, à partir du suivi d'espèces émissives minoritaires, d'avoir une idée de l'évolution des concentrations relatives de ces mêmes espèces dans l'état fondamental (majoritaire) dans le plasma, en tentant de s'affranchir des variations de température électronique. D'autre part, les espèces observées, lorsqu'il s'agit d'espèces de type radicalaire, peuvent être considérées comme les molécules précurseurs de la couche en croissance, ce qui permet de corréler leur présence avec les natures et concentrations des liaisons présentes dans les films.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Position spectrale λ (nm)	Espèces	Transitions
288,1	Si	$^1S \rightarrow ^3P_0$ et $^1D \rightarrow ^1P_0$
336,0	NH	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$
357,6	N ₂	$B^3P_i/g \rightarrow C^3P_i/u$
384,0 - 388,4	CN	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$
412,8	SiH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$
415,9 - 430,0	Ar	$4s \rightarrow 4p$ et $4s \rightarrow 5p$
427,0	C ⁺	
431,4	CH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$
486,1	H _{β}	$n' = 4 \rightarrow n = 2$
601,8	H ₂	
656,3	H _{α}	$n' = 3 \rightarrow n = 2$
696,5	Ar	$4s \rightarrow 4p$ et $4s \rightarrow 5p$
703,0	Ar	
706,7	Ar	
965,9	Ar	

Tableau 2 : Espèces émissives étudiées [9][77]

On a :

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} = \frac{[X]K_{exc}^{e,X} R_{pq}^X h\nu_{pq}^X}{[Ar]K_{exc}^{e,Ar} R_{p'q'}^{Ar} h\nu_{p'q'}^{Ar}} \quad (25)$$

$K_{exc}^{e,X}$ est le coefficient d'excitation électronique d'un atome **X** effectuant une transition **p**→**q**.

R_{pq}^X est la réponse spectrale de l'appareil de mesure.

I_X correspond à l'intensité de la raie de l'élément que l'on cherche à étudier et I_{Ar} l'intensité de la raie d'argon de référence.

[X] et **[Ar]** sont les concentrations de l'élément à étudier et de l'argon de référence.

h, v respectivement la constante de Planck (J.s) et la fréquence de l'onde électromagnétique (s⁻¹).

En choisissant deux raies ou bandes d'émission dont les énergies des niveaux supérieurs sont proches et en considérant les constantes d'appareillage identiques pour les deux, il est possible de considérer que les rapports de concentration d'espèces et d'intensité des raies sont proportionnels en première approximation [19].

$$\frac{I_X}{I_{Ar}} \propto \frac{[X]}{[Ar]} \quad (26)$$

La spectroscopie d'émission optique permet également d'obtenir une approximation de la température électronique moyenne (**T_e** dans l'hypothèse d'une fonction de distribution de type maxwellien) à partir de deux raies d'émission d'une même espèce chimique dans le même état d'ionisation avec des transitions de niveaux différents [19], [78] :

$$T_e = \frac{E_m - E_p}{k_B \times \ln \frac{I_{pn} A_{ms} g_m \nu_{ms}}{I_{ms} A_{pn} g_p \nu_{pn}}} \quad (27)$$

E_m et E_p : énergies des niveaux émetteurs (J)

g_m et g_p : poids statiques (N)

k_B : constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

A_{ms} et A_{pn} : probabilités de transition ou taux d'émission spontanée (s^{-1})

Pour ces travaux de thèse, nous avons choisi d'utiliser les raies d'Ar à 703,0 et 706,7 nm :

λ (nm)	E (cm^{-1})	g	A ($10^6 s^{-1}$)
706,7	107290	5	3,95
703,0	119683	5	2,78

Tableau 3 : Paramètres des raies d'argon utilisées pour le calcul du T_e .

Intéressons-nous à présent aux différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les propriétés des couches minces déposées.

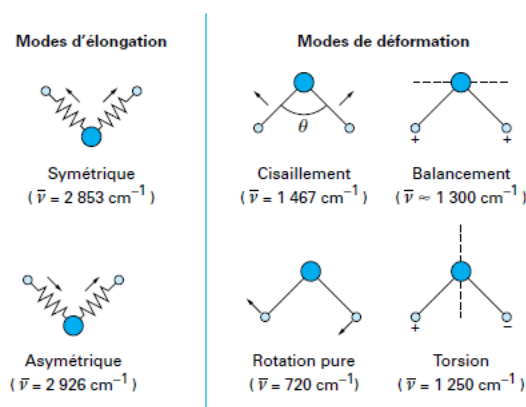
II- 3. Moyens de caractérisation des dépôts

II- 3.1. Propriétés Physico-chimiques

II- 3.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier, IRTF ou FTIR en anglais, est une spectroscopie d'absorption optique. Elle consiste à faire passer un faisceau infrarouge à travers un milieu solide ou non (ici nous ne parlerons que de milieux solides) ; la soustraction du spectre d'entrée au spectre de sortie traduit ce qui a été absorbé par le milieu. En effet, lorsqu'un faisceau lumineux dont l'énergie correspond à une différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie du matériau traverse un solide, il peut y avoir absorption d'une partie des photons du faisceau[79]. Les énergies mises en jeu en spectroscopie IRTF étant relativement faibles, ce ne sont pas les électrons de valence qui sont excités lors de l'absorption, mais plutôt les différents modes de vibrations des liaisons.

Il existe plusieurs modes de vibration, les modes d'allongement (stretching) et les modes de déformation (bending) (**Figure 18**).



Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Figure 18 : Modes de vibration, exemple de la molécule de CH_2 [79].

La longueur d'onde d'absorption dépend du type de liaison chimique mise en jeu, mais également de son environnement.

Les spectres IRTF obtenus représentent l'absorption en fonction du nombre d'onde. Ils subissent différents traitements avant leur exploitation : la ligne de base est identifiée grâce au logiciel OMNIC, puis les zones à étudier ([600-1300], [2000-2300], [2600-3100] et [3100-3600] cm^{-1} (**Tableau 4**)) sont déconvoluées sous ORIGIN [3].

La première zone de [600-1300] cm^{-1} est caractéristique des liaisons de structure du matériau. Cette zone est parfois appelée empreinte "fingerprint" en raison de son caractère identitaire. Les autres zones sont quant à elles caractéristiques des groupements spécifiques du matériau. La zone à [2000-2300] cm^{-1} est généralement associée à un groupement SiH, celle à [2600-3100] à du CH et enfin la dernière zone [3100-3600] cm^{-1} correspond plutôt à un groupement NH. L'ensemble des spectres étudiés dans ces travaux a été normalisé par l'épaisseur.

Le spectromètre utilisé est un Nicolet 6700 de THERMO Scientific à atmosphère contrôlée (air sec et sans CO_2), de résolution 0,11 cm^{-1} et couvrant un domaine de nombre d'onde de [400-4000] cm^{-1} . Cependant, afin de limiter les effets d'interférences entre la couche et le substrat de silicium, nous travaillons avec une résolution de 8 cm^{-1} . Les erreurs de mesures sont limitées par l'utilisation de 64 scans.

[600-1300] cm^{-1}				[2000-2300] cm^{-1}			
Position (cm^{-1})			Liaisons chimiques	Position (cm^{-1})			Liaisons chimiques
600	660	680	SiH	2000	2030	2050	HSi-Si ₃
680	700	725	SiC → SiCH ₂	2050	2060	2090	HSi-HSi ₂
725	750	800	SiC → SiCH ₃ /SiN	2090	2100	2110	H ₃ Si-C/HSi-NSi ₂
800	830	860	Fin SiCH ₃ /SiN	2110	2150	2160	H ₂ Si-C ₂ /HSi-C ₃ HSi-SiN ₂ /H ₂ Si-SiN
900	930	970	SiH	2160	2200	2225	HSi-N ₂₋₃
970	998	1100	Si-(CH ₂) _n -Si/HSi-N ₃ et NSi-N ₃	2250	2265	2300	H ₃ -Si/HSi-N ₃ N=C=O/C≡N
1100	1130	1150	SiO/NH				
1150	1180	1200	SiNH				
1225	1250	1280	SiCH ₃				

[2600-3100] cm^{-1}				[3100-3600] cm^{-1}			
Position (cm^{-1})			Liaisons chimiques	Position (cm^{-1})			Liaisons chimiques
2700	2780	2800	N-CH ₃	3150	3200	3225	H ₂ O
2800	2820	2850	CH → HC=O	3225	3250	3280	NH...N
2850	2870	2890	CH ₃ sp ³	3280	3300	3325	NH secondaire → HN-Si ₂
2890	2900	2925	CH sp ³	3325	3350	3380	NH secondaire
2925	2950	3070	CH ₂ sp ²	3380	3400	3425	NH primaire → R-NH ₂ (sym)
3070	3100	3150	C=CH ₂	3425	3450	3500	NH primaire → R-NH ₂ (asym)
				3500	3600	3800	OH libre

Tableau 4 : Liaisons chimiques étudiées [3].

Pour la déconvolution des zones présentées ci-dessus nous avons considéré le centre du pic concerné (en gras dans les tableaux), mais également un intervalle dans lequel il est susceptible de se décaler (valeurs encadrant le centre du pic). L'ensemble des pics a été identifié dans la dernière colonne de ces tableaux (la notation $A \rightarrow B$ signifie que la liaison A est issue du groupement B).

II- 3.1.2. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

L'XPS, ou spectrométrie de photoélectrons X, est une technique permettant l'analyse de proche surface de la composition chimique d'un matériau.

Pour réaliser cette analyse par spectroscopie d'électrons, la cible (placée sous vide) dont on cherche la composition est soumise à un rayonnement électromagnétique (photons X). Les électrons émis sont alors analysés en énergie par un spectromètre. L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome, la distribution en énergie des électrons de valence est quant à elle caractéristique de la nature des liaisons chimiques du matériau à analyser.

Dans le cas de l'analyse d'un solide, seule la "proche" surface est analysée (0,5 à 5nm selon les conditions expérimentales) [80][81].

Cette méthode est non destructive et peut être appliquée à tous les éléments, l'inclinaison de l'échantillon lors de la mesure permettant de faire varier la profondeur d'analyse.

Afin de limiter la pollution atmosphérique, les mesures XPS sont réalisées sous ultra vide (10^{-8} - 10^{-9} Torr). L'erreur liée à ces mesures est proche de 1 %.

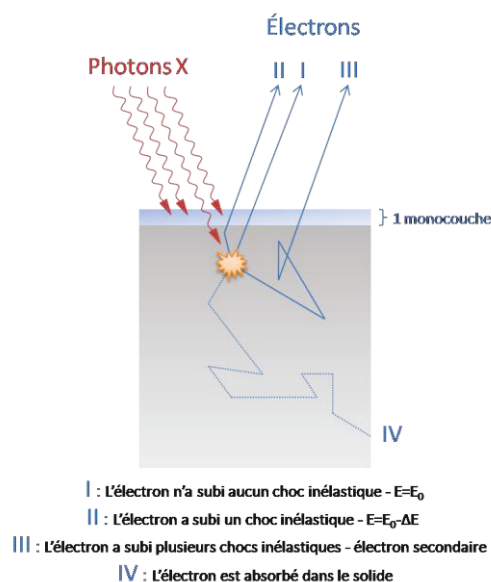


Figure 19: Schéma de l'interaction photon/électron à la "proche surface"[80]

Les spectres XPS sont donc constitués des différents pics spécifiques des liaisons du matériau. La position des pics dépend de l'énergie des niveaux de cœur de l'élément étudié, le pic pouvant être constitué de plusieurs composantes selon son environnement atomique. Si nous prenons l'exemple

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

d'un film mince de SiCN:H : celui-ci peut-être caractérisé par les niveaux de cœur Si 2p, C 1s et N 1s qui peuvent eux-mêmes être déconvolués pour obtenir le pourcentage des liaisons Si-N, Si-C, C-C et C-Si (**Figure 20**). Pour cette dernière tâche, nous utiliserons le logiciel CASA XPS.

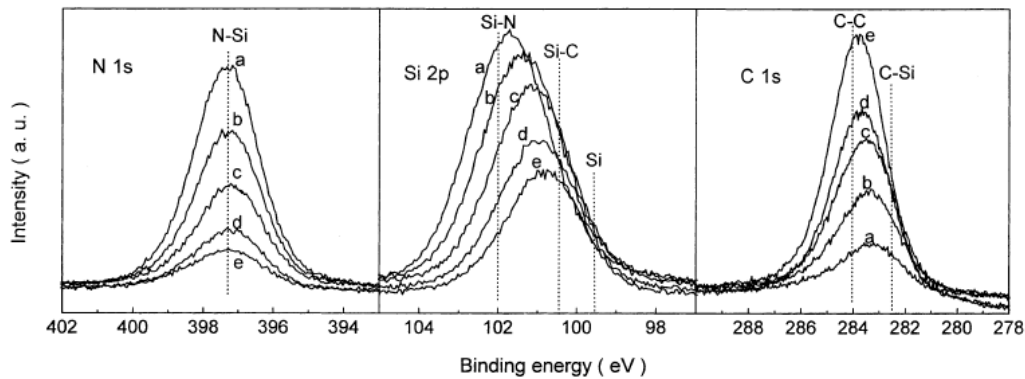


Figure 20 : Positions et déconvolutions des niveaux de cœur N 1s, Si 2p et C 1s d'un film de SiCN:H [82].

II- 3.1.3. Microscope électronique à balayage

Le Microscope Électronique à Balayage ou MEB permet d'observer un échantillon et de faire son analyse chimique lorsque le MEB est couplé à un dispositif EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry soit en français Spectroscopie à Sélection d'Énergie). Dans ce paragraphe, nous abordons le principe général de ces deux modes.

- **Mode imagerie** : ce mode permet de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons/matière.

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons constitué d'une anode (sous forme d'anneau) jouant le rôle d'accélérateur, d'une cathode (source d'électrons) et d'un wehnelt qui permet de concentrer le faisceau.

La résolution de l'appareil dépend du diamètre du faisceau ainsi créé à la surface de l'échantillon ; c'est pourquoi des lentilles électromagnétiques (bobines) sont disposées à la sortie de l'anode, tout au long de la colonne du MEB.

Lorsque les électrons du faisceau atteignent la surface de l'échantillon, une partie d'entre eux pénètre dans le matériau et interagit avec les atomes présents. Le volume d'interaction est appelé "poire de diffusion" (**Figure 21**).

Ce sont les électrons "secondaires" (les électrons éjectés d'un atome puis du matériau) qui sont détectés et qui permettent la construction de l'image MEB. Les électrons "primaires" restés à la surface de l'échantillon perdent peu à peu leur énergie qui devient comparable à celle des électrons secondaires que l'on cherche à détecter. Il est donc important d'évacuer ces charges afin d'améliorer l'image. À cette fin, il faut donc procéder à une métallisation de la surface à étudier (dépôt sur la surface d'un mélange d'or et de palladium).

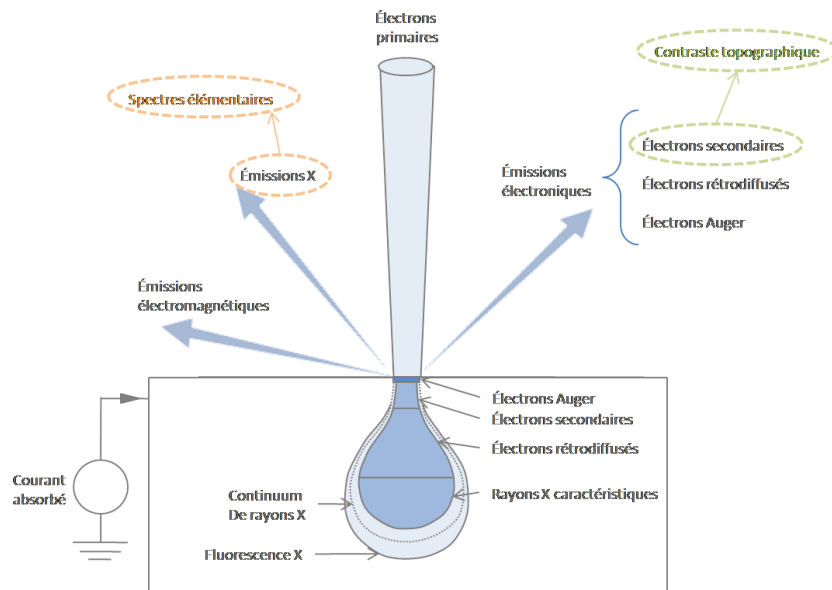


Figure 21 : Principales émissions dues aux interactions faisceau/échantillon ainsi que leurs zones d'émission.

- **Analyse EDS** : En ce qui concerne l'analyse chimique, on utilise un détecteur de photons X. En effet, chaque photon X émis par le matériau après impact du faisceau sur la surface est caractéristique de l'élément chimique dont il est issu[83]–[85]. Dans le spectre EDS ainsi réalisé, chaque élément peut être identifié par sa position en énergie (**Figure 22**). Il est alors possible de déterminer le pourcentage atomique des éléments présents dans la zone étudiée. Ce pourcentage atomique est entaché d'une erreur relative de 2 à 3 %.

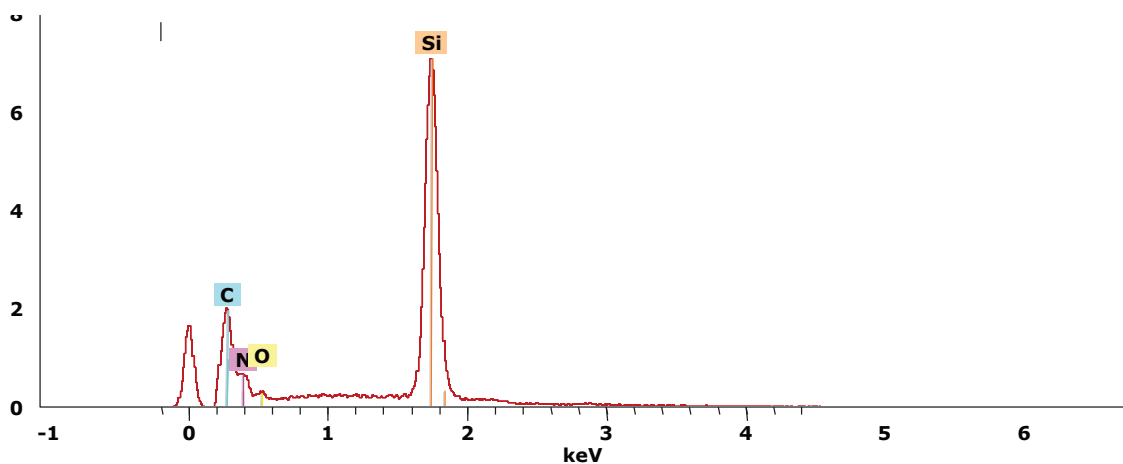


Figure 22 : Exemple d'un spectre EDS obtenu à partir d'un échantillon carbonitruré.

II- 3.1.4. Microscope à Force Atomique

Le Microscope à Force Atomique ou AFM (Atomic Force Microscopy) est un instrument d'imagerie à champ proche dont le principe repose sur la mesure de l'interaction mécanique entre l'extrémité d'une pointe très fine et la surface de l'échantillon. Il fournit soit des images tridimensionnelles haute résolution du relief de la surface de l'échantillon (l'erreur étant de l'ordre de l'Å), soit des

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

cartographies des propriétés spécifiques de surface (électrostatique ou magnétique) selon le type de sonde et le mode de fonctionnement utilisé. Dans le cadre de ce travail, l'AFM utilisé est un NT-MDT modèle Smena fonctionnant à l'air. Toutes les images fournies ont été traitées sous le logiciel Gwyddion.

La technique AFM est fondée sur la mesure des forces entre le cantilever ou stylet et la surface de l'échantillon. Le cantilever est mis en mouvement à l'aide d'une céramique piézo-électrique. Les forces d'interactions en présence modifient la déflexion et la torsion du stylet. Ces déformations sont mesurées grâce à un système de détection optique (**Figure 23**) [86].

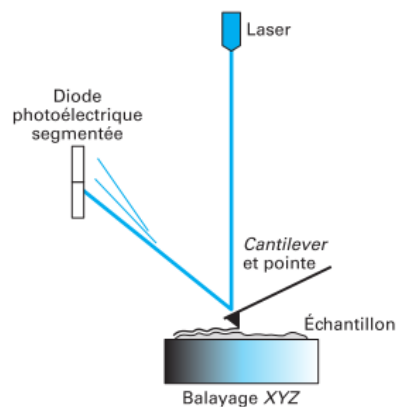


Figure 23 : Schéma de principe de l'AFM [86].

Ce microscope permet un grand nombre de modes d'utilisation et donc d'analyses possibles, les principaux modes étant le mode statique (contact) et les modes dynamiques (résonant).

Dans les paragraphes qui suivent, nous détaillons essentiellement les modes dérivés du mode dynamique qui sont les modes utilisés dans ce travail [86], [87] :

- **Mode dynamique en contact intermittent (tapping)** : dans ce cas le cantilever n'est pas en contact permanent avec la surface de l'échantillon, il oscille à une fréquence proche de celle de sa résonance avec une amplitude élevée (une centaine de nanomètres). Cette méthode permet de s'affranchir des forces de capillarité toujours présentes sur la surface des échantillons lorsque l'on travaille à l'air. Elle permet également de limiter les effets de la force de friction sur la mesure du signal topographique.

Ce mode permet d'observer la topographie de surface. Pour cela, l'amplitude d'oscillation sert de signal d'asservissement qui corrige la position du cantilever afin que l'amplitude reste constante.

Il est également possible d'associer au signal topographique en mode tapping au signal à contraste de phase. En effet, un déphasage peut exister entre l'oscillation de la pointe et celle de la lame piézo-électrique (l'actuateur) servant à exciter mécaniquement le cantilever. Ce déphasage varie en fonction des propriétés des zones traversées. Il est donc possible de dresser une cartographie des caractéristiques de l'adhésion et/ou de l'élasticité de la proche surface.

- **Mode dynamique sans contact** : ce mode est utilisé pour détecter les forces électrostatiques et les forces magnétiques agissant à la proche surface. Ces forces sont détectées via la mesure du décalage en phase ou en fréquence du signal d'oscillation du cantilever (**Figure 24**).

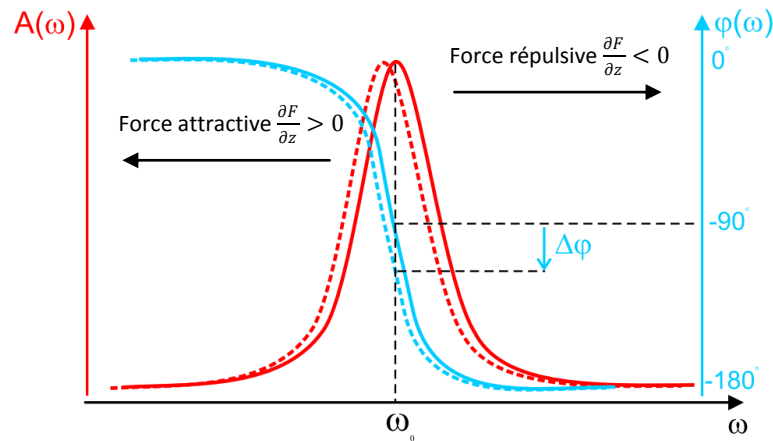


Figure 24 : Amplitude ($A(\omega)$) et signal de phase ($\varphi(\omega)$) décalés par un changement de gradient de force électrostatique [88].

En effet, le signal de variation de phase détecté (à $\pm 0,2$ degré) est proportionnel au gradient de forces électrostatiques :

$$\Delta\varphi_m \approx -\frac{Q}{k_c} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (28)$$

$\Delta\varphi_m$: la variation de phase (en rad).

Q : le facteur de qualité du cantilever (sans dimension).

k_c : la constante de raideur normale du cantilever (en N/m).

$\frac{\partial F}{\partial z}$: le gradient de force électrostatique (avec F en N et z en m).

II- 3.1.5. EFM/AM-KFM

- **Microscopie à Force Électrostatique (EFM)** : il s'agit d'un sous mode AFM visant à étudier les forces électrostatiques. Cette technique est également utilisée pour détecter d'éventuelles charges piégées à la surface du matériau. Le signal EFM est mesuré à l'aide d'une procédure en deux étapes (appelée mode lift) dans laquelle chaque ligne de scan EFM est intercalée entre les lignes de scan qui relèvent la topographie de la surface. Cela permet de maintenir la distance de lift z constante lors du balayage de la pointe en mode EFM. Ainsi, on obtient simultanément une image de la topographie associée à une cartographie électrostatique (**Figure 25**). Cette dernière étape permet de détecter la variation de phase du signal lors du passage au-dessus d'une ou plusieurs charges (modification du gradient de force électrostatique). Dans la pratique, une électrode est placée sous l'échantillon à analyser (nous avons utilisé une goutte de laque d'argent à l'arrière du wafer de silicium), puis une tension est appliquée (V_{EFM}) entre cette électrode et la pointe EFM (**Figure 25**) afin d'améliorer le contraste de phase [88]. Le mode EFM revient donc à faire une mesure capacitive entre la pointe AFM et le contact arrière.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

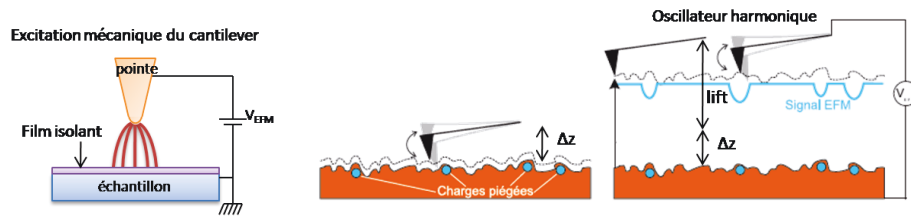


Figure 25 : Schéma de principe d'une mesure EFM.

La force d'interaction entre la sonde AFM revêtue de platine et par exemple les charges piégées dans l'échantillon est de type capacitive. L'énergie U_{cap} (en J) et la force F_{cap} capacitives (en N), pour un condensateur C (en F) soumis à une différence de potentiel V (en V), s'expriment :

$$U_{cap} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (29)$$

$$F_{cap} = -\frac{\partial U_{cap}}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (30)$$

Le gradient de force proportionnel à la variation de phase s'exprime donc de la manière suivante :

$$grad_z F = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \quad (31)$$

$$V = V_Q - V_{EFM} \quad (32)$$

F la force capacitive, V la différence de potentiel, V_Q le potentiel des charges en excès sur la surface et V_{EFM} le potentiel appliqué à la pointe AFM [88].

Il est possible de modéliser l'interaction électrostatique à partir d'une géométrie de condensateur plan. Un système composé d'une couche mince isolante déposée sur un conducteur ou un semi-conducteur constitue deux capacités en série [88].

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{2\varepsilon_0 S}{\left(z + \frac{h}{\varepsilon_{film}}\right)^3} \quad (33)$$

Où C est la capacité, ε_0 et ε_{film} la permittivité respectivement du vide et du film étudié. S représente la surface de la capacité entre la pointe et la surface (en m^2) et z la hauteur de lift appliquée au cantilever (en m). h correspond à l'épaisseur du film (en m).

Si on fait varier la tension V_{EFM} appliquée à la pointe AFM, il est donc possible de représenter la capacité de l'échantillon en traçant la variation de phase en fonction de la tension. On obtient ainsi des courbes paraboliques dont la convexité est directement liée aux propriétés de l'isolant dans la

capacité. Le décalage en tension de l'extremum de la parabole nous fournit une mesure du potentiel de surface éventuellement associé à une charge piégée (33).

Par cette technique il est donc possible de déterminer la différence de potentiel à la surface de l'échantillon, ainsi que des informations sur la présence ou non de charges. Elle permet également d'obtenir des informations sur la permittivité de la couche étudiée.

- **Microscopie à Force de Kelvin à modulation d'amplitude (AM-KFM)** : contrairement à la microscopie à force électrostatique, le mode AM-KFM ne repose pas sur l'excitation mécanique du cantilever, mais sur une excitation électrostatique et sur l'annulation de son amplitude d'oscillation. Plus précisément, l'excitation électrostatique est générée par une tension $V_{ac}+V_{dc}$ appliquée dans notre cas à la pointe AFM conductrice (**Figure 26**). La tension $V_{ac}+V_{dc}$ conduit à une force électrostatique $F(z)$ issue de la dérivée de l'énergie accumulée dans une capacité. Cette force s'applique à une distance z de la surface de l'échantillon. Dans ce cas, nous ne mesurons plus le gradient de force, mais directement les forces électrostatiques.

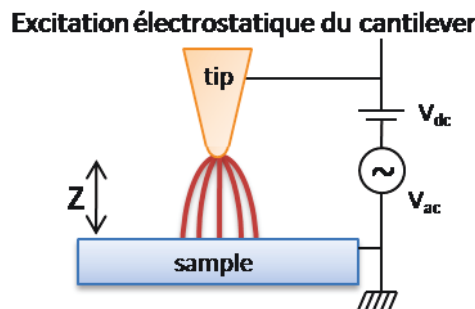


Figure 26 : Schéma de principe de la mesure AM-KFM.

La force électrostatique a trois composantes, une composante statique $F(z)_{0\omega}$ et deux composantes d'oscillation $F(z)_{1\omega}$ et $F(z)_{2\omega}$ [88], [89] :

$$F(z)_{0\omega} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{dc} - V_s)^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right] \quad (34)$$

$$F(z)_{1\omega} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_s) \times V_{ac} \cos \omega t \quad (35)$$

$$F(z)_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \cos 2\omega t \quad (36)$$

V_s est le potentiel de surface, $V_{dc}+V_{ac}$ correspond à la tension appliquée au cantilever et ω à la fréquence d'oscillation.

La fréquence angulaire de la tension V_{ac} est choisie volontairement proche de la fréquence de résonance propre du cantilever (autour de 70 kHz), ce qui permet de s'affranchir des composantes $F(z)_{0\omega}$ et $F(z)_{2\omega}$. Seule la composante $F(z)_{1\omega}$ entraîne une oscillation du cantilever.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

V_{dc} est ajustée à l'aide d'une boucle de contre réaction de manière à annuler l'amplitude d'oscillation du cantilever ($\mathbf{F}(\mathbf{z})_{1\omega} = \mathbf{0}$ lorsque $V_{dc} = V_s$).

Comme pour l'EFM, la microscopie à sonde de Kelvin fonctionne en mode lift. Elle permet donc de cartographier en temps réel le potentiel de surface local. Dans le cas d'un semi-conducteur, le potentiel mesuré est équivalent à la différence de potentiel de contact (CPD), c'est-à-dire à la différence des travaux de sorties entre l'échantillon et la pointe AFM (ϕ_{pointe} et $\phi_{\text{échantillon}}$) (en J) :

$$V_{EFM} = V_{CPD} = \frac{\phi_{\text{pointe}} - \phi_{\text{échantillon}}}{e} \quad (37)$$

La charge élémentaire étant notée e (en C).

Après les techniques de caractérisation physico-chimiques, intéressons-nous à présent aux techniques de caractérisation optiques des couches minces.

II- 3.2. Propriétés optiques : Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de couches minces, qui a l'avantage de pouvoir être utilisée aussi bien ex-situ qu'in-situ, à une ou plusieurs longueurs d'onde [90].

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau lumineux sur un échantillon plan : une partie du faisceau est transmise ou absorbée à travers l'échantillon, tandis qu'une autre partie est réfléchi sur la surface. C'est le changement de polarisation (passage d'une onde rectiligne à une onde elliptique) de l'onde intervenant lors de la réflexion de celle-ci sur l'échantillon qui permet la mesure par le biais des angles Ψ et Δ [13].

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (38)$$

$\tan\Psi = \frac{|r_{\parallel}|}{|r_{\perp}|}$: il s'agit du rapport des amplitudes.

$\Delta = \delta_{\parallel} - \delta_{\perp}$: l'angle delta correspond au déphasage introduit par la réflexion.

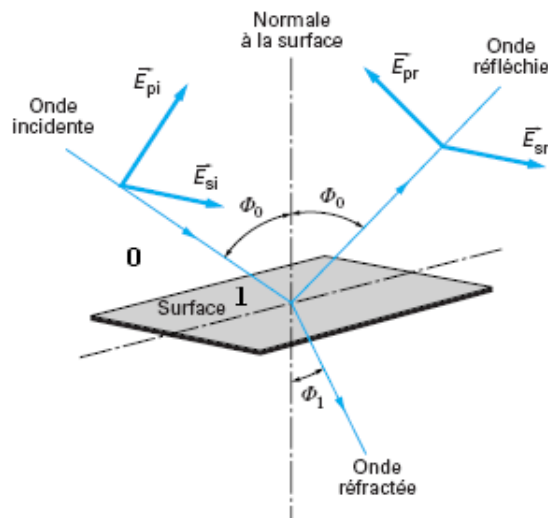


Figure 27 : Schéma de principe de l'ellipsométrie [90].

En utilisant la loi de dispersion New Amorphous [91] (fitting) il est possible de trouver l'épaisseur (à ± 1 nm), l'indice de réfraction (équation 40) et le coefficient d'extinction de l'échantillon (équation 39), en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs retenues sont **n** à 630 nm et **k** à 400 nm.

En effet, les données mesurées sont utilisées pour compléter un modèle dans lequel chaque couche se réfère à un matériau donné. Les modèles utilisés sont fondés sur des formules de dispersion. La formule de dispersion utilisée pour l'application New amorphous est issue de la formulation de Forouhi Bloomer[91], puis a été modifiée par Horiba Jobin Yvon :

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & \omega > \omega_g \\ 0 & \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (39)$$

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B(\omega - \omega_j) + C}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (40)$$

Où $B = 2\omega_j$ et $C = \omega_j^2 + \Gamma_j^2$

f_j : amplitude du pic d'absorption.

Γ_j : élargissement du pic d'absorption.

ω_j : énergie pour laquelle le coefficient d'extinction est maximal.

ω_g : gap.

Dans notre cas, nous avons utilisé un ellipsomètre spectroscopique Jobin Yvon MM-16 de gamme de longueur d'onde [430,76 - 848,57] nm et avec un angle d'incidence de 76,5 °. Notons que certaines mesures ellipsométriques ont été réalisées soit à l'ICCF, soit à l'IMN, avec un ellipsomètre Jobin Yvon UVISEL qui présente une gamme de longueur d'onde plus large, à savoir [200 - 2000] nm.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

II- 3.3. Propriétés électriques

II- 3.3.1. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une technique permettant d'identifier localement les liaisons pendantes des matériaux. Elle consiste à faire interagir un champ magnétique de fréquence choisie avec les constituants d'un échantillon. L'interaction entre les électrons libres du matériau et le champ magnétique appliqué induit des dédoublements, des transitions, de certains niveaux électroniques, entraînant une absorption d'énergie détectable et mesurable[81][92].

Les orbitales des molécules constituant le matériau peuvent accueillir chacune deux électrons caractérisés par des valeurs opposées de moment cinétique de spin ($1/2$ ou $-1/2$). L'écart entre ces deux niveaux d'énergie est donné par l'équation (42). Les molécules comportant un nombre pair d'électrons sont diamagnétiques, et ne peuvent pas être détectées par RPE. En effet, selon les règles de Pauli, leurs spins étant antiparallèles, les moments magnétiques s'annulent. Lorsque les molécules comportent un nombre impair d'électrons, comme dans les radicaux libres (exemples : OH^\bullet , CN^\bullet , NO^\bullet , NO_2^\bullet ...) un électron est non apparié. Lorsque l'orbitale moléculaire est occupée par un seul électron, le moment magnétique de cet électron n'étant pas nul, il peut s'aligner avec l'orientation du champ électrique appliqué, c'est pourquoi il est possible d'observer un paramagnétisme (**Figure 28**).

Ces électrons non appariés forment des liaisons pendantes, des défauts ponctuels, en partie responsables du piégeage des porteurs et des effets de recombinaison dans les semi-conducteurs.

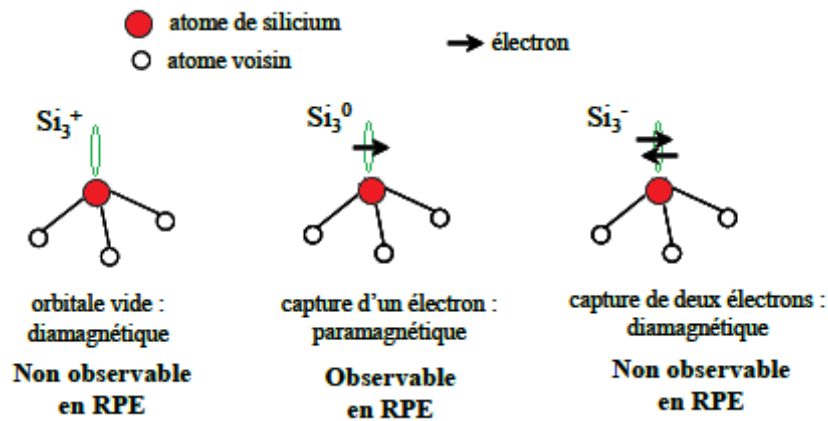


Figure 28: États de charge d'une liaison pendante sur un atome de silicium [19].

Le moment magnétique μ de l'électron (en $\text{A}\cdot\text{m}^2$) est donné dans la formule suivante :

$$\mu = -g\beta S \quad (41)$$

Avec β le magnéton de Bohr électronique qui correspond au plus petit moment magnétique associé à l'électron ($4,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}/\text{gauss}$) et S le moment cinétique (en $\text{J}\cdot\text{s}$). Le facteur g ou facteur de Landé est un nombre positif qui caractérise le centre paramagnétique que nous souhaitons mesurer ($g=2,0023$ pour un électron libre).

L'interaction du moment magnétique de l'électron libre avec le champ \mathbf{B} (en gauss) fait apparaître un motif de $(2S+1)$ niveaux d'énergie équidistants séparés de :

$$\Delta E = g\beta B \quad (42)$$

Il s'agit de l'effet Zeeman (**Figure 29**).

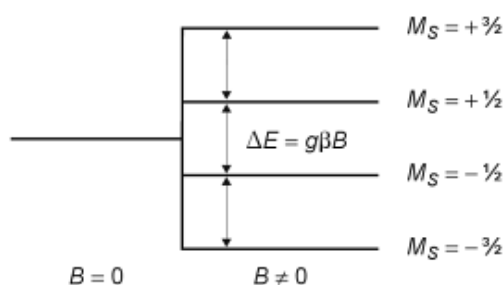


Figure 29: Apparition des transitions [92].

La mesure RPE consiste à détecter l'apparition de transitions électroniques dans les niveaux d'énergie des électrons non appariés. Ces transitions apparaissent lorsque la condition de résonance est atteinte, c'est-à-dire quand l'énergie $h\nu$ des photons du rayonnement est égale à l'écart des niveaux d'énergie entre lesquels ont lieu les transitions (avec h en J.s et ν en Hz) :

$$h\nu = g\beta B = \Delta E \quad (43)$$

Connaissant les valeurs de la fréquence (qui est fixée à 9,8 GHz), du magnéton de Bohr et du champ de résonance (par lecture sur le spectre de résonance), on déduit de(43)la valeur du facteur g qui caractérise le centre paramagnétique (**Tableau 5**).

Facteur g	Références
Environnement SiH	
[2,0051 ; 2,0078]	[93]
[2,0048 ; 2,0057]	[94]
[2,0040 ; 2,0051]	[95]
[2,0050 ; 2,0054]	[96]
Environnement SiSi, SiO, SiN	
[2,0036 ; 2,0042]	[97]
[2,0032 ; 2,0055]	[98]
[2,0034 ; 2,0055]	[99]
[2,0028 ; 2,0055]	[100]
[2,003 ; 2,005]	[101]
Environnement CH	
[2,0027 ; 2,0032]	[102]
2,00315	[103]
2,0024	[101]

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Environnement NH	
[2,0035 ; 2,0078]	[104]
2,0045	[105]
[2,0026 ; 2,013]	[106]
2,0028	[107]

Tableau 5 : Différentes valeurs du facteur g en fonction de l'environnement de la liaison pendante.

Dans la pratique, l'échantillon à analyser est placé dans une cavité résonante positionnée entre deux électro-aimants. La fréquence est fixée pour une bande X entre 9,1 et 9,9 GHz selon l'échantillon. L'analyse se fait par le biais d'un balayage en champ magnétique autour d'une valeur centrale dépendante de l'échantillon à analyser. Dans le cas de notre étude, le balayage en champ se fait entre 3440 et 3540 Gauss. Le balayage en champ permet donc de tracer l'absorption d'énergie survenant lors des transitions énergétiques en fonction du champ magnétique appliqué (**Figure 30**). Le plus souvent, le champ magnétique est modulé afin d'obtenir directement la dérivée de l'absorption en fonction du champ, ce qui permet une meilleure sensibilité du signal.

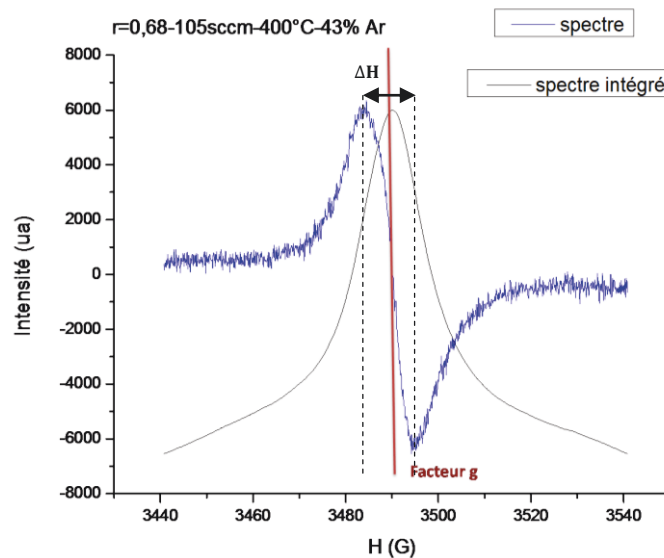


Figure 30 : Spectre RPE intégré et dérivé.

Expérimentalement, les paramètres étudiés sont le facteur de Landé (g) ainsi que la largeur du signal (ΔH) qui sont des paramètres spécifiques aux groupements porteurs du défaut paramagnétique (**Figure 30**). La largeur du signal donne des informations sur les possibles interactions entre les porteurs de spins et leur environnement.

L'aire sous la courbe nous permet de déterminer la densité de défauts (N_s) [19]:

$$N_s = \frac{S}{S_0} \times \left(\frac{SW}{SW_0} \right)^2 \times \frac{G_0}{G} \times N_0 \quad (44)$$

Avec S l'aire du pic (en unité arbitraire), SW le Sweep Width ou largeur spectrale en Gauss et enfin G le gain. L'indice 0 représentant les valeurs de l'échantillon de référence ($N_0=0,98 \times 10^{13}$ spin/cm et $S_0=429825,8$).

Le paramètre Sweep Width et le gain étant des paramètres de l'analyse, si l'ensemble des mesures (échantillons témoin et à mesurer) est pris dans les mêmes conditions, l'équation (44) peut alors être simplifiée :

$$N_s = \frac{S}{S_0} \times N_0 \quad (45)$$

Le calcul de la densité de spin de l'échantillon à analyser devient donc aisé.

II- 3.3.2. C(V)

La mesure capacité/tension consiste à réaliser des mesures électriques de capacité en fonction de la tension appliquée (V_G). Pour cela, il faut réaliser des structures de types MIS (Métal Isolant Semi-conducteur) ou MIM (Métal Isolant Métal) (**Figure 31**). La couche isolante correspond au matériau déposé par plasma.

Les mesures de C(V) permettent de caractériser la couche isolante, mais aussi l'interface entre celle-ci et le substrat (semi-conducteur ou métal). On peut entre autres déterminer la durée de vie des porteurs minoritaires à l'interface, mais également la densité de charges dans la couche[13].

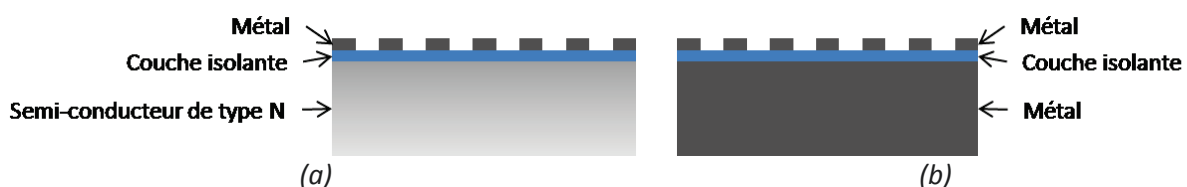


Figure 31 : Schémas des structures a) MIS b) MIM.

Pour ce travail de thèse, le contact en face avant est assuré par des plots d'aluminium réalisés par pulvérisation magnétron à l'ICCF. Ces plots ont une épaisseur de 100 nm et un diamètre de 2 mm. Le contact arrière, lui aussi en aluminium, est réalisé après nettoyage du wafer de silicium (type n) par méthode RCA³ sur l'ensemble de la surface (toujours 100 nm d'épaisseur).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un ampèremètre calibré donnant directement la valeur de la capacité en fonction de la tension appliquée V_G (entre +6 et -6 V). On applique également une tension

³ Créé à la "Radio Company of America", cette méthode consiste en une oxydation en milieu basique puis acide et enfin à une désoxydation du wafer de silicium.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

alternative de 25 mV à 1 MHz afin de générer un courant dans la structure, la tension V_G permettant de la polariser. On trace alors la courbe $C(V_G)$ (**Figure 32**). Cette courbe permet de visualiser les différents régimes de fonctionnement de la structure : régime d'accumulation, de déplétion et d'inversion.

- **Régime d'accumulation** : les électrons majoritaires du semi-conducteur (type n) sont attirés vers l'interface avec l'isolant. L'accumulation de charges de part et d'autre de l'interface crée alors un condensateur. La capacité mesurée correspond donc à la capacité du film.

- **Régime de déplétion** : la tension diminuant, les électrons majoritaires ne peuvent plus atteindre l'interface, mais sont attirés dans le volume du semi-conducteur créant ainsi une zone de charge d'espace (ZCE) correspondant à une seconde capacité. La capacité mesurée n'est donc plus égale à celle du film, mais est fonction de la capacité du film (C_{film}) et de la capacité de la ZCE (C_{ZCE}) :

$$\frac{1}{C_{mesurée}} = \frac{1}{C_{film}} + \frac{1}{C_{ZCE}} \quad (46)$$

- **Régime d'inversion** : si la tension diminue encore, des trous, porteurs minoritaires positifs apparaissent à l'interface du semi-conducteur et de l'isolant. Le taux de génération/recombinaison de ces porteurs n'est pas suffisant pour suivre le signal alternatif et la capacité ne varie plus avec la tension.

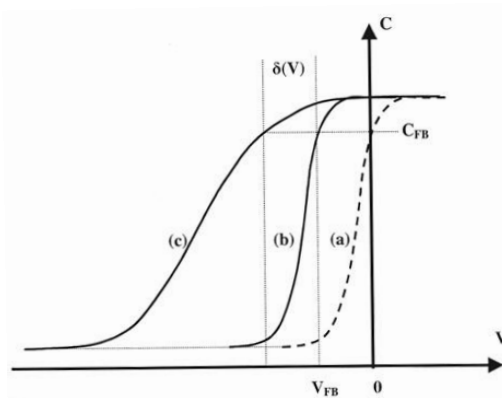


Figure 32 : Mesures $C(V)$: (a) Courbe idéale (b) Décalage de la courbe dû aux charges fixes dans le film (c) Modification de la pente avec la densité d'états d'interface.

La translation de la courbe $C(V)$ suivant l'axe des tensions est due à la présence de charges fixes dans la couche étudiée. Ces charges fixes présentent un potentiel constant qui s'ajoute au potentiel appliqué. La courbe $C(V)$ sera donc décalée soit vers la gauche si les charges en présence sont positives et vers la droite si celles-ci sont négatives. De même, les états d'interface et les charges mobiles peuvent également modifier la courbe. Là aussi, un potentiel dépendant de la tension appliquée est généré, entraînant le mouvement des charges mobiles. Les états d'interface peuvent alors émettre ou piéger un porteur de charge en provenance des bandes de valence ou de conduction du silicium. La charge ainsi piégée à l'interface évolue en fonction de la tension appliquée, modifiant ainsi l'apparence de la courbe $C(V)$ [13].

II- 3.3.3. Décroissance de photoconductivité

Dans ce travail, la durée de vie des porteurs minoritaires a été déterminée par décroissance de photoconductivité QSSPCD (Quasi Steady State Photoconductance Decay) afin de déterminer si une application photovoltaïque est envisageable pour les couches déposées. Nous utilisons un dispositif WCT-120 (**Figure 33**), développé par Sinton Consulting en 1994, pour évaluer la durée de vie des porteurs minoritaires photogénérés dans un matériau semi-conducteur [108][109]. La mesure consiste à déterminer la variation de la conductivité d'un matériau après illumination. L'intensité lumineuse à laquelle est soumis l'échantillon est obtenue par comparaison avec une cellule de référence. La lampe flash illuminant l'échantillon est munie d'un ensemble de filtres permettant d'uniformiser la génération de porteurs dans le volume. De la décroissance de la photoconductivité en fonction de l'illumination, on détermine la durée de vie des porteurs photogénérés.

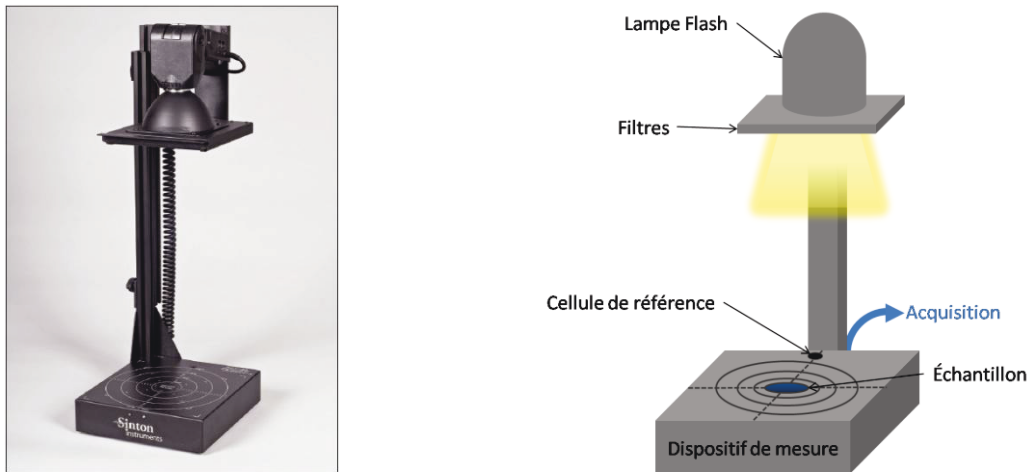


Figure 33: Photo et schéma du Sinton WCT-120.

La décroissance de photoconductivité est donnée par la relation suivante :

$$\Delta\sigma = q \cdot \mu \cdot \Delta n \quad (47)$$

μ : mobilité des électrons en $V/m^2 \cdot s$

q : charge des électrons ($1,6 \cdot 10^{-19} C$)

Dans le cas d'un régime transitoire (la durée du flash lumineux est inférieure à la durée de vie), la durée de vie effective est donnée par l'équation suivante :

$$\tau_{eff} = - \frac{\Delta n}{\frac{d(\Delta n)}{dt}} \quad (48)$$

Dans ce manuscrit, après nous être intéressés aux propriétés physico-chimiques, optiques et électriques, nous nous sommes également intéressés aux propriétés mécaniques des films de SiCN:H déposés, afin d'évaluer la faisabilité d'éventuelles applications purement mécaniques.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

II- 3.4. Propriétés Mécaniques

II- 3.4.1. Nano-indentation

Les mesures d'indentation consistent à maintenir une charge donnée sur un matériau à l'aide d'un indenteur (cône de révolution, Vickers, Berkovich) pendant un temps fixé. Ces mesures permettent d'obtenir le module d'élasticité ou module de Young ainsi que la dureté d'un matériau. L'indentation peut être macro, micro ou nanométrique [42], [43], [110], [111]. La nano-indentation est une technique de mesure de dureté particulièrement adaptée aux couches minces en raison des faibles épaisseurs d'indentation. Du fait de la petite taille des empreintes étudiées en nano-indentation, celles-ci ne sont plus étudiées par analyse optique, mais par une analyse continue de la charge appliquée et du déplacement de l'indenteur avec l'aide du modèle d'Oliver et Pharr [111] fondé sur l'analyse des données de déchargement initial.

Les mesures présentées dans ce document ont été réalisées à l'aide d'un Nano Indenter II MTS de Nano Instruments avec un indenteur Berkovich modifié, soit une pyramide trois faces en diamant (l'aire projetée de l'indenteur Berkovich est égale à l'aire projetée de l'indenteur Vickers). La charge pouvant être appliquée est comprise entre 0,001 mN et 630 mN.

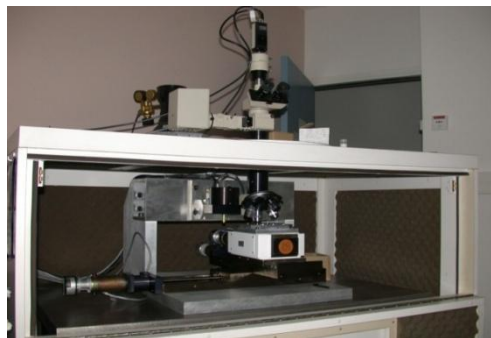


Figure 34 : Photo du Nano Indenteur II MTS.

II- 3.4.2. Profilométrie

Le Profilomètre DektakXT permet de mesurer des marches sur des échantillons fins ou épais (jusqu'à 50 mm) avec une résolution verticale pouvant atteindre 1 Å (valeur constructeur) [112]. Cette technique fonctionne par le déplacement d'un stylet à pointe diamant sur la surface d'un échantillon. Elle permet de mesurer des forces électromécaniques en fonction de la longueur de balayage programmée, de la vitesse et de la force du stylet.

Le profilomètre est constitué, en plus de la tête de mesure (**Figure 35**), d'une platine millimétrique en X et Y permettant de déplacer l'échantillon à analyser de manière plus précise. Ce système permet également de réaliser des mesures en cartographie en plus des classiques profils de marches voire des cartographies de contraintes mécaniques.

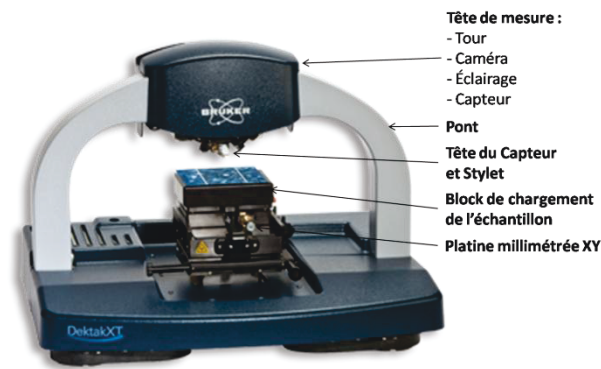


Figure 35 : Photo du Profilomètre DektakXT.

II- 3.4.3. Tribométrie alternative

Le principe de fonctionnement d'un tribomètre est simple, une bille d'acier de diamètre 6 mm (100c6) par exemple est mise en contact avec la surface de l'échantillon à analyser avec une charge pouvant aller de 1 N à 60 N. Dans les résultats présentés par la suite, la charge utilisée est de 1 N. La bille est déplacée de manière alternative sur une distance fixée (ici 5 mm) pendant un temps donné. Au contact frottant elle use ainsi la surface en raison des forces de frottement. Dans notre cas, la distance totale parcourue par la bille est de 15 m à raison de 20 mm/s (**Figure 36**). On obtient ainsi des courbes de variation du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement parcourue.

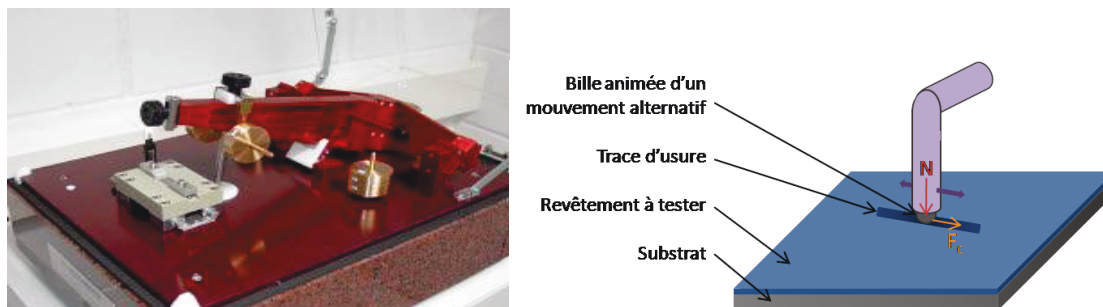


Figure 36 : Principe et dispositif utilisé pour les mesures de tribologie alternative.

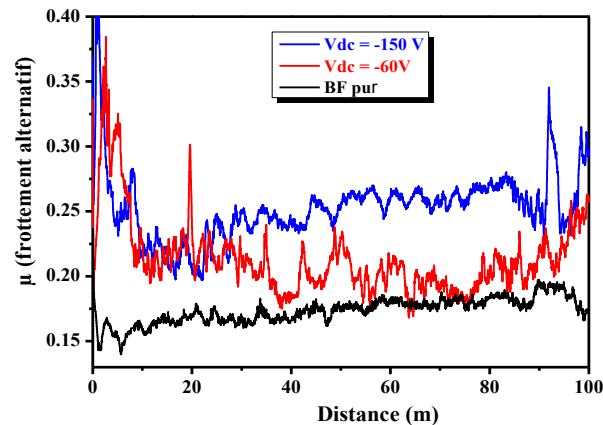


Figure 37 : Exemple de courbes représentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement d'un antagoniste acier (bille 6 mm de diamètre en 100C6) sur des couches à SiC:H [9], [36].

II- 4. Conclusion

L'ensemble des dispositifs expérimentaux présentés dans ce chapitre nous a permis :

- Dans un premier temps de réaliser des dépôts de films minces de SiCN:H à l'aide d'un réacteur PECVD micro-onde utilisant un précurseur organosilicié liquide, le Tétraméthylsilane, ainsi que de l'ammoniac gaz précurseur des espèces azotées dans la phase plasma.
- Dans un second temps de caractériser la phase gazeuse et ainsi identifier des traceurs représentatifs des espèces porteuses de liaisons créées dans le plasma et réagissant avec la surface en croissance. Mais également d'identifier les régimes de fonctionnement de la décharge permettant de faire varier la composition des films.
- Enfin, les moyens de caractérisation de la morphologie et de la physico-chimie des films obtenus à l'aide de ces différents régimes de fonctionnement, que ce soit pour caractériser le matériau massif ou son extrême surface, nous ont permis d'apporter des éléments de compréhension sur la croissance de ces films. Finalement, l'ensemble des moyens de caractérisation des propriétés des films obtenus nous a permis de déterminer leurs propriétés qu'elles soient optiques, électriques ou mécaniques. De plus, ces moyens de caractérisation ont également été utilisés pour compléter les hypothèses sur les premières étapes de croissance des couches et leurs défauts induits.

Le chapitre suivant décrit les études que nous avons menées sur la phase homogène du plasma par spectroscopie d'émission optique.

Chapitre III

III- Spectroscopie d'émission optique

Ce chapitre est consacré à une étude, bien que limitée, des plasmas mis en œuvre dans le réacteur MicroPol#2 avant et pendant le dépôt, qu'il s'agisse du plasma de préparation ou du plasma de dépôt. Pour l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, les conditions de plasma utilisées sont les mêmes que celles induisant les dépôts, à savoir : 105 sccm de débit de gaz, un chauffage du porte-échantillon à 400 °C et 43 % d'argon dans le mélange gazeux, le plasma étant excité par micro-ondes (2,45 GHz) à hauteur de 1000 W (quatre sources : 1000 W = 4 x 250 W).

Il présente dans un premier temps les mesures spectroscopiques effectuées sur des plasmas Ar/NH₃. Ce plasma est la première décharge allumée après mise sous vide du réacteur. Il permet de stabiliser les sources d'excitation voire les parois ainsi que la température du porte-échantillon (bien que chauffé indépendamment) avant l'injection du précurseur TMS pour le dépôt. En effet, il n'est pas possible dans notre configuration d'injecter à la fois le NH₃ et le TMS. Leur injection directe dans un plasma d'Ar "soufflerait" la décharge ce qui rendrait impossible la phase de dépôt. C'est pourquoi nous avons souhaité avoir une idée de la répercussion du plasma de préparation sur la surface avant dépôt (Chapitre IV), ainsi que de l'évolution de ce plasma dans le temps.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du plasma de dépôt Ar/TMS/NH₃ à proprement parlé. Nous nous sommes focalisés sur l'effet du ratio des débits TMS/NH₃ à débit et pression totaux constants. Cela nous a permis d'identifier la variation des densités relatives de quelques espèces observées, espèces représentatives des porteurs de liaisons en direction de la couche en croissance. Le but est de tenter de corrélérer leur présence à la physico-chimie des films SiCN:H (chapitre IV) et donc d'identifier les régimes de fonctionnement de la décharge. L'effet du temps et de la distance par rapport au substrat est aussi montré.

Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie optique d'émission (SOE) afin de suivre les variations d'intensité des espèces émissives. Le dispositif utilisé et les raies ou bandes suivies sont décrits dans le chapitre II. Cette étude a été réalisée, dans un premier temps, en faisant varier le rapport de débits de gaz $\frac{\phi_{TMS}}{\phi_{NH_3}}$ (à pression constante et débit total constant), et dans un deuxième temps, avec des ratios de gaz fixes afin de vérifier la stabilité du plasma dans le temps et l'espace pour l'étude de la croissance des couches.

De plus, nous avons tenté d'estimer les variations de température électronique (T_e) moyenne en fonction des conditions expérimentales pour le cas d'une fonction de distribution de l'énergie des électrons considérée de type Maxwell-Boltzmann. Pour cela, nous avons utilisé la méthode du rapport de raies d'argon neutre décrite elle aussi au chapitre II. Les variations de T_e , déterminée par cette méthode, peuvent en effet nous donner quelques indications sur la nature des électrons consommés par les réactions de dissociation des précurseurs (NH₃ et TMS).

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

III- 1. Du nitrure au carbure (TMS > 10%)

Abordons l'étude du plasma en fonction de la variation du rapport des débits gazeux. Il est à noter que, dans cette partie, le taux de TMS dans le mélange gazeux est supérieur à 10 %.

Quel que soit le mélange de gaz, aucune gaine d'épaisseur mesurable n'est observée, bien que la proche surface en contact avec la décharge soit légèrement plus lumineuse. La différence de potentiel entre le volume de la décharge (V_p) et la surface de l'échantillon (V_{surf}) est faible, malgré les faibles pressions de travail ($P_{totale} = 150$ mTorr). Cette faible différence de potentiel limite ainsi le développement d'une gaine épaisse. En effet, des travaux antérieurs [113] menés par sonde électrostatique sur les décharges Ar et Ar/TMS dans le même réacteur montrent des potentiels plasmas relativement faibles ($V_p < 30$ V). Les énergies ioniques ($E_{ion\ max} \approx e(V_p - V_{surface})$) étant au maximum de l'ordre de 30 eV sachant que la gaine est ici collisionnelle, celles-ci n'ont donc vraisemblablement que peu d'impact sur les espèces détectées en phase homogène au-dessus de la surface. Le plasma peut ainsi être considéré comme homogène sur l'ensemble du volume jusqu'à la proche surface. C'est pourquoi, à l'exception des mesures effectuées en fonction de la distance par rapport aux sources micro-ondes, toutes les mesures suivantes ont été effectuées à 2,4 cm de la surface du porte-échantillon sur lequel est posé un wafer de silicium. La visée se fait au travers d'une optique diaphragmée.

III- 1.1. Plasma d'Ar/NH₃

Avant d'étudier les mélanges plasma utilisés pour réaliser des films a-SiCN:H, de caractère "nitrure" à "carbure", nous nous sommes tout d'abord intéressés au plasma Ar/NH₃ (plasma de préparation), sans injection de tétraméthylsilane (TMS). Pour ces mesures, la décharge est réalisée à la même pression et aux mêmes débits de NH₃ et d'Ar dans le mélange gazeux que pour le dépôt, mais sans TMS. Nous y avons fait varier le pourcentage de NH₃ dans l'Argon afin de visualiser les espèces émises issues de sa dissociation et des recombinaisons des espèces produites pouvant potentiellement influencer sur le futur dépôt.

III- 1.1.1. Évolution des espèces du plasma en fonction du pourcentage de NH₃

La **Figure 38** présente l'évolution de T_e à puissance et pression totale fixes ($P_{totale} = 1000$ W ; $p_{totale} = 0,15$ Torr) en fonction du pourcentage de NH₃ injecté dans le mélange Ar/NH₃.

La température électronique extraite des mesures SOE est située dans le domaine de 1,2 à 1,4 eV. Ces valeurs sont assez classiques pour des zones éloignées des sources d'excitation dans ce type de plasmas (excitation microonde). En effet, ces zones correspondent aux lieux des champs électriques les plus élevés.

Les mesures effectuées par sonde de Langmuir dans le même réacteur et à la même pression, en Ar/TMS [113] donnent des valeurs de l'ordre de 1,4 eV pour les mêmes puissances micro-ondes injectées. Cette faible valeur de T_e correspond à de fortes valeurs de concentrations d'électrons (de

l'ordre de quelques $10^{11} \text{ e}^-/\text{cm}^3$). De tels niveaux, bien supérieurs à ce que l'on obtient en plasma basse et radiofréquence [9], conduisent à de fortes concentrations d'espèces réactives produites par dissociation. Ces espèces peuvent participer à la réalisation d'un dépôt.

Malgré les éventuelles erreurs de mesures d'intensités des raies d'argon choisies pour sa détermination, on observe une augmentation, légère, mais continue, de T_e avec le pourcentage de NH_3 injecté dans l'argon à puissance constante. Cette très légère augmentation de T_e pourrait correspondre à une consommation des électrons de faible énergie pour dissocier NH_3 en espèces $\text{NH}_{x(x=1,2)}$. La fonction de distribution se décalant ainsi vers des valeurs légèrement plus élevées.

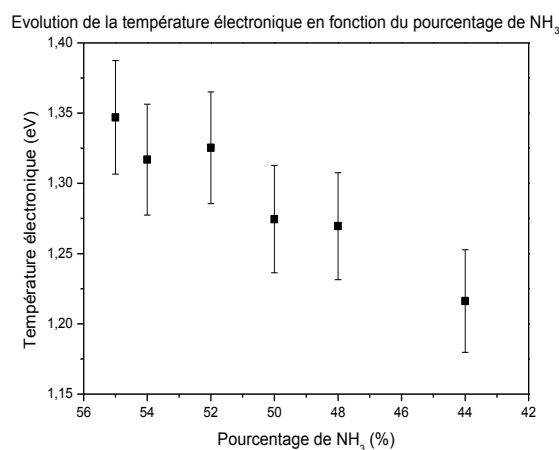


Figure 38 : Évolution de la température électronique en fonction du pourcentage de NH_3 dans Ar/NH_3 .

La diminution combinée de la température électronique et du pourcentage de NH_3 induit une décroissance des concentrations des produits de réactions issus de la dissociation de la molécule. Ce phénomène est notamment illustré par la diminution de l'intensité d'émission normalisée de NH (**Figure 39**) avec celle du pourcentage de NH_3 injecté dans le milieu. La diminution de NH , traceur optique représentatif des espèces NH_x , est cohérente avec celle de N_2 . En effet N_2 ne peut ici être issu que de leurs recombinaisons dans la décharge.

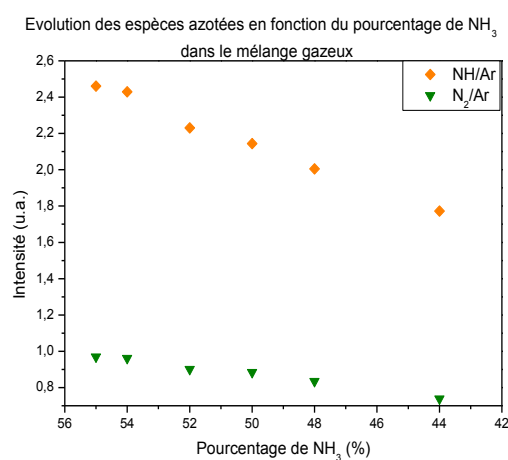


Figure 39 : Évolutions des densités relatives de N_2 et NH en fonction du pourcentage de NH_3 injecté dans le mélange Ar/NH_3 .

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

L'efficacité de dissociation de NH_3 dans le plasma peut également être suivie par la densité relative d'hydrogène atomique. La **Figure 40** montre l'augmentation logique de la production d'hydrogène avec l'insertion de NH_3 dans le plasma. La présence d'hydrogène moléculaire (H_2), dont l'intensité relative ne varie pas significativement, traduit à la fois la recombinaison de H, mais aussi celles produisant la molécule N_2 .

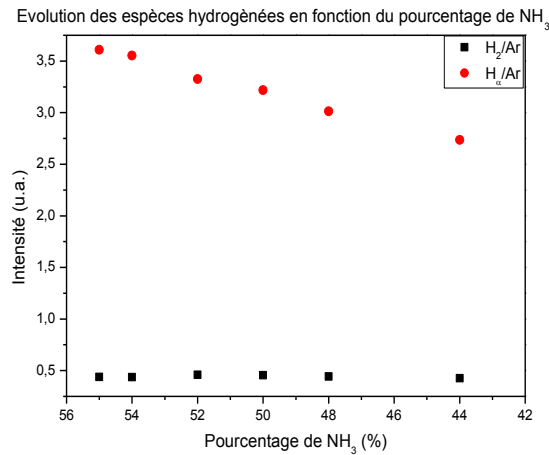


Figure 40 : Évolutions des espèces H_2 et H_α en fonction du pourcentage de NH_3 dans la décharge Ar/NH_3 .

Malgré l'absence du précurseur organosilicié (Tétraméthylsilane), nous observons des traces de pollution au carbone via la présence d'espèces CH et CN (**Figure 41**). Cette présence est certainement inhérente à la réaction du carbone des surfaces avec l'azote et l'hydrogène produit. Cette pollution de parois est suffisamment faible pour ne pas observer régulièrement l'espèce CN. Toutefois, elle est nettement visible avec l'augmentation de l'espèce émissive CH. Un dépôt de pollution non contrôlé avec ce plasma est donc envisageable. Afin de limiter cet effet, un shutter protégeant le porte-échantillon a donc été installé. Néanmoins, on peut envisager que la présence à la fois d'atomes d'hydrogène et d'azote permette de "nettoyer" le réacteur pendant la phase préparatoire (stabilisation de la décharge et du chauffage), permettant ainsi une meilleure reproductibilité des élaborations.

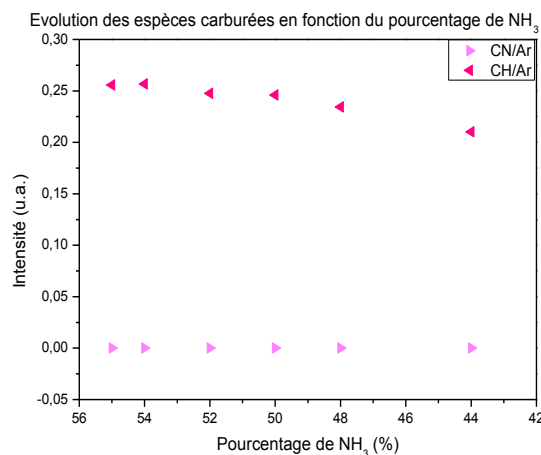


Figure 41 : Évolution des espèces carburées en fonction du pourcentage de NH_3 .

III- 1.1.2. Évolution des espèces du plasma en fonction du temps

Afin de vérifier la stabilité du plasma dans le temps, des mesures ont été réalisées toutes les 30 secondes pendant 5 minutes. Malgré quelques variations, la température électronique estimée ainsi que les intensités normalisées des différentes espèces (donc leurs densités relatives) suivies semblent stables dans le temps.

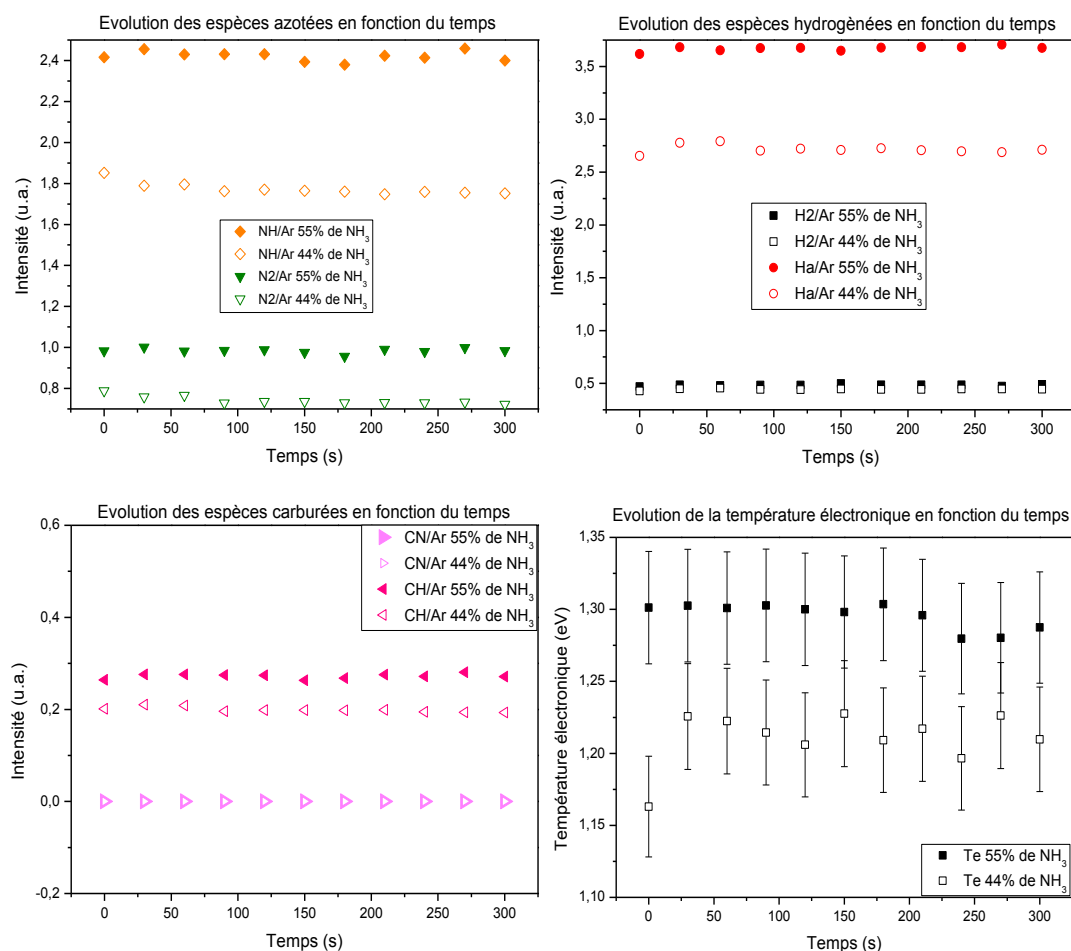


Figure 42 : Évolution temporelle des espèces émissives présentes dans le plasma d'Ar/NH₃.

En conclusion, il semble que le plasma d'Ar/NH₃ soit relativement stable dans le temps, bien qu'une contamination au carbone de la surface en contact avec la décharge soit envisageable (observation de CN et CH à très faible niveau d'intensité). Une étude de cette surface a été réalisée afin de déterminer si la présence de carbone dans la décharge induisait réellement un dépôt de pollution (chapitre IV).

Les légères variations de T_e semblent indiquer une consommation des électrons de faibles et moyennes énergies de la fonction de distribution électronique. Cette consommation est principalement due à la dissociation du NH₃ en espèces NH_{x(x=1,2)}. À l'inverse, la très légère augmentation de la température électronique avec l'insertion de NH₃ peut indiquer une augmentation des réactions de dissociations de NH₃.

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

La production d'espèces de type NH_x , radicaux porteurs de liaisons N-H dans la phase gazeuse, dont le traceur optique est ici NH, augmente logiquement avec le taux de NH_3 . Cette augmentation s'accompagne de celle de N_2 (liaison N-N) image des recombinaisons des espèces produites, l'hydrogène étant éliminé via la production d'hydrogène atomique et moléculaire.

III- 1.2. Plasma de dépôt d'Ar/ NH_3 /TMS

Nous nous sommes ensuite intéressés au plasma de dépôt Ar/TMS/ NH_3 . En effet, le précurseur TMS apporte le silicium et le carbone en complément de l'azote issu de NH_3 . Comme pour l'étude du plasma de préparation, nous montrons ici l'évolution des espèces présentes dans la décharge, en fonction du rapport des débits de gaz TMS/ NH_3 .

TMS(sccm)	NH_3 (sccm)	Ratio TMS/ NH_3
4,94	54,91	0,09
5,93	53,92	0,11
10,79	49,06	0,22
15,52	44,33	0,35
18,57	41,28	0,45
24,23	35,63	0,68

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des ratios de gaz avec 43 % d'Ar sur le débit total, soit 45,15 sccm (consigne = 27,2)

III- 1.2.1.Évolution des espèces du plasma en fonction du rapport des débits TMS/ NH_3

Dans l'évolution de la température électronique avec le rapport TMS/ NH_3 (**Figure 43**), on constate tout d'abord une légère augmentation du niveau moyen de T_e par rapport au cas Ar/ NH_3 . Cette variation traduit probablement la consommation des électrons du début de la fonction de distribution en énergie des électrons avec l'ajout de TMS. Lorsque l'on augmente le rapport TMS/ NH_3 (au-delà de 0,1), nous observons une légère diminution de valeur de la température électronique. En revanche, lorsque le ratio TMS/ NH_3 tend vers zéro (**Figure 43**), nous nous rapprochons du cas du plasma Ar/ NH_3 pour lequel la valeur du T_e est proche de 1,35 eV (pour 56 % de NH_3 **Figure 38**). Il semble donc qu'un maximum de température électronique apparaît dans le domaine $0,1 < TMS/NH_3 < 0,3$. Ceci traduit vraisemblablement une variation importante de la chimie de la décharge et donc des natures et concentrations d'espèces produites.

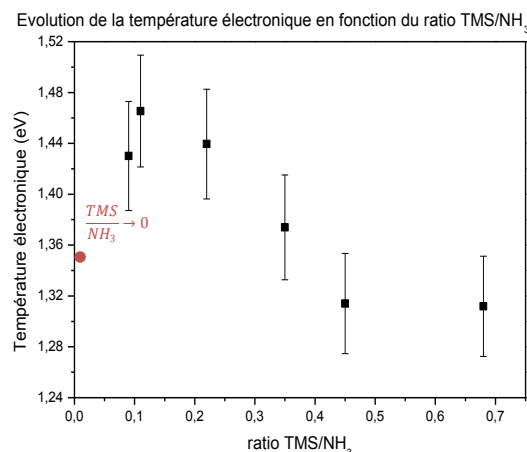


Figure 43 : Température électronique du plasma d'Ar/NH₃/TMS en fonction du ratio de gaz.

L'intensité relative de l'espèce émissive NH diminue logiquement avec l'augmentation du rapport des débits TMS/NH₃ donc avec la diminution du précurseur NH₃ porteur de l'azote (**Figure 44**). Cette diminution logique de NH, traceur des espèces de type NH ou NH₂ est accompagnée de celle de N₂ issue de leurs recombinaisons.

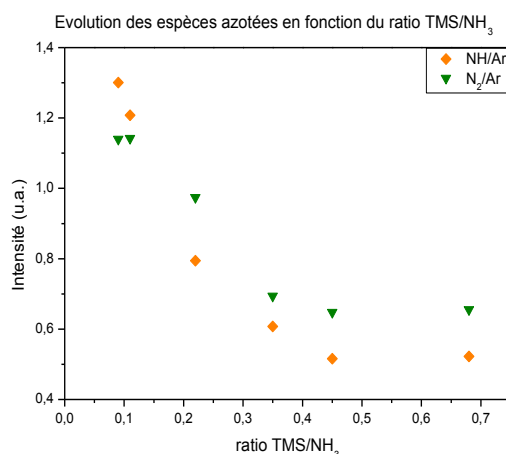
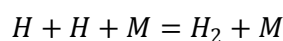


Figure 44 : Évolution des espèces émissives NH et N₂ en fonction de TMS/NH₃.

L'évolution des espèces H_α et H₂ en fonction du ratio (**Figure 45 (a)**) montre que ces dernières sont relativement constantes. L'hydrogène, malgré la diminution de NH₃, devrait augmenter avec l'insertion de TMS, cette molécule pouvant en apporter en abondance (12 H pour la molécule TMS et 3 pour NH₃) (**Figure 45 (a)**). Ceci semble montrer que, malgré la forte consommation d'électrons pour la décomposition de la molécule de TMS, nous n'avons pas une dissociation complète de la molécule de précurseur TMS pour produire H. H₂ étant issu de la recombinaison de l'hydrogène atomique, via la réaction très efficace (49), celui-ci est également constant dans le domaine de variation TMS/NH₃ étudié (**Figure 45 (a)**).



(49)

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

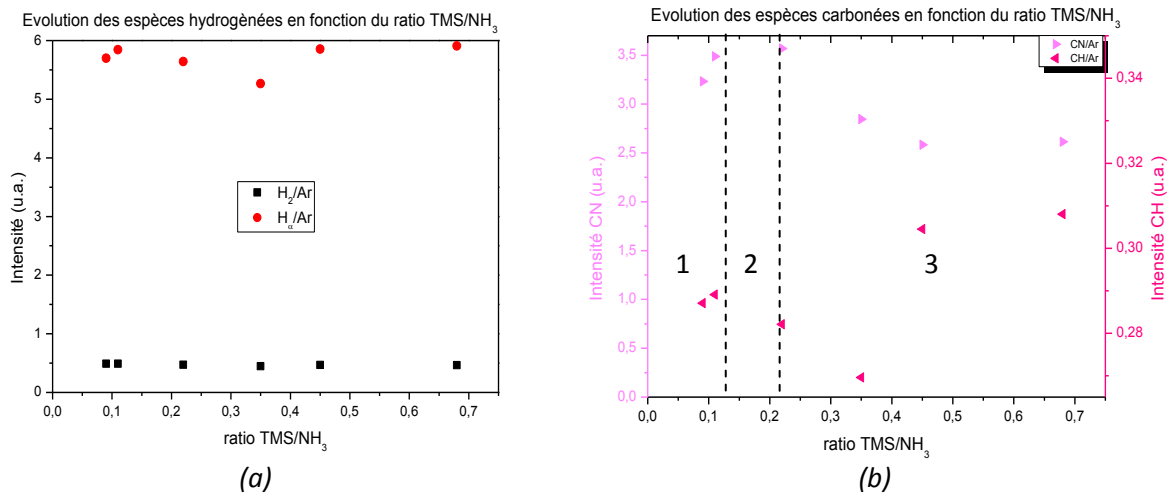


Figure 45 : Évolutions des espèces émissives (a) H et H₂, (b) CH et CN en fonction de TMS/NH₃.

Concernant les espèces carbonées, issues de la rupture des liaisons Si-C du TMS, telles que CH, représentatif des espèces de type CH_x (x ≤ 3), une augmentation est observée vers les forts rapports TMS/NH₃ (**Figure 45 (b)**). CH n'augmente pas linéairement avec le taux de TMS injecté, ce qui traduit la réactivité des espèces de type CH_x avec elles-mêmes et/ou les espèces azotées produites dans la décharge.

Ces réactions, entre espèces issues de la dissociation de NH₃ et de TMS, peuvent être observées via l'évolution de l'espèce émissive CN. Cette espèce est représentative des porteurs de liaisons C-N tels que par exemple HCN. La concentration relative de "HCN" passe par un maximum pour un rapport de débit TMS/NH₃ situé entre [0,1-0,3]. La présence de ce maximum est concomitante à la diminution de NH et l'augmentation de CH, et de leur réaction en décharge. HCN est une espèce "volatile", en effet, étant une espèce stable, proche de la surface elle risque de ne pas apporter les liaisons C-N qu'elle transporte pour la construction de la couche.

L'évolution de l'intensité d'émission normalisée de l'espèce CN peut ainsi être divisée en trois zones (**Figure 8 (b)**) représentatives de trois régimes plasma distincts :

- Zone 1 : les espèces chimiques favorisées sont celles issues de la dissociation de la molécule de NH₃ ainsi que des espèces issues de leurs recombinaisons. Le taux de CN bien qu'en augmentation n'est pas maximal du fait du faible taux de carbone disponible pour se recombinaison dans le plasma. La concentration relative de CH, image des CH_x, est faible.
- Zone 2 : le taux de CN est maximal et correspond à des ratios TMS/NH₃ pour lesquels les espèces "azotées" et "carbonées" sont présentes en abondance et permettent ainsi, après dissociation puis recombinaison, la création de CN. Ce maximum est représentatif de la balance entre l'apport d'azote par NH₃ et l'apport de C par le TMS.
- Zone 3 : forte diminution de la présence de CN dans le plasma due à la diminution des espèces azotées, laissant ainsi un plasma à plus forte identité d'espèces carbonées.

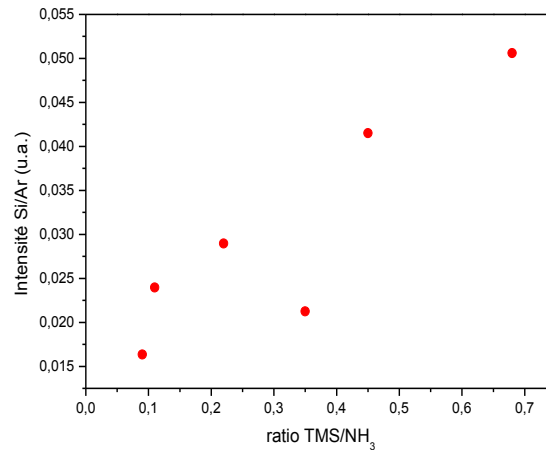
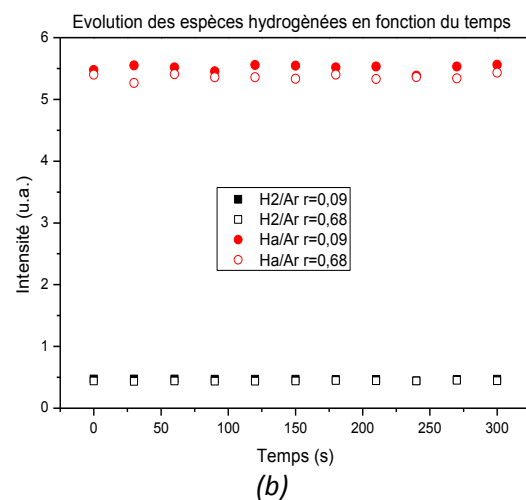
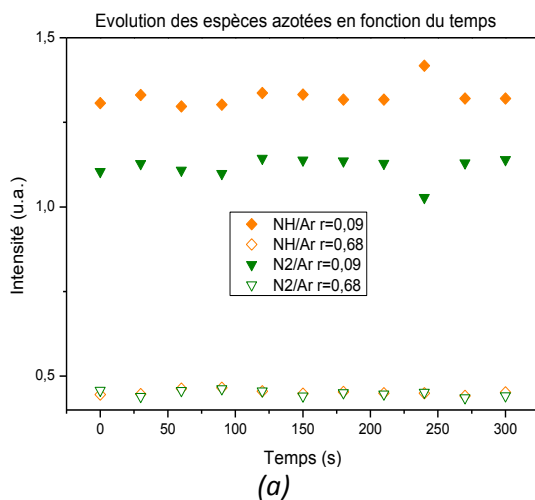


Figure 46 : Évolution du Si en fonction de TMS/NH₃.

Quand à l'espèce émissive Si, elle augmente logiquement avec l'insertion du précurseur TMS dans le mélange gazeux.

III- 1.2.2.Évolution des espèces du plasma en fonction du temps

Une partie de mon travail de thèse étant focalisé sur les premières étapes de croissance de film, nous sommes intéressés à la stabilité temporelle du plasma de dépôt. Pour cela, nous avons suivi en fonction du temps l'intensité des espèces émissives, tous les paramètres de la décharge étant fixes. Les figures (a), (b), (c) et (d) (Figure 47) montrent l'évolution des intensités relatives des espèces suivies pour $r_{\text{TMS}/\text{NH}_3} = 0,09$ et 0,68. Tout comme pour le plasma d'Ar/NH₃, il n'y a pas de variations significatives des espèces chimiques en présence, ni de la température électronique en fonction du temps. Il semble donc que, quel que soit le temps de dépôt, la surface à déposer soit toujours en contact avec le même plasma. Si des modifications de structure et/ou de chimie de la couche sont constatées, celles-ci ne sont pas dues à des modifications de la chimie du plasma.



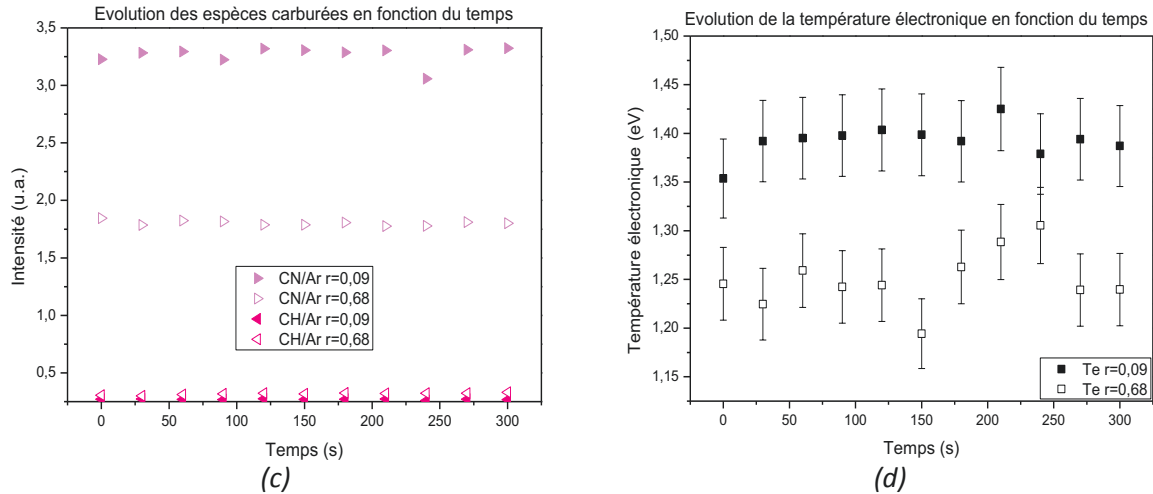


Figure 47 : Évolutions des espèces émissives du plasma Ar/NH₃/TMS en fonction du temps.

III- 1.2.3. Évolution des espèces du plasma en fonction de la distance au porte-échantillon

Dans le but de visualiser l'influence de la distance source-surface, j'ai réalisé une étude spectroscopique en fonction de la distance entre les sources et la surface de l'échantillon. La configuration du réacteur ne m'a malheureusement pas permis d'atteindre la proche surface de l'échantillon, la base du hublot se situant au-dessus du porte-échantillon. Le schéma suivant présente les différentes positions auxquelles les mesures ont été réalisées (**Figure 48**).

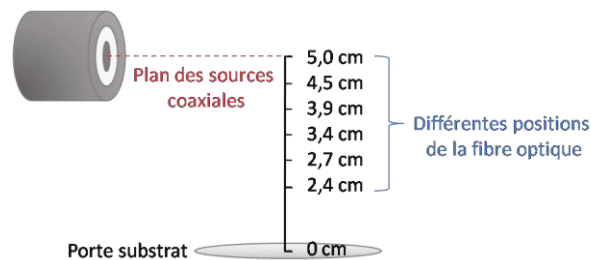


Figure 48 : Schéma représentant les différentes positions auxquelles a été étudié le plasma.

L'étude de la température électronique en fonction de la position de la visée (**Figure 49 (d)**), entre le porte-substrat et le plan des sources, montre une faible variation. On constate qu'après une très légère diminution, T_e augmente très légèrement lorsque l'on s'approche du plan des sources comme cela avait été observé antérieurement [113]. Il n'y a pas d'incidence significative sur les espèces émissives observées puisque celles-ci voient leurs intensités relatives quasi-constantes, quelle que soit la position analysée (**Figure 49 (a), (b) et (c)**). De plus, une analyse radiale antérieure [113] montre que l'intensité lumineuse du plasma ne varie pas sur le diamètre du porte-échantillon (5 cm), mais augmente au-delà du fait de la proximité des sources.

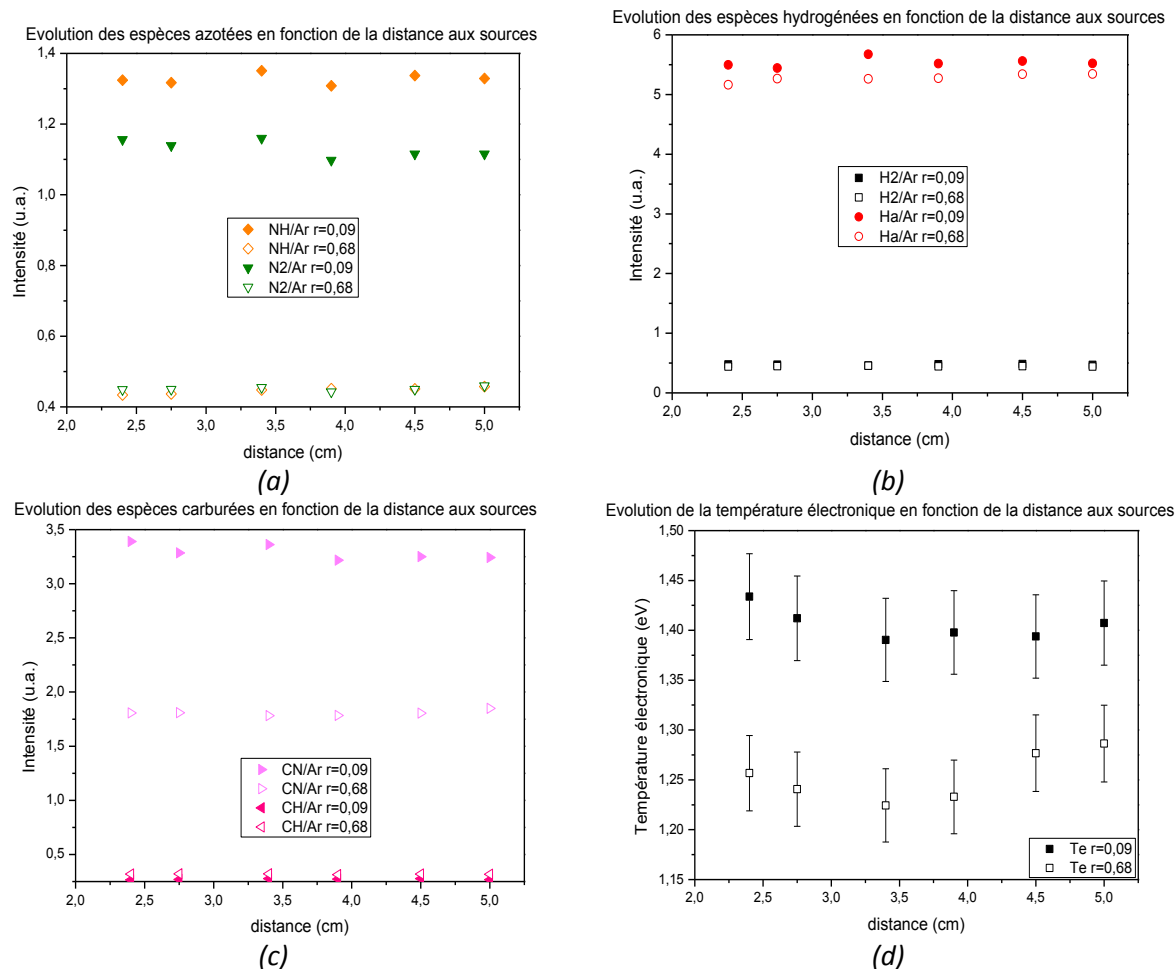


Figure 49 : Évolutions des espèces émissives du plasma Ar/NH₃/TMS en fonction de la distance substrat/sources.

Ainsi il semble que dans le domaine vertical 0-5 cm et radial correspondant au substrat, le plasma soit homogène. Les couches minces décrites dans le chapitre suivant ont été réalisées à 5 cm du plan des sources micro-ondes coaxiales.

III- 2. Nouveaux débits (TMS < 10% du mélange gazeux)

Les vitesses de dépôts obtenues avec le précédent plasma étant très importantes, nous avons étudié des décharges à précurseurs plus dilués. Le pourcentage de précurseur (TMS) dans le mélange gazeux a donc été diminué à des valeurs inférieures à 10 % du débit total de gaz afin d'abaisser ces vitesses. Cette dilution pourrait permettre un meilleur contrôle des modes de croissance des couches et donc de leurs propriétés. Pour rester à débit total de gaz constant, nous avons par la suite soit complété le mélange avec de l'argon, soit avec du NH₃. Nous avons ensuite réalisé les mêmes études que précédemment.

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

III- 2.1. Évolution des espèces du plasma en fonction du ratio

Du fait de l'abaissement du pourcentage de TMS dans le mélange gazeux, nous avons recalculé de nouveaux ratios de débits de gaz TMS/NH₃ présentés dans les tableaux suivants :

TMS(sccm)	NH ₃ (sccm)	Ratio TMS/NH ₃
4,20	85,05	0,05
5,25	84,00	0,06
6,30	82,95	0,08
7,35	81,90	0,09
8,40	80,85	0,10
9,45	79,80	0,12
10,50	78,75	0,13

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des ratios de gaz avec 15 % d'Ar sur le débit total, soit 15,77 sccm (consigne = 9,5)

TMS(sccm)	NH ₃ (sccm)	Ratio TMS/NH ₃
4,20	32,55	0,13
5,25	31,50	0,17
6,30	30,45	0,21
7,35	29,40	0,25
8,40	28,35	0,30
9,45	27,30	0,35
10,50	26,25	0,40

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des ratios de gaz avec 65 % d'Ar sur le débit total, soit 68,23 sccm (consigne = 41,1)

Notons que dans cette configuration, les rapports de débit de gaz TMS/NH₃ maximum, contrairement au cas précédent, ne dépassent pas 0,40 du fait de la limitation du taux de TMS à 10 % du volume total de gaz (Ar/NH₃/TMS).

III- 2.1.1. Plasma à fort taux d'argon

Comme pour les autres plasmas en fonction du ratio TMS/NH₃, nous retrouvons une tendance similaire à savoir une diminution de la température électronique lorsque le ratio augmente (**Figure 50**).

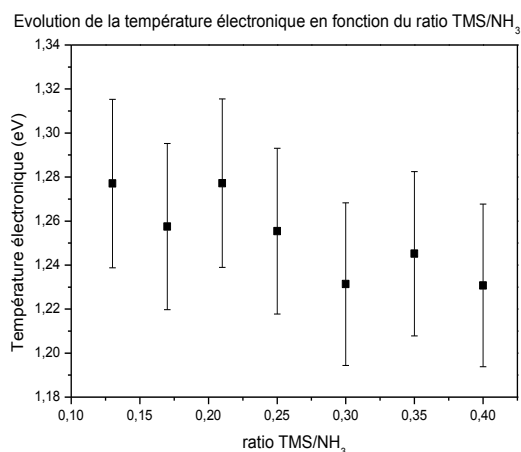


Figure 50 : Évolution de la température électronique en fonction du ratio de gaz.

Nous observons également une diminution des densités relatives d'espèces directement issues de la décomposition de la molécule de NH₃ avec l'augmentation du ratio de débits de gaz TMS/NH₃ (**Figure 51 (a)**). Quant aux espèces issues de leurs recombinaisons, elles diminuent, mais de manière moins prononcée, leur formation contribuant en partie à la disparition rapide des NH.

H₂ est un produit à la fois de la dissociation des molécules NH₃ et TMS et de la recombinaison des espèces produites. C'est pourquoi cette espèce présente une concentration quasi-constante contrairement à celle du H_α qui semble légèrement diminuer avec l'augmentation du ratio TMS/NH₃ (**Figure 51 (b)**).

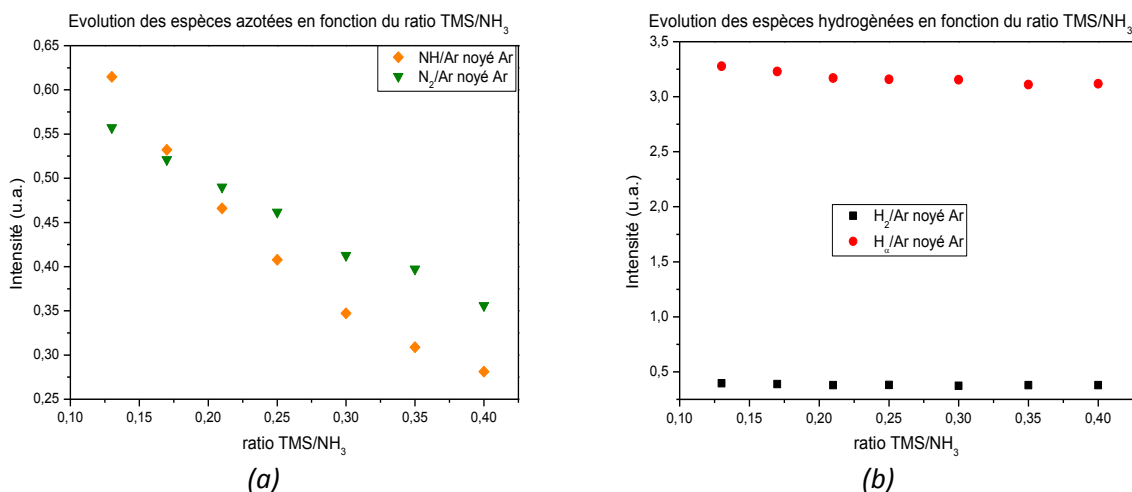


Figure 51 : Évolution des espèces émissives (a) NH, N₂ et (b) H₂, H_α en fonction du ratio de gaz.

Si nous observons les espèces émissives carbonées (**Figure 52**), nous constatons une fois de plus que le précurseur organosilicié ne semble pas se dissocier entièrement. En effet, malgré l'augmentation du taux de TMS dans le réacteur, le taux de CH n'augmente pas et reste constant.

Le comportement de CN en revanche semble avoir changé. Nous avons mis en évidence la présence de 3 zones distinctes, mais ici, du fait du plus faible taux de TMS, seules les zones 2 et 3 sont observables.

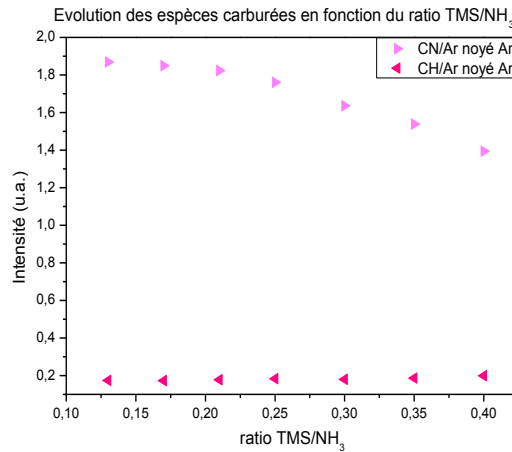
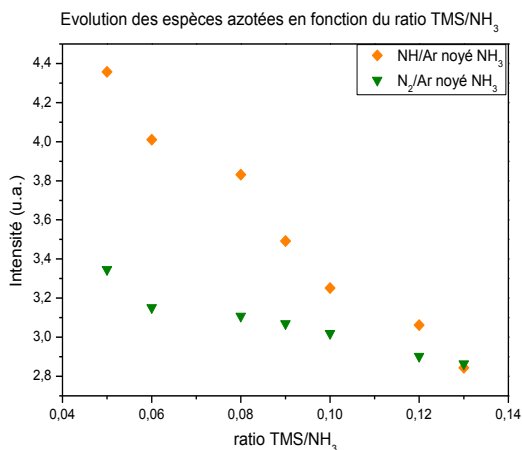


Figure 52 : Évolution des espèces émissives CH et CN en fonction du rapport NH₃/TMS.

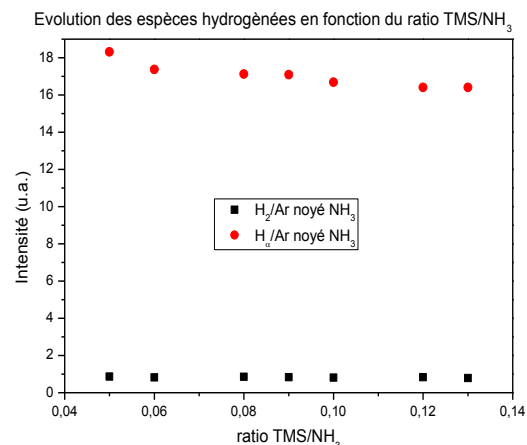
III- 2.1.2. Forte dilution dans NH₃

Afin de conserver le débit total constant des expériences précédentes (105 sccm de débit total) et un pourcentage de TMS inférieur à 10%, nous avons augmenté la quantité de NH₃ dans le mélange gazeux. Les plasmas fortement dilués dans NH₃ permettent en effet d'obtenir de très faibles rapports de débits TMS/NH₃.

Contrairement aux tendances précédentes, la température électronique semble augmenter lorsque le précurseur est "dilué" dans le NH₃ (Figure 53 (d)). L'augmentation de cette température électronique influe surtout sur les espèces CN qui du fait de l'abondance du NH₃ et de l'augmentation du TMS, ne font qu'augmenter avec le ratio (Figure 53 (c)). Néanmoins, le domaine de variation du rapport des débits de précurseurs injectés est plus limité que précédemment (TMS/NH₃ < 0,14). Les évolutions observées pour les espèces NH, N₂, H_α, H₂ et CN sont les mêmes que précédemment (Figure 53 (a) (b) et (c)). Seul le domaine 1 décrit plus tôt est observable (partie III-1.2.1) : fortes densités d'espèces contenant l'azote, faibles concentrations d'espèces carbonées.



(a)



(b)

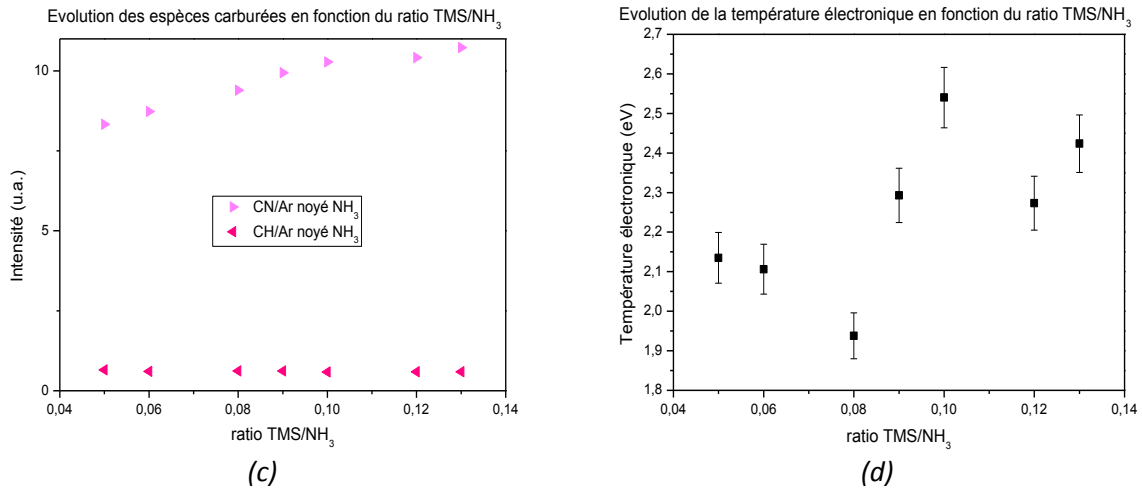


Figure 53 : Évolutions des espèces émissives du plasma Ar/NH₃/TMS (dilué NH₃) en fonction du ratio de gaz.

III- 3. Conclusion

Ce chapitre regroupe les études concernant les différentes étapes d'élaboration de couches minces de type SiCN:H en termes de diagnostic du plasma.

Il nous a tout d'abord permis d'étudier le plasma de préparation Ar/NH₃, ainsi que son influence sur la surface du substrat de silicium, future interface film/substrat. L'insertion de NH₃ dans le mélange gazeux Ar/NH₃ induit une très légère augmentation de la température électronique, ce qui semble traduire la consommation des électrons de faibles énergies pour la dissociation. En effet on observe une augmentation du traceur NH, représentatif des espèces NH_x de la molécule de départ.

L'augmentation du taux de NH₃ dans le mélange gazeux permet également l'apparition de produits de recombinaisons (N₂). De manière générale, il semble que le plasma de préparation Ar/NH₃ soit stable dans le temps. Cependant, une pollution due au carbone en provenance des surfaces en contact avec la décharge est envisageable. La possible présence de cette pollution à la surface du substrat sera étudiée dans le chapitre IV.

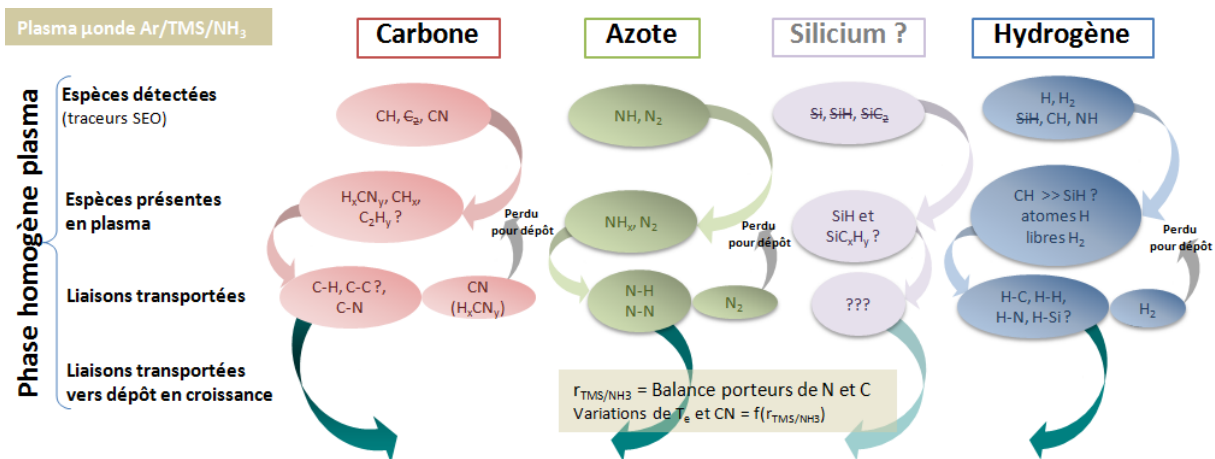


Figure 54 : Schéma récapitulatif des espèces présentes et des liaisons transportées dans le plasma de dépôt Ar/NH₃/TMS.

Chapitre 3

Spectroscopie d'émission optique

Au cours de ce travail, nous avons également pu mettre en évidence les espèces présentes dans le plasma de dépôt (Ar/NH₃/TMS), ainsi que les liaisons potentiellement transportées vers la surface en croissance (**Figure 54**). Le précurseur semble principalement se dissocier pour former des espèces de type CH_x. Les liaisons C-H portées par ces groupements sont peu fragmentées. En effet, les concentrations relatives d'hydrogène produit n'augmentent pas ou peu avec l'insertion du TMS dans le mélange de gaz. En ce qui concerne les espèces azotées (NH et N₂) porteuses de liaisons N-H et N-N, celles-ci diminuent logiquement avec la diminution du taux de NH₃ dans le mélange gazeux.

L'étude du plasma d'Ar/NH₃/TMS en fonction du rapport des débits de gaz TMS/NH₃ a également montré que l'espèce émissive CN et la température électronique sont maximum pour un ratio de gaz proche de 0,35. Ce phénomène traduit la balance entre les espèces azotées et carbonées produites, et nous a permis de mettre en évidence trois régimes réactionnels de fonctionnement de cette décharge avec :

- Pour le premier régime ($r_{\text{TMS}/\text{NH}_3} < 0,11$), les espèces issues de la décomposition de la molécule de NH₃ et les recombinaisons en découlant sont favorisées. Le taux de CN n'est pas maximal du fait du faible taux de C disponible.
- Le second régime ($0,11 < r_{\text{TMS}/\text{NH}_3} < 0,22$) est caractérisé par l'abondance des porteurs du carbone et de l'azote atomique dans la décharge facilitant ainsi l'émission de CN qui est donc maximale.
- Le dernier régime ($0,22 < r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}$) plasma est quant à lui caractérisé par la forte décroissance de l'espèce émissive CN dans la décharge. Le plasma prend une plus forte identité "carbonée" du fait de la disparition de l'azote dans le mélange gazeux avec l'augmentation du TMS.

Enfin, la dilution du précurseur organosilicié dans de l'argon ou de l'ammoniac semble renforcer le caractère "nitrure" de la phase plasma.

Chapitre IV

IV- Étude des premières étapes de croissance

Durant l'élaboration, deux étapes expérimentales interviennent : un pré-plasma d'Ar/NH₃ qui peut avoir une influence sur l'interface et un plasma de dépôt en Ar/NH₃/TMS. Dans les deux cas, ces plasmas présentent les caractéristiques suivantes : 105 sccm de débit de gaz, un chauffage du porte-échantillon à 400 °C et 43 % d'argon dans le mélange gazeux. L'excitation du plasma se fait à l'aide d'une onde à 2,45 GHz d'une puissance de 1000 W, répartis comme précédemment.

La première partie de ce chapitre est donc consacrée à l'étude de l'influence du plasma Ar/NH₃ sur la future interface. Pour ce faire, des études de morphologie par topographie AFM et de composition par FTIR et XPS ont été réalisées.

Par la suite, nous nous attacherons plus particulièrement à l'étude et à l'interprétation des phénomènes d'interface intervenant dans nos couches minces de SiCN:H. Dans ce but, nous avons réalisé une série d'échantillons en "escaliers" (temps variable), pour une pression d'élaboration de 0,15 Torr et une température de surface de 400 °C. Cette série a donc été réalisée avec différentes épaisseurs pour deux rapports $r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}$ de gaz : l'un correspondant à des films à caractère plus nitrure ($r=0,09$: rapport de débits de gaz TMS/NH₃ le plus représentatif du régime plasma favorisant les espèces NH_x) et l'autre avec un caractère plus carbure ($r=0,68$: rapport de débits de gaz TMS/NH₃ le plus représentatif du régime plasma favorisant les espèces carbonées) (**Figure 55**). Afin de mieux comprendre leur croissance, des mesures ellipsométriques et des mesures de rugosité aussi bien sur la surface que sur l'interface ont été réalisées. Ces rugosités (et profils associés) mesurées par AFM ont permis de mettre en lumière les phénomènes de croissance des couches. Enfin, cette étude se termine par une analyse de la nature des liaisons présentes dans ces matériaux en fonction des différentes épaisseurs déposées.

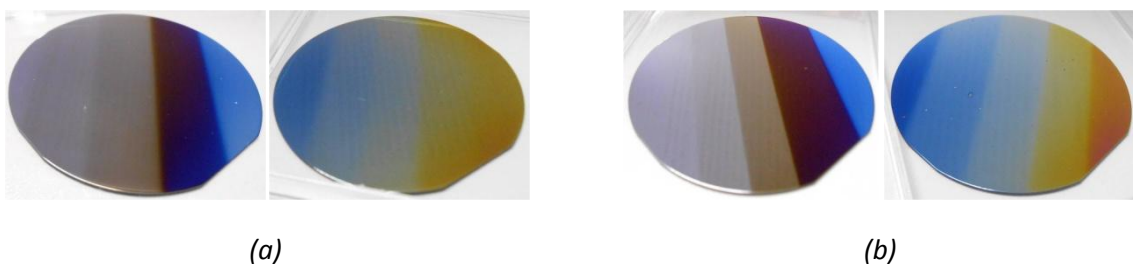


Figure 55 : Échantillons en "escaliers" (a) nitrures ($r=0,09$) (b) carbures ($r=0,68$) réalisés à différentes épaisseurs.

IV- 1. Effet du plasma d'Ar/NH₃ sur la future interface film/substrat

Dans le chapitre III, nous avons pu voir que le plasma de préparation (Ar/NH₃) pouvait avoir une influence sur le wafer de silicium avant le dépôt, notamment une possible contamination au carbone. Dans ce paragraphe, nous nous pencherons sur l'impact de ce plasma sur le substrat non pas au regard de la phase plasma, mais en nous intéressant à l'état de surface du silicium (future interface).

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

Pour cette étude, un wafer de silicium a été soumis à un plasma d'Ar/NH₃ à 400 °C (plasma de préparation d'un nitrure à $r=0,09$, mais sans TMS) pendant 10 minutes.

La morphologie de la face avant (ayant subi le plasma Ar/NH₃) et de la face arrière a été analysée par AFM (**Figure 56** et **Figure 57**) :

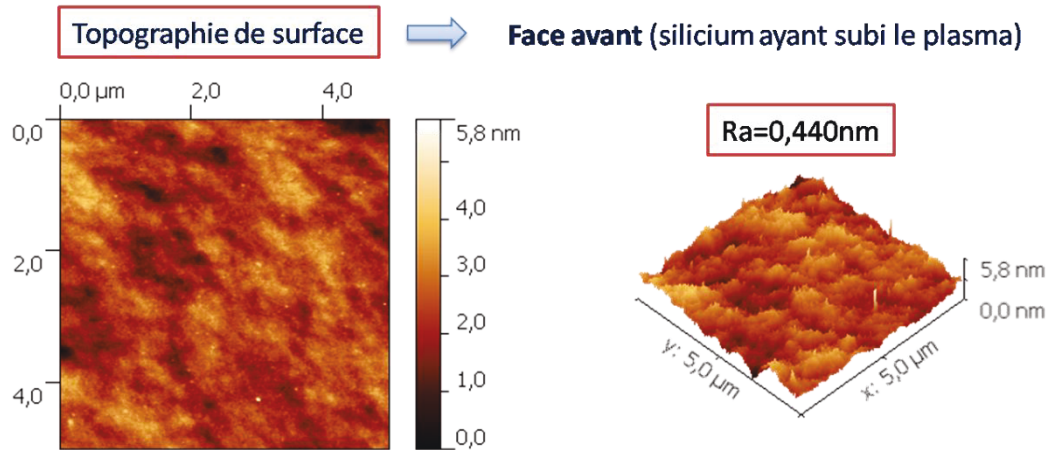


Figure 56 : Signal topographique obtenu par AFM, de la surface avant de l'échantillon n'ayant subi que le pré-plasma (AFM1).

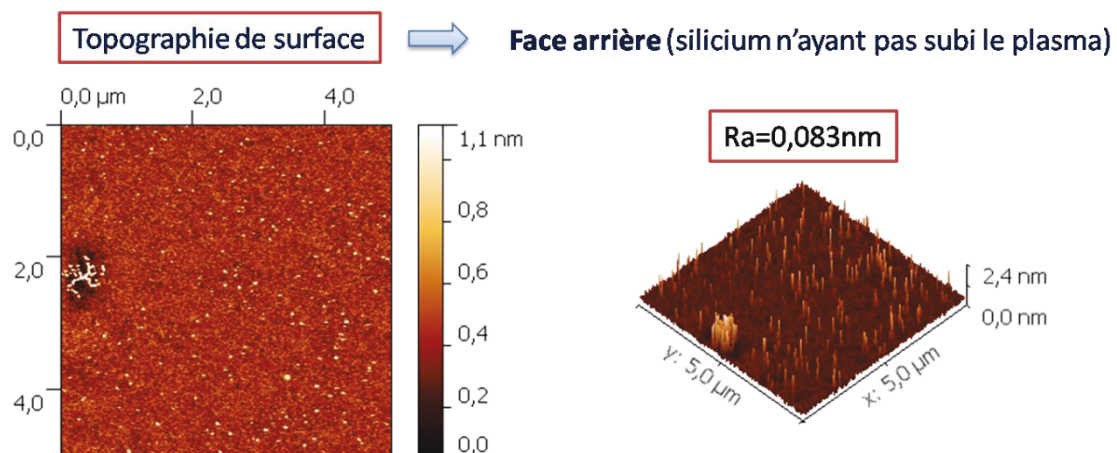


Figure 57 : Signal topographique obtenu par AFM, de la surface arrière de l'échantillon n'ayant subi que le pré-plasma (AFM1).

L'étude topographique de l'échantillon ayant subi un plasma de préparation révèle une plus forte rugosité de surface ($Ra=0,440$ nm) (**Figure 56**) que la face n'ayant pas subi le plasma ($Ra=0,083$ nm) (**Figure 57**).

Le plasma de préparation semble donc avoir une influence sur la morphologie du wafer de silicium. Afin de déterminer si cette rugosité est due à un dépôt provoqué par une pollution issue de la phase plasma (chapitre III), une comparaison entre un wafer "vierge" (n'ayant subi aucun plasma) et le wafer de silicium ayant subi le plasma d'Ar/NH₃ a été réalisée, tout d'abord par AM-KFM (**Figure 58**), puis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**Figure 59**).

Étude des premières étapes de croissance

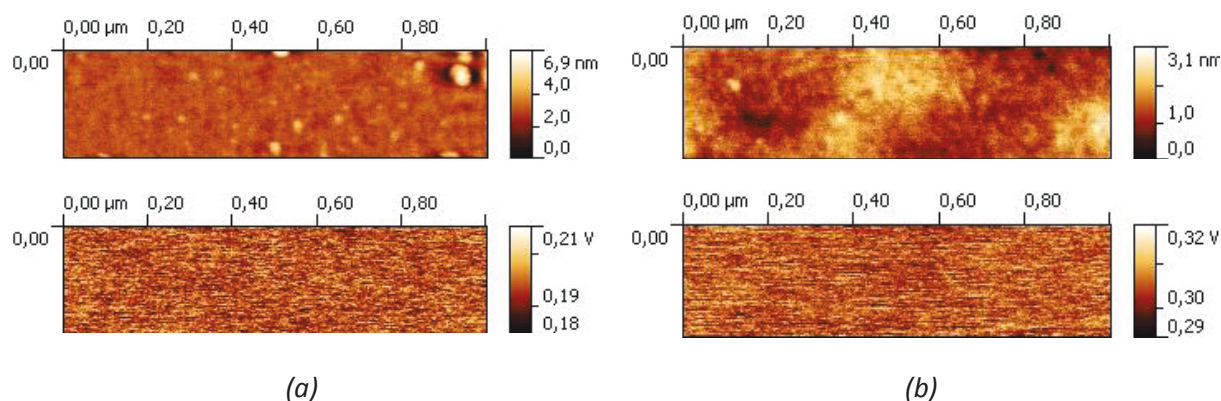


Figure 58 : Cartographie du potentiel de surface : (a) silicium vierge et (b) silicium ayant subi le plasma d'Ar/NH₃.

Échantillons	Potentiel de surface (mV)		
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3
Silicium vierge	194	181	237
Silicium ayant subi le plasma (Ar/NH ₃)	306	304	322

Tableau 9 : Potentiels de surface mesurés par AM-KFM.

Les mesures du potentiel de surface (**Figure 58 et Tableau 9**) montrent une différence entre un silicium vierge et le silicium ayant été en contact avec le plasma de préparation. Or, le potentiel de surface dépend de la chimie du film, ce qui tendrait à prouver la présence d'un dépôt de pollution.

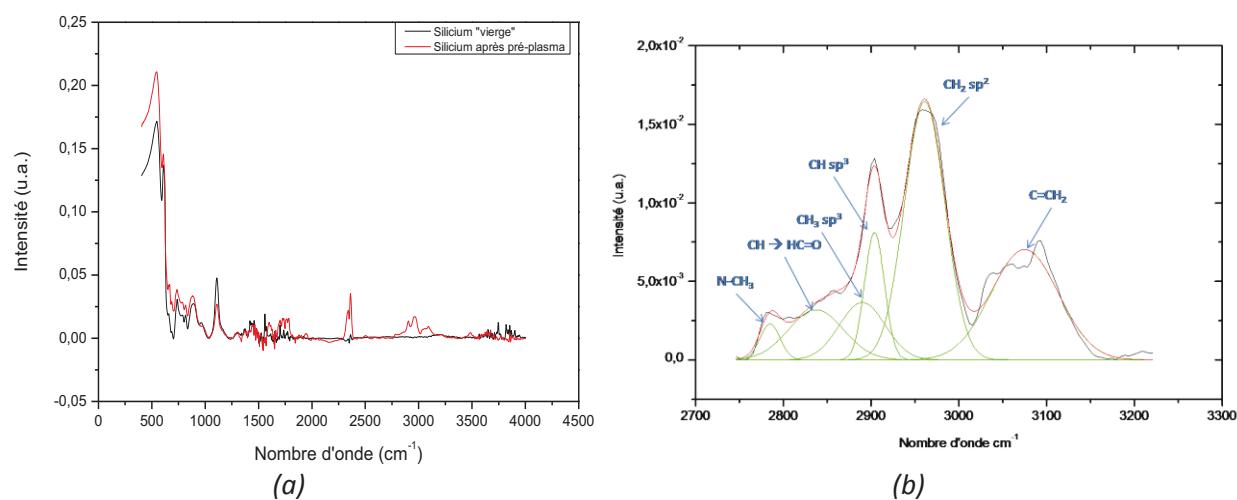


Figure 59 : Comparaison des spectres FTIR (a) entre un silicium vierge et un silicium soumis à un pré-plasma et (b) déconvolution de la zone [2600-3100] cm⁻¹ dans le cas du silicium après pré-plasma.

Nous pouvons voir sur la **Figure 59 (a)** qu'un dépôt est bien présent sur le silicium soumis au plasma de préparation. La pollution au carbone identifiée dans le chapitre III (présence de CH dans la phase plasma), bien que faible, induit bien un dépôt à la surface du silicium. En effet, nous pouvons observer toujours sur la figure **(a)** des pics dans la zone traditionnellement attribuée aux espèces CH entre [2600-3100] cm⁻¹. La déconvolution de cette zone (**Figure 59 (b)**) révèle la présence de pics : N-

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

CH_3 , CH , $\text{CH}_3 \text{ sp}^3$, CH sp^3 , $\text{CH}_2 \text{ sp}^2$ et $\text{C}=\text{CH}_2$. Ce dépôt pouvant influencer la croissance de la couche lors du dépôt d'Ar/ NH_3 /TMS, nous avons donc opté pour l'utilisation d'un shutter.

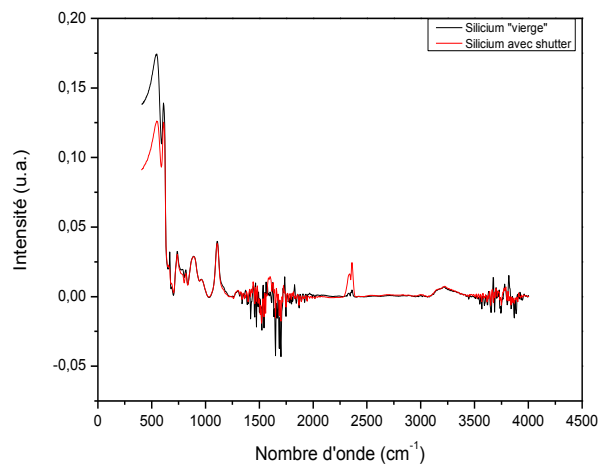


Figure 60 : Comparaison entre un silicium vierge et un silicium protégé du plasma Ar/ NH_3 par un shutter.

Nous avons donc réitéré l'expérience afin de déterminer si la présence d'un shutter permettait bien d'annuler le dépôt de pollution. Effectivement, lorsque nous regardons les spectres FTIR de la **Figure 60**, plus aucun pic attribuable à un dépôt n'est visible. Le shutter semble donc parfaitement jouer son rôle de protection. Un shutter d'alumine sera donc utilisé tout au long des expérimentations qui vont suivre afin de préserver l'interface des futurs dépôts.

Abordons à présent les dépôts en "escaliers", d'un point de vue optique puis morphologique et physico-chimique.

IV- 2. Propriétés optiques : indice de réfraction

Globalement les mesures ellipsométriques (**Figure 61**) montrent que les indices de réfraction obtenus sont, pour les conditions d'élaborations utilisées, inférieurs à celui souhaité ($n = 2,1$) pour une application photovoltaïque, que ce soit pour le ratio TMS/ NH_3 élevé ($r=0,68$) ou pour le plus faible ($r=0,09$). L'indice de réfraction augmente néanmoins avec l'insertion de TMS et donc de carbone dans le mélange gazeux. Une augmentation du rapport de débits de gaz TMS/ NH_3 pourrait être envisagée afin d'obtenir les indices recherchés. Cependant, une telle augmentation du taux de carbone dans le mélange gazeux induit également l'apparition de poudres dans la phase plasma qui, par la suite, se retrouvent incluses dans les dépôts.

Notons que pour les très faibles épaisseurs de films, les indices optiques remontent de manière importante. En effet, la valeur de la longueur d'onde minimale de l'ellipsomètre utilisée [430,76 - 848,57 nm] (chapitre II) est trop élevée, ce qui rend difficile la détermination des indices pour des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 20 nm.

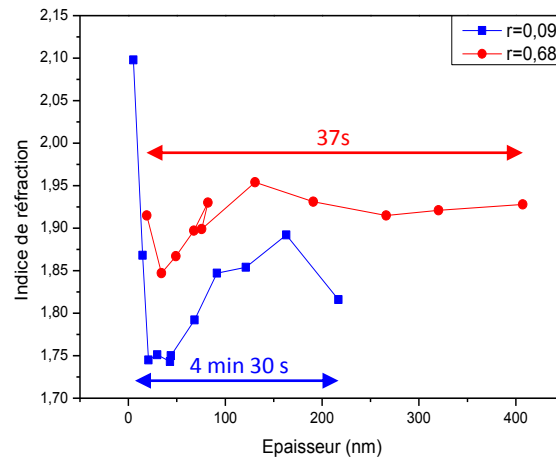


Figure 61 : Indices de réfraction pour un nitrure et un carbure en fonction de l'épaisseur des films.

Si nous nous intéressons à l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du temps de dépôt (**Figure 61**), nous remarquons une augmentation de celui-ci. Cette variation de l'indice de réfraction avec l'épaisseur du dépôt est nécessairement induite par une modification de la chimie des films au cours de leur croissance. Ce qui pourrait également expliquer sa faible valeur. Une étude de la morphologie des films ainsi que de leur physico-chimie a donc été réalisée dans le but de mettre en lumière d'éventuelles corrélations avec cette modification d'indice de réfraction. Ainsi, si on recherche une valeur précise de l'indice, on devra prendre en considération l'épaisseur de dépôt, ce qui peut être rédhibitoire si l'on souhaite un couple indice/épaisseur précis (chapitre I). C'est un aspect qui n'est que peu considéré traditionnellement.

IV- 3. Étude morphologique

L'étude morphologique des couches minces élaborées en fonction du temps de dépôt ("escaliers") pour les deux conditions, nitrures et carbures, a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique. Cette étude a été faite aussi bien pour la surface des échantillons que sur leur tranche afin de mieux appréhender dans ce cas l'interface film/substrat.

IV- 3.1. Morphologie des couches

IV- 3.1.1. Topographie et signal de phase

Les premiers résultats topographiques montrent une morphologie en grains des films, et une augmentation de la taille de ceux-ci en fonction du temps de dépôt. Les **Figure 62** et **Figure 63** suivantes illustrent avec quelques images l'augmentation de la taille des grains de [20-35] nm pour les faibles épaisseurs de couches à [55-70]nm pour les plus épaisses, pour deux ratios de gaz précurseurs TMS/NH₃ en fonction du temps de dépôt.

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

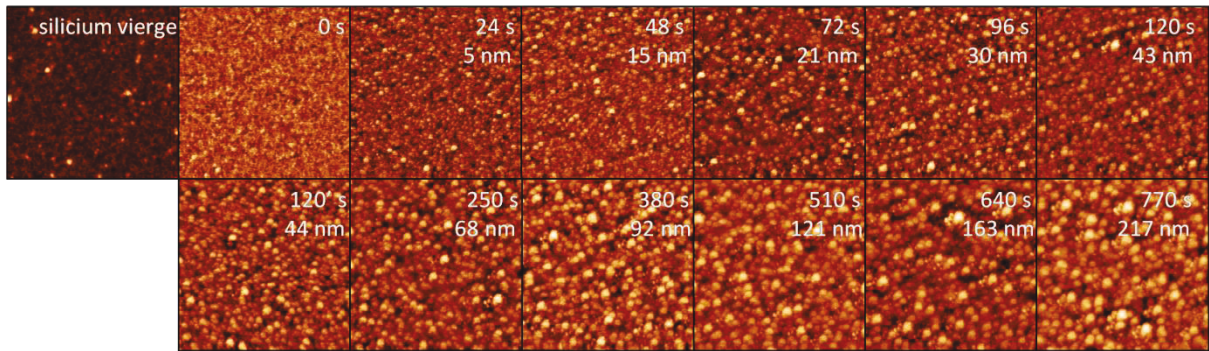


Figure 62 : Images AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) d'un nitrure avec un $\text{ratio}_{\text{TMS}/\text{NH}_3}$ de 0,09 à différents temps de dépôt.

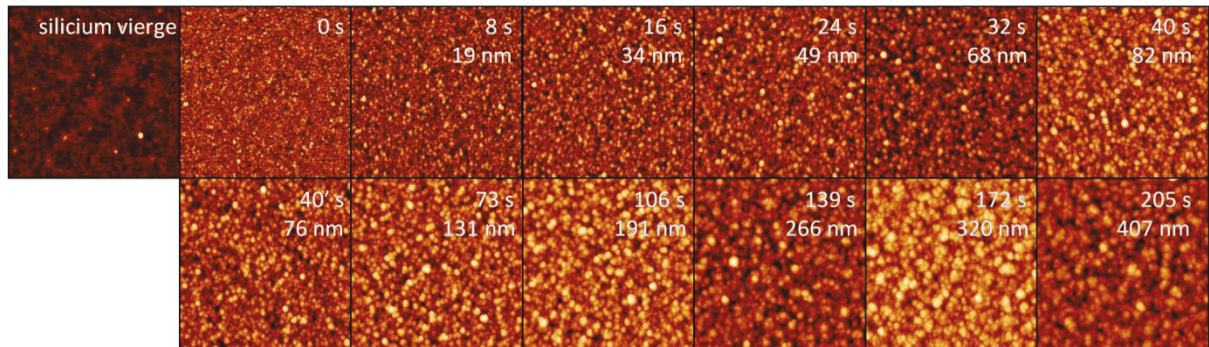


Figure 63 : Images AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) d'un carbure avec un $\text{ratio}_{\text{TMS}/\text{NH}_3}$ de 0,68 à différents temps de dépôt.

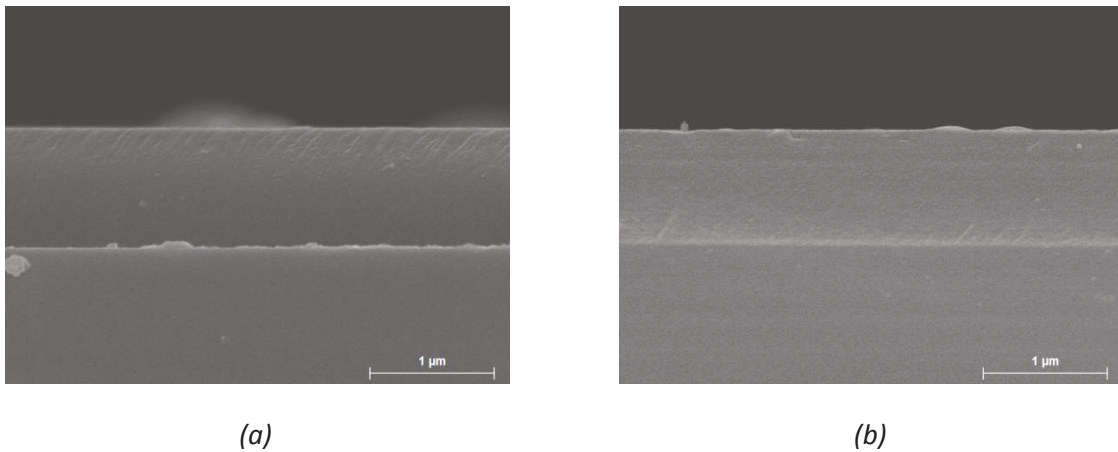


Figure 64 : Image MEB sur la tranche d'échantillons (a) nitrure ($r=0,11$) et (b) carbure ($r=0,68$) d'épaisseur 900 nm.

Cette morphologie n'est pas uniquement une morphologie de surface. En effet, ces grains se retrouvent également sur les tranches des dépôts (**Figure 65**, **Figure 66**). Cette structuration n'étant pas visible en MEB (**Figure 64**), nous avons donc privilégié une analyse AFM. Cette structure en grains se modifie en fonction du ratio de gaz avec des grains petits et sphériques (50-60 nm) pour les échantillons à caractère nitrure, et de grains plus gros et allongés constitués d'agglomérats de grains de 50 nm pour ceux à caractère carbure.

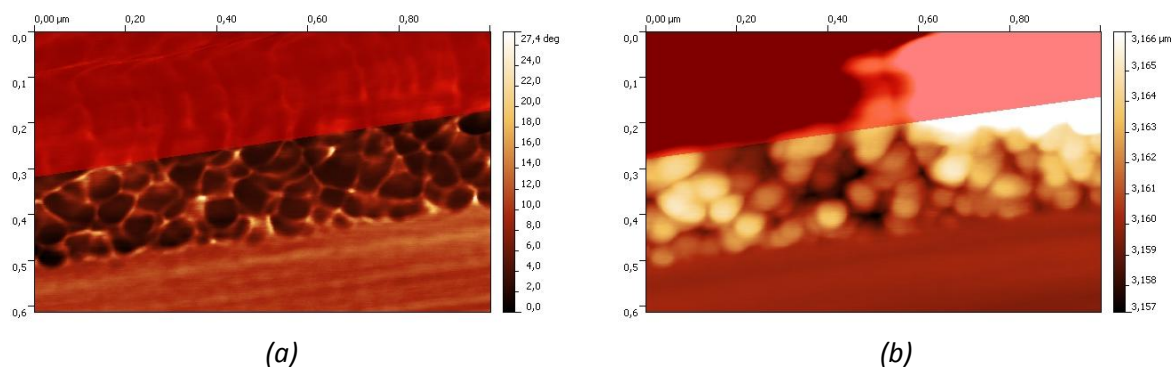


Figure 65 : contrastes(a) de phase et (b) topographique de l'interface d'un nitrure de 200 nm avec un ratio $_{TMS/NH_3}$ de 0,09.

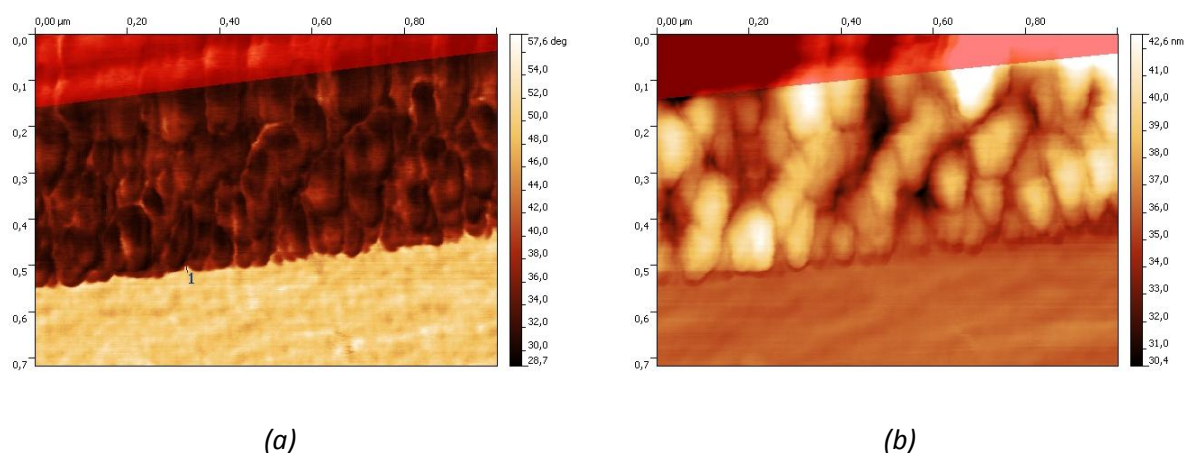


Figure 66 : contrastes(a) de phase et (b) topographique de l'interface d'un carbure de 200 nm avec un ratio $_{TMS/NH_3}$ de 0,68.

Pour référence, cette morphologie des films réalisés dans le réacteur MicroPol#2 se retrouve également sur des échantillons réalisés dans un réacteur à électrodes symétriques et excitation basse fréquence pulsée (BF : 35 kHz, $T_{on}=3,8$ ms et $T_{off}=42$ ms) semi-industriel dont nous disposons au laboratoire PROMES (réacteur GOUPYL de SEMI-ENGINEERING) avec les mêmes précurseurs gazeux (**Figure 67**) [4]. Bien que similaire, la morphologie n'est toutefois pas tout à fait identique. En effet, la taille des grains constituant la couche (70 nm d'épaisseur de couche) est plus faible sur l'échantillon réalisé en basse fréquence (<10 nm) que pour les films réalisés avec le réacteur MicroPol#2 (≈ 60 nm de taille de grain pour 200 nm d'épaisseur de couche). Ceci peut être attribué pour les carbures à la forte vitesse de dépôt obtenue en plasma micro-onde: 2 nm/s pour un carbure contre 0,28 nm/s pour un nitrure en micro-onde similaire aux 0,3 nm/s pour la basse fréquence.

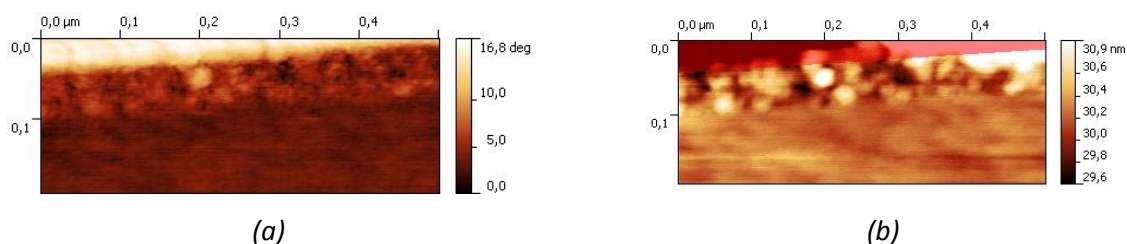


Figure 67 : contraste (a) de phase et (b) topographique de l'interface d'un échantillon réalisé avec un réacteur BF semi-industriel ($r=0,11$)

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

Nous nous sommes donc demandé si la présence de ces grains engendrait une hausse de la rugosité de surface et peut-être du taux de vide dans le matériau.

IV- 3.1.2. Rugosité

Malgré cette structure ayant l'aspect de grains agglomérés, l'étude AFM révèle une faible rugosité de la surface. Celle-ci est, en effet, inférieure au nanomètre pour le film à caractère nitrure comme l'indique la **Figure 68**. La rugosité semble augmenter avec l'augmentation de TMS dans le mélange de gaz (fort rapport TMS/NH₃).

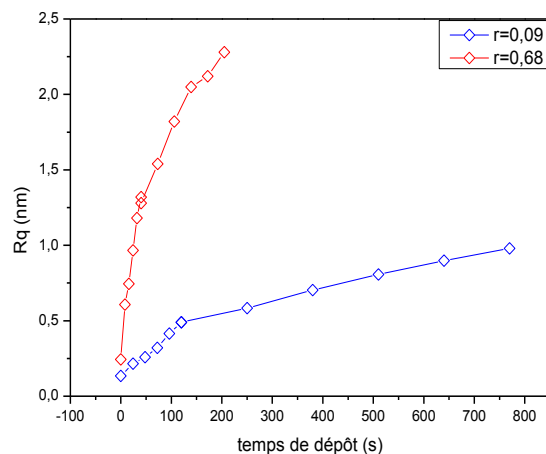


Figure 68 : Influence du temps de dépôt sur la rugosité des films $r=0,09$ et $r=0,68$.

Cette forte différence de rugosité entre le dépôt nitrure et le dépôt carbure, en particulier l'augmentation de la rugosité du carbure, peut-être due à la forte vitesse de dépôt de celui-ci (2 nm/s pour le carbure alors que pour le nitrure, celle-ci n'est que de 0,28 nm/s). Le temps de dépôt et donc l'épaisseur du film semblent ainsi influencer sur la rugosité : plus le film est épais et plus il est rugueux. Ce phénomène est d'ailleurs vérifié pour les deux ratios étudiés.

L'ensemble de ces observations AFM nous permet dès lors de caractériser les modes de croissance des films minces de carbonitrides déposés.

IV- 3.2. Modes de croissance

Afin de déterminer les modes de croissance de nos couches, nous avons étudié les courbes d'Abbott et le rapport des surfaces (surface d'analyse/surface réelle du dépôt) issu des mesures AFM.

IV- 3.2.1. Courbes de portance

Nous nous sommes donc intéressés aux profils de topographie de surface par AFM de ces échantillons élaborés en "escaliers". Pour cela, nous avons pour les deux cas, nitrure (faible rapport

TMS/NH₃) et carbure (fort ratio TMS/NH₃), réalisé les courbes de portance, ou courbes d'ABBOTT en fonction du temps de dépôt. Ces courbes correspondent à la distribution des hauteurs cumulées des profils AFM. Elles se construisent en reportant, pour chaque ligne de coupure en z du profil AFM, le pourcentage de matière mesuré.

Prenons l'exemple de la **Figure 69** qui représente le profil sur une ligne d'un échantillon lambda. En considérant la ligne du point le plus haut du profil (ligne de coupure à z = 0) comme étant dépourvue de matière (0 %) et la dernière ligne de coupure du profil (point le plus bas) comme étant remplie à 100 % de matière : la ligne signifiée en rouge, correspondant à une hauteur z donnée, représente un pourcentage de matière d'environ 82 %. Ce pourcentage de matière en fonction de la hauteur de la ligne de courbure peut alors être mis sous la forme de courbes dites d'ABBOTT.

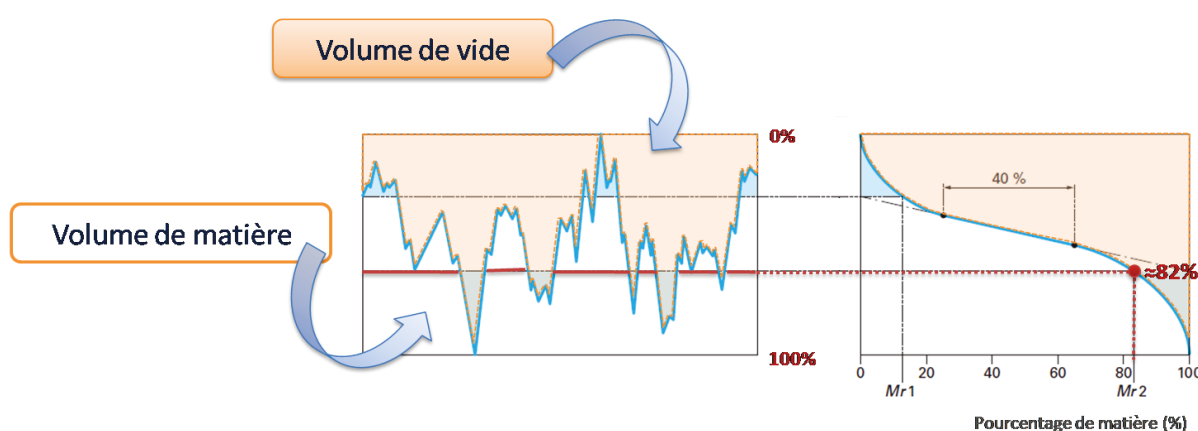


Figure 69 : Schéma explicatif du mode de construction des courbes d'Abbott [114].

De ce fait, les courbes d'Abbott peu expansées correspondent à un profil d'échantillon présentant peu de matière au profit du taux de vide à la surface de l'échantillon. Au contraire, les courbes plus expansées révèlent des profils de surface où le vide est comblé par de la matière (**Tableau 10**).





Profils de surface	Courbes d'Abbott
 Profil en îlots, contenant beaucoup de vide et peu de matière.	 Courbe peu expansée.
 Profil en couche, contenant beaucoup de matière et peu de vide.	 Courbe expansée.

Tableau 10 : Courbes d'Abbott correspondantes à deux profils types de surface AFM.

Si nous revenons à notre étude, les courbes ci-dessous montrent les cas d'un nitrure et d'un carbure en escaliers (respectivement **Figure 70 (a)** et **Figure 70 (b)**):

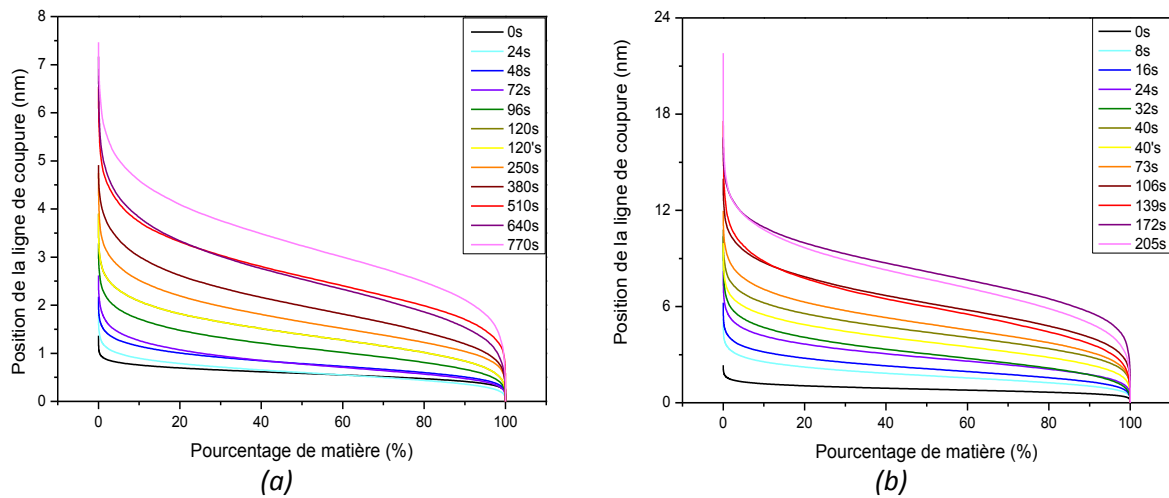


Figure 70 : Courbes d'ABBOTT obtenues pour des échantillons de ratios TMS/NH₃ (a) 0,09 et (b) 0,68 à différentes épaisseurs.

On observe une évolution de la morphologie des courbes avec le temps de dépôt pour les deux cas. Ainsi, on passe de courbes fortement écrasées (faible temps de dépôt) avec des profils AFM présentant peu de matière et beaucoup de vide, à des courbes plus expansées (fort temps de dépôt) ce qui correspond à un pourcentage de matière plus important. Ce phénomène est présent sur les deux ratios étudiés, bien qu'il soit moins marqué pour les carbures (**Figure 70 (b)**).

Le profil AFM révèle donc au départ une morphologie de surface des échantillons où les pics de matière sont présents, mais où le vide est prédominant. Puis, au cours du temps de dépôt, la morphologie se modifie pour laisser place à une couche plus uniforme, plus dense en matière donc avec moins de vide.

Cette étude révèle donc vraisemblablement une croissance en îlots suivie d'un remplissage de la couche en croissance, ce qui correspondrait à un mécanisme de croissance proche de celui décrit par Volmer-Weber [30], [29]. Afin de confirmer cette hypothèse, nous nous sommes donc intéressés au rapport de l'aire étudiée en AFM sur l'aire développée de la surface étudiée pour les deux cas extrêmes "nitride" et "carbure".

IV- 3.2.2. Croissance en deux étapes

Considérons le rapport suivant obtenu par l'exploitation des résultats AFM :

$$ratio_{aires} = \frac{aire\ projetée}{aire\ développée} \tag{50}$$

Dans cette équation, l'aire projetée correspond à l'aire scannée par AFM. Dans le cas de nos expérimentations, celle-ci est de 1 µm par 1 µm. L'aire développée est quant à elle égale à l'aire de la surface réelle du dépôt. Ce ratio, calculé pour chaque épaisseur des échantillons réalisés en

"escaliers", nous donne les courbes suivantes pour les deux conditions expérimentales investiguées (**Figure 71 (a)** et **Figure 71 (b)**) :

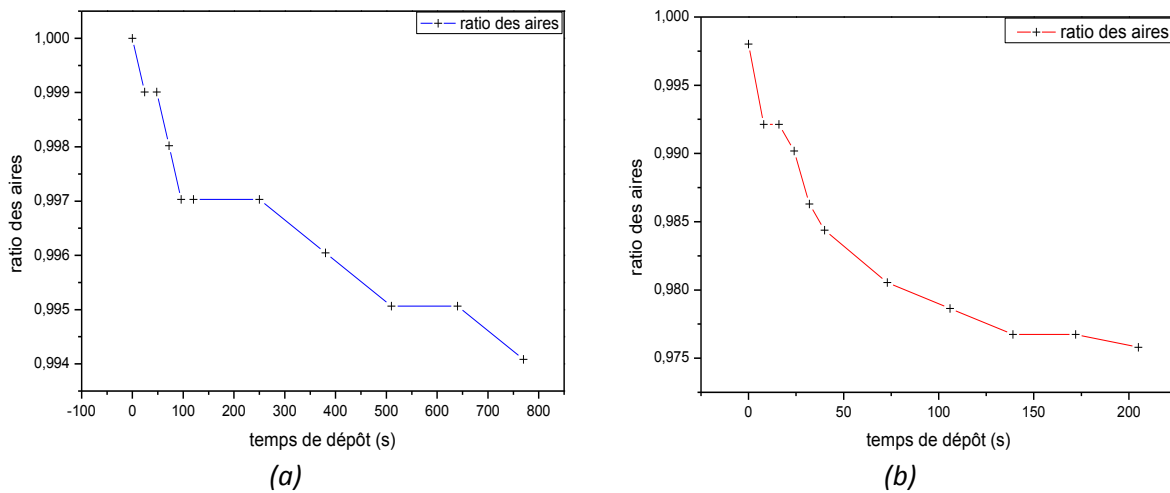


Figure 71 : ratio de l'aire projetée sur l'aire développée (obtenue par AFM) pour (a) un nitrure à 0,09 et (b) un carbure à 0,68.

La présence de paliers marqués sur la courbe (a) de la **Figure 71** montre une alternance de deux morphologies. En effet, la courbe est descendante lorsque l'aire développée est plus importante que l'aire projetée, ce qui révèle la présence de nombreux pics et creux en surface pouvant être reliés à une croissance en îlots. À l'inverse, les paliers correspondent à une morphologie plus plane comme le serait une couche uniforme. Pour la courbe (b), correspondant à un dépôt de type carbure, ces paliers ne sont que peu marqués. Ceci peut être attribué aux plus fortes vitesses de dépôt dans les conditions à fort taux de TMS (fort ratio TMS/NH₃). Les fortes vitesses de dépôt obtenues pour les échantillons de type carbure ne permettent donc pas de visualiser une telle alternance. En effet lorsqu'on passe des conditions nitrure aux conditions carbure on passe de 0,28 nm/s en moyenne à des valeurs supérieures de l'ordre de 2 nm/s.

Il semble donc que nous observions une croissance en deux étapes alternées : une croissance en îlots (pente décroissante) suivie d'une croissance couche par couche (palier). Les deux modes de croissance suivants peuvent se rapprocher de tels mécanismes :

- Le mode Stranski-Krastanov, mais ce mode de croissance n'est observé qu'en épitaxie en phase liquide [30].
- Le mode Volmer-Weber. La croissance en îlots puis la coalescence de ceux-ci en couche compacte (comme l'indique l'étude du ratio des aires) semblent correspondre aux mécanismes de croissance de nos couches.

En revanche, des mesures complémentaires seraient toutefois nécessaires afin d'affirmer que le mode de croissance de nos échantillons correspond bien à un mode de croissance de type Volmer-Weber. En effet, pour qu'une croissance de type Volmer-Weber ait lieu, il faut que les films présentent une énergie élastique élevée par rapport à son énergie de surface [88]. Il est possible de déterminer le mode de croissance en fonction des énergies de surface et d'interface de ces films (Annexe 1).

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

L'étude morphologique des couches a donc montré une modification de celles-ci au cours du temps de dépôt. Selon la taille et la morphologie des grains, elle peut être associée à une modification de la composition atomique et de la nature des liaisons chimiques dans les matériaux obtenus en fonction du temps de dépôt.

IV- 4. Propriétés chimiques des couches en fonction du temps de dépôt

L'étude de la composition des films a été réalisée en comparant les résultats obtenus par deux techniques de caractérisation : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en transmission et la spectrométrie photoélectronique X (XPS : analyse de l'extrême surface). En effet, les techniques comme la spectroscopie à sélection d'énergie ne peuvent être utilisées sur des échantillons de très faible épaisseur sans visualiser le substrat sur lequel ils sont déposés (dans notre cas un wafer de silicium) ce qui rendrait caduque l'analyse. Comme précédemment, l'ensemble des analyses a été réalisé en fonction de l'épaisseur, donc du temps de dépôt.

IV- 4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour cette étude, les composantes du **Tableau 11** ont été considérées :

[600-1300]cm ⁻¹			Liaisons chimiques
Position (cm ⁻¹)			
725	750	800	SiC → SiCH ₃ /SiN
800	830	860	Fin SiCH ₃ /SiN
900	930	970	SiH
970	998	1100	Si-(CH ₂) _n -Si/HSi-N ₃ et NSi-N ₃

Tableau 11 : Pics inclus dans le pic total de SiN (nitrure) et SiC (carbure)

Compte tenu de leur position, ces pics ont été attribués au pic SiN et SiC respectivement pour le nitrure et le carbure. En effet, la proximité des pics SiC → SiCH₃/SiN, Fin SiCH₃/SiN, SiH et Si-(CH₂)_n-Si/HSi-N₃ et NSi-N₃ permet difficilement de déterminer avec exactitude la nature de la contribution.

Cependant, bien que le pic SiH soit compris dans cette nouvelle composante, la faible variation de l'intensité du pic SiH observé dans la zone [2000-2300] cm⁻¹ montre la faible influence du SiH sur le nouveau pic.

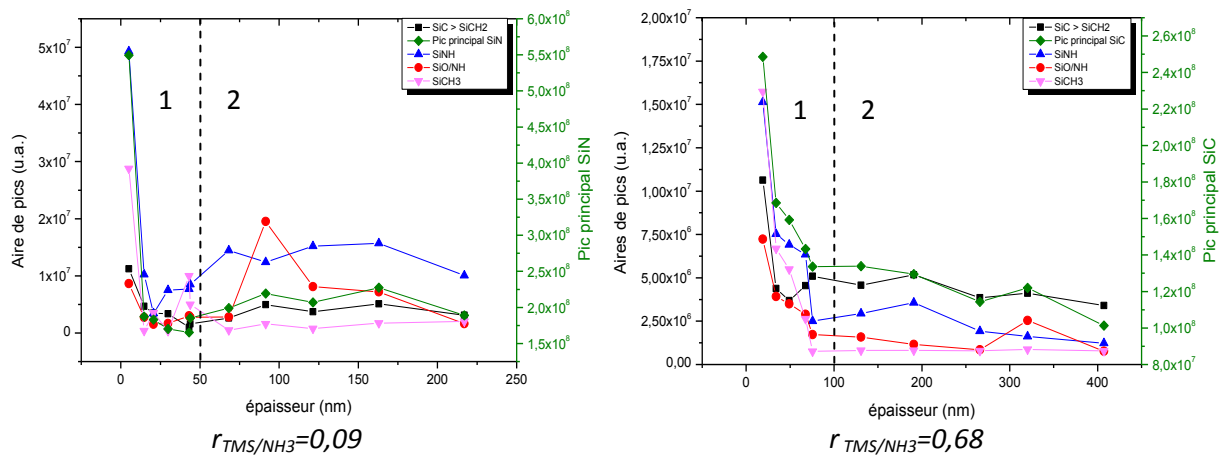


Figure 72 : Aire des pics présents dans la fingerprint d'un nitrure et d'un carbure en fonction de l'épaisseur du dépôt.

L'étude des liaisons présentes dans nos films montre une variation au cours du temps de dépôt, mais uniquement sur les faibles épaisseurs que ce soit pour le nitrure ou le carbure (**Figure 72 zone 1**).

Cette variation d'abord forte pour les faibles épaisseurs tend à se stabiliser avec le temps de dépôt (**Figure 72 zone 2**). Deux hypothèses ressortent de cette analyse.

La première hypothèse serait une variation de la chimie du plasma au cours du temps. Cependant, comme nous l'avons abordé dans le chapitre III, les espèces présentes dans la décharge ne varient pas au cours du temps de dépôt. La chimie du plasma étant inchangée, la chimie de surface donnant lieu à la croissance de la couche (extrême surface) peut probablement être aussi considérée comme inchangée au cours du temps.

Concernant la seconde hypothèse, il est possible qu'une modification se produise non pas au niveau de la surface et donc de la couche en croissance, mais plutôt au niveau des couches inférieures déjà déposées. Ce phénomène peut-être dû à l'existence d'un effet de "recuit" en continu des films minces du fait du chauffage du substrat de silicium pendant le dépôt. En effet, il semble que les liaisons hydrogénées soient en forte diminution ce qui traduirait une structuration du matériau dans sa masse au cours du temps. Cette diminution n'est observée que lors du passage des faibles épaisseurs (<50 nm pour le nitrure et < 100 nm pour le carbure) au domaine quasi constant des épaisseurs plus élevées. Dans ces cas de faibles épaisseurs, à temps faibles de dépôt et donc faible temps de tenue en température, la mesure infrarouge par transmission est représentative de la construction du matériau. Ces couches superficielles croissent du fait de la présence d'espèces réactives incidentes issues du plasma uniquement (CH_x , NH_x , ...). Inversement, aux épaisseurs plus élevées la mesure est plutôt représentative du matériau vieilli sous cette température du fait que la couche superficielle devient négligeable au fil du temps pendant l'élaboration du film. On peut donc considérer pour le nitrure que la structure est stabilisée au-delà de 50 nm, tandis que pour le carbure, la structure est stabilisée au-delà de 100 nm.

Dans ce but, afin d'avoir une idée de la composition superficielle de la couche, image de sa construction par le plasma, nous avons réalisé une étude XPS. Cependant, afin de minimiser d'éventuelles pollutions de surface des échantillons, ceux présentés ci-dessus ayant été réalisés

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

quelques mois avant, de nouveaux échantillons en "escaliers" ont été déposés (avec les mêmes paramètres expérimentaux et toujours pour deux ratios de gaz : $r=0,09$ et $r=0,68$). Ils ont été conditionnés puis expédiés rapidement pour analyses à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

IV- 4.2. Analyse par XPS

L'analyse XPS par déconvolution permet d'obtenir les taux relatifs de liaisons à partir des pics C1s, N1s et Si2p des nouvelles séries "escaliers". Ces résultats montrent de très faibles variations des liaisons présentes dans les couches minces quelles que soient les épaisseurs de films élaborés aussi bien pour le film obtenu à faible ratio de gaz précurseurs injectés ($r=0,09$) que celui à plus fort ratio ($r=0,68$).

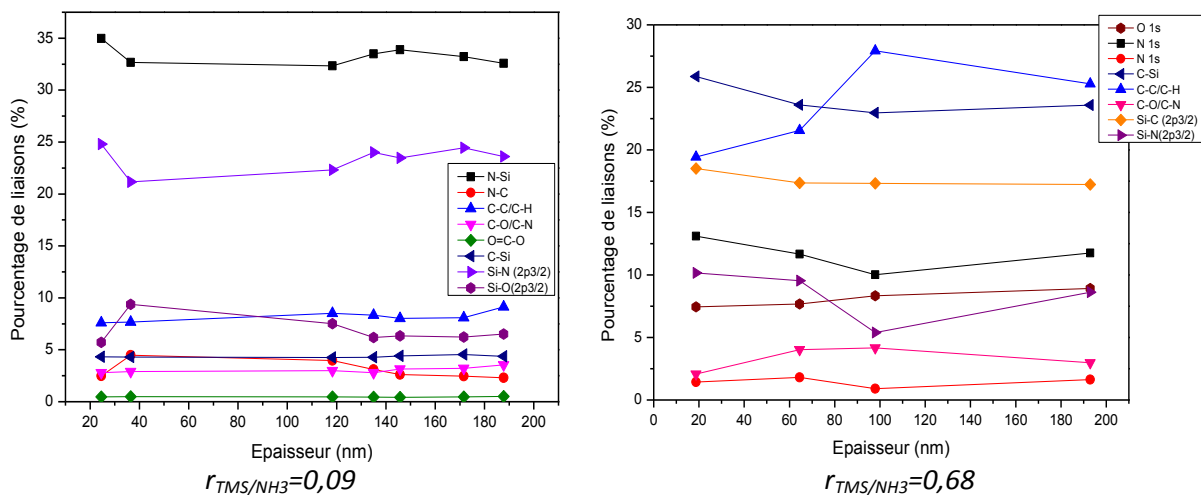


Figure 73 : Pourcentage de liaisons présentes dans les films minces de SiCN:H étudiés obtenu par XPS.

Les tendances obtenues sont différentes de celles observées par FTIR en transmission. L'XPS est une analyse d'extrême surface, la profondeur analysée étant de l'ordre de 10 nm. Ainsi, comme indiqué ci-dessus, les mesures XPS sont plutôt représentatives de la construction de la couche par les espèces issues du plasma. Elles sont donc complémentaires et sont compatibles avec la stabilité temporelle de la décharge durant le dépôt, stabilité observée dans le chapitre III par les mesures optiques en conditions de dépôt sous décharge Ar/TMS/NH₃.

Concernant la comparaison entre les films à caractère nitrure et carbure on note en surface que :

- Tous les films, qu'ils soient de type nitrure ($r=0,09$) ou carbure ($r=0,68$), possèdent peu d'oxygène lié au carbone, celui-ci ($\%_{at}O < 7\%$) étant majoritairement lié, pour les nitrures, au silicium ($\%SiO \approx 7\%$).
- Les films nitrures sont majoritairement constitués de liaisons Si-N comme l'indique la déconvolution des pics Si2p et N1s, et possèdent de faibles taux de liaison C-Si ($\%C-Si \approx 5\%$) et C-C/C-H ($\%C-C/C-H \approx 7\%$) après déconvolution du pic C1s.

- À l'inverse, les films obtenus à fort ratio TMS/NH₃ sont bien de type carbure. En effet, ils sont constitués majoritairement de liaisons C-Si et C-C/C-H. Le taux atomique d'azote y reste néanmoins de l'ordre de quelques pourcents du fait que le ratio n'est pas infini. Des liaisons C-C sont observées (20% < %C-C/C-H < 27%). Du fait de la non-détection de C₂ dans la phase gazeuse, on ne peut conclure quant à l'apport de C-C par le plasma. Cette composante est aussi représentative des liaisons C-H. Cependant, dans la mesure où les échantillons n'ont pas été décapés par bombardement ionique avant analyse XPS, il est possible de voir à travers cette composante d'éventuels résidus de surface. Il est donc difficile de conclure sur la variation temporelle de la contribution.

- D'une façon générale, les taux de liaisons C-N sont faibles, quel que soit le type de film (%C-N < 5%). Ceci est en adéquation avec l'hypothèse formulée lors des mesures de spectroscopie optique d'émission détaillées dans le chapitre III. Il semble donc vraisemblable que la production d'espèces gazeuses telles que CN (HCN), représentatives des cyanures obtenus par réactions entre espèces azotées (NH_x ou N₂) et espèces carbonées (CH_x issue de TMS), ne permettent pas l'insertion de ce type de liaisons dans le matériau. Elles sont perdues pour le dépôt et sont évacuées par le système de pompage.

La chimie de surface des films n'évolue pas au cours du temps. La modification des liaisons en présence dans le matériau n'interviendrait donc qu'à la proximité de l'interface, là où le budget thermique (chauffage induisant une modification de la couche durant sa croissance) a le plus d'influence.

Ceci est tout à fait significatif du fait que, lors d'une élaboration d'un film mince dans un procédé plasma, on doit prendre en considération à la fois la chimie du plasma et la reconstruction du matériau pour prévoir ses propriétés fonctionnelles finales.

À titre d'exemple, dans le cas d'applications antireflet pour le photovoltaïque sur silicium, on cherche à obtenir le couple suivant : un indice de réfraction n de 2,1 dans le visible avec une épaisseur de couche de 70 nm. Il ressort de cette étude que pour obtenir un couple propriété/épaisseur, la prédiction à partir d'une couche d'épaisseur quelconque et de propriété souhaitée ne suffit pas. Il est nécessaire d'intégrer la structuration de la couche durant le temps permettant d'obtenir l'épaisseur souhaitée.

IV- 5. Bilan sur les mécanismes de croissance

L'étude des premiers instants de la croissance des films de SiCN:H déposés par plasma PECVD micro-onde révèle un indice de réfraction variable avec l'épaisseur. Dans le même temps, nous assistons à une variation de la morphologie de ces couches minces. L'augmentation de la taille des grains, du pourcentage de matière de surface ainsi que la présence de paliers sur les courbes de rapport d'aires sont, semble-t-il, caractéristiques du mode de croissance dit de Volmer-Weber. Ce mécanisme correspond à une croissance en îlots (3D) qui grossissent puis viennent coalescer pour former une couche compacte. En revanche, alors que pour le modèle la couche est censée déboucher sur une croissance colonnaire, on n'observe à priori pas ce phénomène.

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

Toutefois, cette modification de la morphologie n'explique pas totalement la variation observée d'indice de réfraction (augmentation avec le temps de dépôt). Celle-ci peut-être expliquée par un changement de physico-chimie des couches minces au cours du temps de dépôt. En effet, les résultats XPS (analyse en extrême surface) sont à mettre en regard des études par spectroscopie d'émission optique (SEO) du plasma (chapitre III). Ils ne montrent pas de variation des propriétés physico-chimiques à l'extrême surface, ce qui est en accord avec la constance des flux d'espèces réactives produites dans le plasma et donnant lieu au dépôt par la surface.

Les résultats FTIR, correspondant à une analyse de toute l'épaisseur des films, montrent quant à eux une modification de la concentration relative des liaisons présentes dans le matériau. En effet, le substrat de silicium étant chauffé (400 °C), un effet du budget thermique de l'échantillon peut avoir lieu au cours du dépôt.

Ainsi, suite au couplage entre analyse morphologique (AFM), physico-chimique en surface (XPS) et en volume (FTIR) on peut synthétiser l'effet du temps de croissance par le schéma ci-dessous (**Figure 74**).

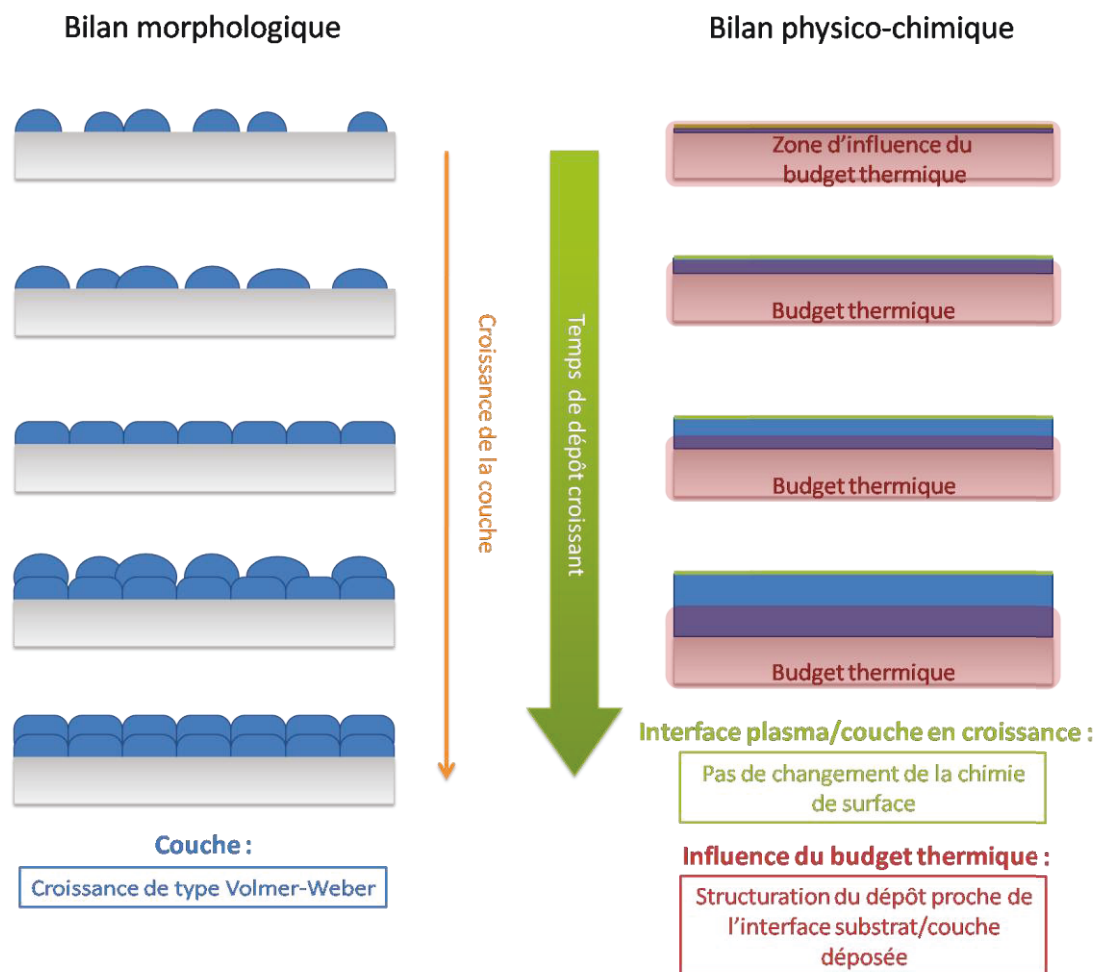


Figure 74 : Schéma récapitulatif des phénomènes intervenant durant la croissance.

L'ensemble de ces résultats tend à prouver que l'augmentation de l'indice de réfraction avec l'épaisseur est bien due à un changement des propriétés physico-chimiques, notamment par la

diminution des liaisons hydrogénées induisant une structuration des dépôts. Afin de tenter de séparer l'apport de matière fait par le plasma sur la surface durant la croissance, et la restructuration en temps réel pendant le dépôt, nous avons réalisé des expérimentations spécifiques sur des films de faible épaisseur que nous avons "recuit" dans le réacteur à pression totale identique à celle des conditions de dépôt, mais sous gaz neutre (Ar) et à température de dépôt (400 °C).

IV- 6. Vieillessement des dépôts

Dans cette partie, afin de confirmer les hypothèses précédentes, nous nous sommes intéressés au vieillissement des films, à chaud sous basse pression de gaz neutre. Nous nous sommes également intéressés au vieillissement sous air à température ambiante d'un dépôt nitrure et d'un dépôt carbure (70 nm), dans le but de visualiser la stabilité dans le temps des films pour leur application.

IV- 6.1. Influence du budget thermique sur les premières étapes de croissance

Des "recuits" d'un échantillon nitrure à 0,09 ainsi qu'un carbure à 0,68 de ratio TMS/NH₃ ont été réalisés pour différents temps. Ces deux échantillons ont été élaborés à faible épaisseur (70 nm) ($t_{r=0,09}=4$ min 50 s et $t_{r=0,68}=37$ s) afin que l'extrême surface (10 à 20 nm), représentative de la réaction directe des espèces du plasma, soit le moins "négligeable" possible par rapport au dépôt recuit. Les dépôts sur wafers de silicium 2 pouces ont été coupés en quart, le premier quart servant de témoin n'a pas été recuit. Les autres ont été recuits respectivement 5, 10, et 15 minutes. Dans le but de s'approcher au mieux des conditions thermiques durant le dépôt, les "recuits" ont été effectués dans les mêmes conditions de pression que celle de dépôt. Le recuit a été effectué sous argon pur (gaz de dilution dans les conditions de dépôt sous vide partiel de 150 mTorr) dans le réacteur d'élaboration à 400 °C. Les échantillons ont ensuite rapidement été analysés par FTIR en transmission afin d'évaluer les modifications structurales au cœur du matériau (**Figure 75**). Nous nous sommes intéressés au pic infrarouge "principal", pic contenant différentes contributions permettant de mieux appréhender l'évolution globale de la zone fingerprint (**Figure 76**) (**Tableau 11**).

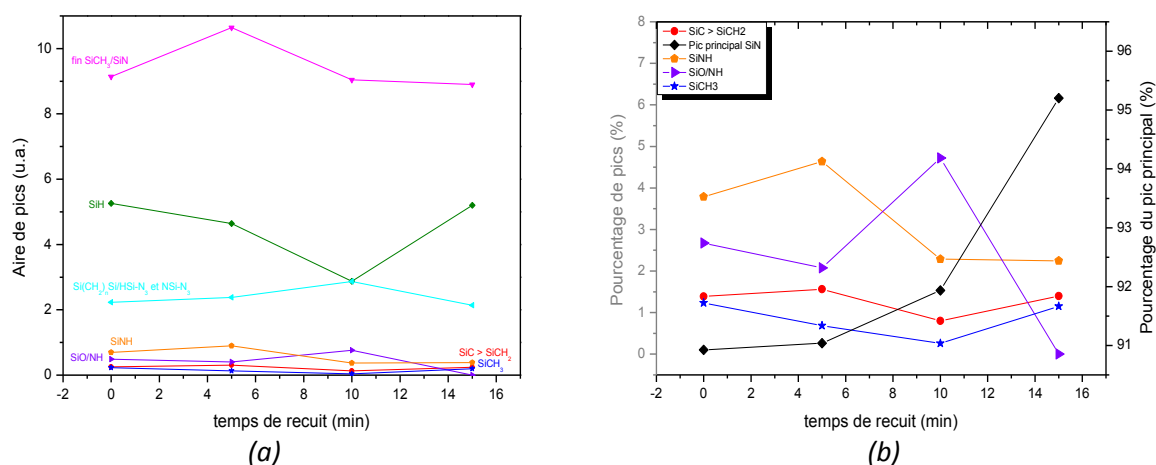


Figure 75 : Aire des pics présents dans la zone [600-1300] cm⁻¹ pour un échantillon à $r_{TMS/NH_3}=0,09$.

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

Pour le dépôt de type nitrure ($r=0,09$), les variations les plus significatives sont liées aux groupements de liaisons Si-N (pic principal) et Si-NH. On observe en fonction du temps une inversion de ces deux contributions. Le taux relatif de groupement Si-NH diminue en fonction du temps au profit de l'augmentation des liaisons Si-N (**Figure 75 (b)**). La perte d'hydrogène observée (terminaisons hydrogène pendantes) semble donc se traduire par une tendance à la structuration du solide (crosslinking) durant le chauffage du dépôt, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les dépôts élaborés en escaliers analysés par FTIR et XPS.

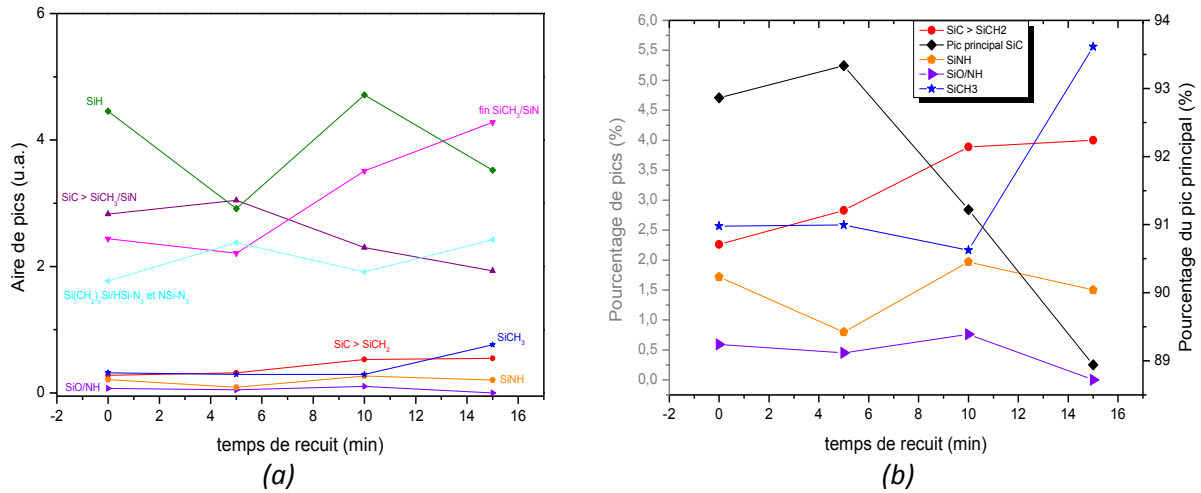


Figure 76 : Aire des pics présents dans la zone $[600-1300] \text{ cm}^{-1}$ pour un échantillon à $r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}=0,68$.

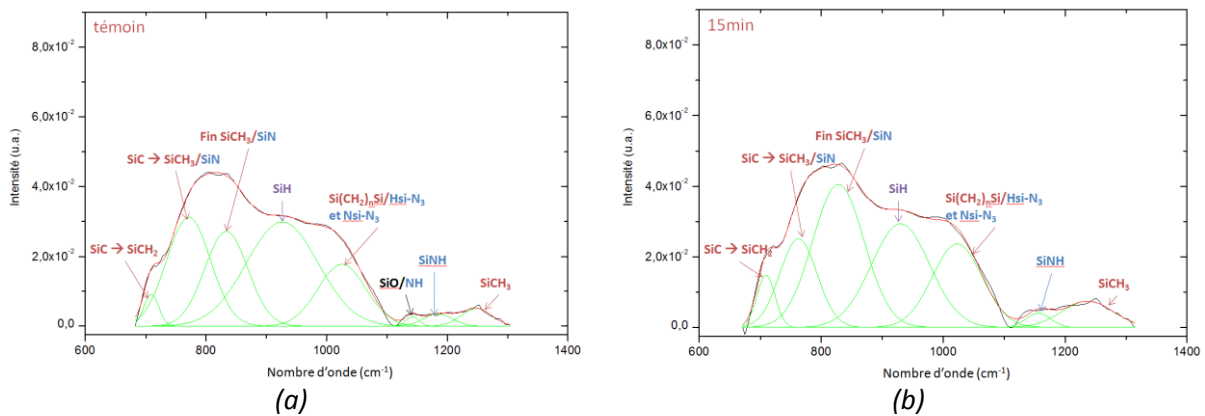


Figure 77 : Spectres FTIR et déconvolutions de la zone fingerprint d'un échantillon à $r=0,68$, pour des temps de recuit (a) 0 minute et (b) 15 minutes.

Pour le film de type carbure (**Figure 76**), l'analyse est plus complexe. De plus, les dépôts de type carbure semblent plus stables que les nitrures avec la température. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'échantillon témoin et du recuit à 15 minutes.

Si on se réfère uniquement aux composantes de la fingerprint (**Figure 76 (a) et (b)**), on observe des variations non continues de celles-ci en fonction du temps de recuit. Ces variations semblent traduire des échanges entre liaisons avec le temps. Néanmoins la contribution sommée (pic principal SiC) semble décroître au profit de groupements Si-CH₃ et Si-C dans SiCH₂ ce qui semble paradoxal. Notons

que cette contribution contient celle attribuée aux groupements Si-H (**Tableau 11**). En revanche, si on observe les spectres IR complets, on observe une déformation de la fingerprint avec le temps alors que les autres zones sont peu touchées. On y voit clairement que la partie centrale décroît au profit des parties extrêmes (extérieure gauche et droite). L'analyse par déconvolution de la fingerprint (**Figure 77**) traduit cette évolution. On constate que la contribution Si-H décroît ce qui est compatible avec la diminution observée plus haut de la contribution sommée SiC qui dans les faits contient SiH (**Figure 76 (b)**). La baisse de cette contribution semble se faire au profit de la remontée des groupements SiC dans SiCH₂, SiC dans SiCH₃ et des terminaisons SiCH₃. Cela peut être attribué à un transfert de l'hydrogène lié au silicium vers le carbone augmentant ainsi l'absorption relative des groupements contenant la liaison Si-C dans le matériau. De plus, on observe une augmentation relative de l'absorption due aux chaînes Si-(CH₂)_n-Si et représentative de la présence de liaisons C-C dans lesquelles le carbone est hybridé sp³, signe de structuration du matériau.

En conclusion, pour le film à caractère carbure, nous sommes en présence d'un matériau moins sensible à l'effet de recuit que le dépôt nitrure. Néanmoins le phénomène de crosslinking semble opérer au travers de transferts d'hydrogène du silicium vers le carbone et d'une légère augmentation des taux de liaisons Si-C (hydrogénées) et C-C de type sp³.

IV- 6.2. Vieillessement au cours du temps

Les couches minces a-SiCN:H obtenues doivent être stables dans le temps pour pouvoir être envisagées dans les applications qu'elles soient photovoltaïque ou mécanique. Afin de vérifier la stabilité des dépôts dans le temps, nous avons effectué une étude de vieillissement sous air et à température ambiante pendant plusieurs mois d'un dépôt nitrure à $r=0,09$ et d'un carbure $r=0,68$ à 70 nm. Des analyses FTIR ont été réalisées en premier lieu à la sortie de l'échantillon du réacteur, puis toutes les heures durant la première journée. Par la suite, elles ont été prises respectivement à 23, 47, 94, 262, 430 et 1150 heures (plus d'un mois et demi).

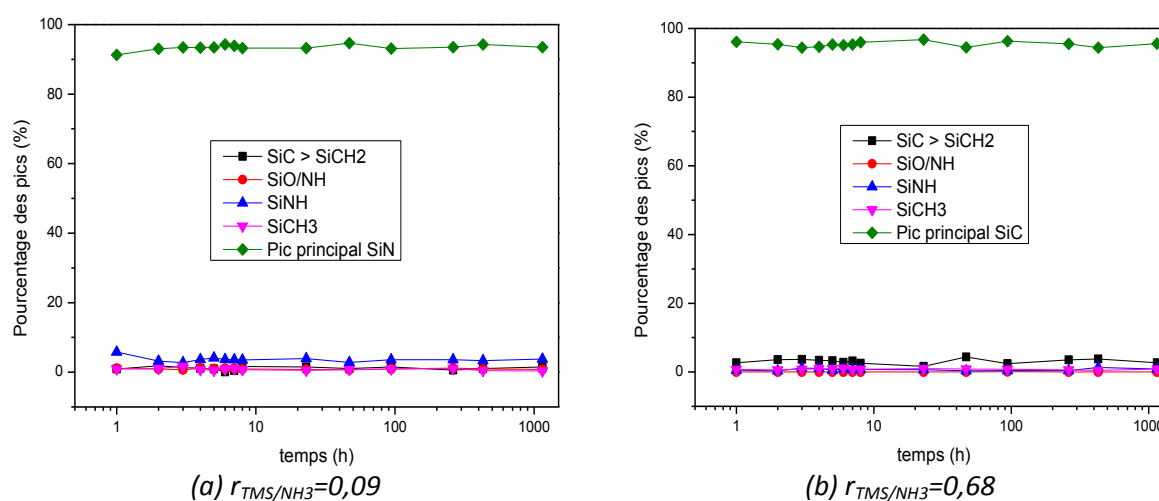


Figure 78 : Évolution dans le temps du pourcentage de liaisons de la zone [600-1300] cm⁻¹.

Chapitre 4

Étude des premières étapes de croissance

Les **Figure 78 (a)** et **(b)** montrent l'évolution temporelle des composantes obtenues sur la zone fingerprint des spectres d'un film de type "nitrure" ($r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}=0,09$) et un d'un film de type "carbure" ($r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}=0,68$). On constate qu'il n'y pas de variation sensible de ces composantes avec le temps post-dépôt. Il semble donc que les films minces de SiCN:H réalisés dans notre procédé de dépôt PECVD micro-onde ne subissent pas d'oxydation avec le temps.

IV- 6. Conclusion

L'analyse physico-chimique des films, présentée dans ce chapitre, a mis en lumière la modification de la chimie du film en fonction de son épaisseur et donc en fonction du temps de dépôt des couches minces. Cette modification de la chimie du film n'est pas liée à une modification de la phase plasma car nous avons vu dans le chapitre III que la phase plasma est stable en fonction du temps. Il semble donc que les couches enterrées lors de la croissance (en fonction du temps) et constitutives du bulk (**Figure 79**) subissent un recuit du fait du chauffage du substrat durant le dépôt. Ce recuit se traduit par l'augmentation du taux de liaisons Si-N dans les films de type "nitrure" et Si-C, C-C pour les films à caractère "carbure", entraînant ainsi une structuration du matériau.

Ce recuit est corrélé avec les analyses XPS qui montrent que la chimie de l'extrême surface reste donc inchangée avec le temps de dépôt. Au cours du temps, sur l'épaisseur totale de la couche mince, la contribution en épaisseur de l'extrême surface diminue par rapport à l'épaisseur du bulk qui constitue au final l'essentiel du film.

L'étude de l'évolution de la morphologie au cours du temps des films obtenus avec les deux ratios de gaz extrêmes, à savoir $r=0,09$ et $r=0,68$, met en évidence une croissance de ceux-ci en deux étapes alternées. Tout d'abord une croissance en grains, puis leur coalescence pour former une couche continue. Ce mode de croissance semble satisfaire les critères du modèle de Volmer-Weber.

Notons que ces films sont peu sensibles à l'oxydation avec le temps.

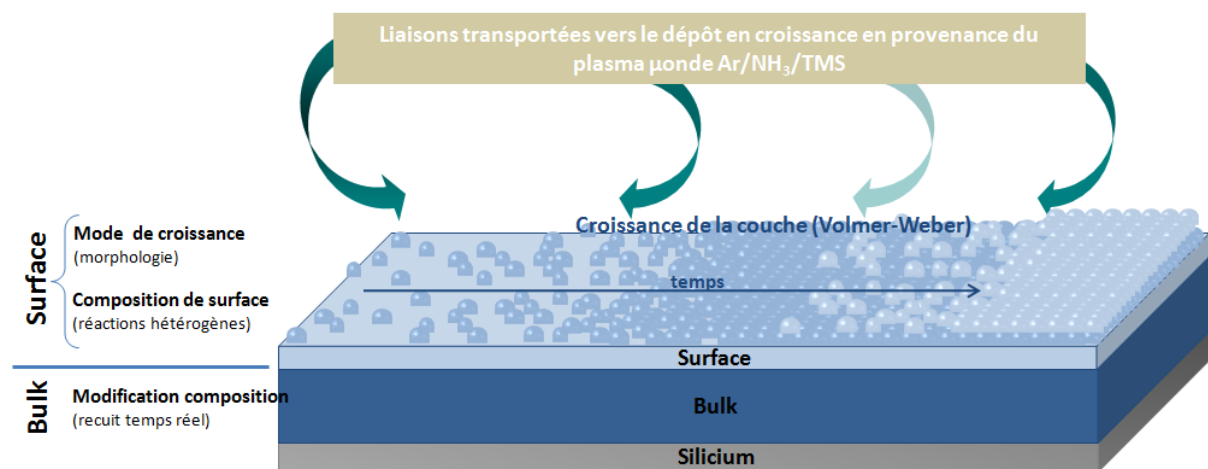


Figure 79 : Schéma récapitulatif des phénomènes en présence lors de la croissance des films de SiCN:H.

Le schéma précédent résume de manière synthétique les mécanismes intervenant lors de la croissance des couches minces de carbonitruure de silicium.

En effet, les liaisons créées dans le plasma, puis transportées vers la couche en croissance, semblent donner lieu à une croissance de type Volmer-Weber (tout d'abord une croissance en îlots puis coalescence de ceux-ci pour former une couche plus compacte). Ce mécanisme de croissance a la particularité d'être cyclique.

En plus de ces phénomènes de surface viennent se superposer des phénomènes intervenant dans le volume. En effet, bien que la couche en croissance reste inchangée (le plasma étant constant dans le temps), le volume de la couche mince quant à lui subit les effets de recuit induits par le chauffage du substrat. Ces changements sont notamment visibles au niveau de la composition des films qui varie en fonction du temps de dépôt.

Chapitre V

V- Propriétés des films minces de SiCN:H

Les chapitres précédents nous ont permis d'identifier l'évolution de la phase plasma en fonction du mélange de gaz (rapport des débits TMS/NH₃) avec notamment la mise en évidence de trois régimes de fonctionnement (chapitre III) : l'un dominé par les espèces contenant de l'azote, un autre par les espèces porteuses du carbone, et enfin un régime intermédiaire, correspondant au maximum d'émission de CN. Le chapitre IV est consacré quant à lui aux premières étapes de croissance des films à partir de ces espèces. Nous nous sommes focalisés sur les cas extrêmes "nitrure" ($r=0,09$) et "carbure" ($r=0,68$) et y avons analysé des films peu épais.

Ce chapitre est maintenant consacré à l'étude de films épais (>70 nm) tant au niveau de leur physico-chimie qu'au niveau des propriétés résultantes : optiques, électriques et mécaniques. L'ensemble de ces dépôts étant toujours réalisé avec un débit total de 105 sccm, une température du substrat de 400 °C et 43 % d'argon dans le mélange gazeux.

V- 1. Propriétés physico-chimiques en fonction du ratio de gaz

L'étude des liaisons et de la composition des films en fonction du rapport de débits de gaz TMS/NH₃ a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ainsi que par analyse EDS et spectroscopie XPS.

V- 1.1. Liaisons présentes dans le matériau

La **Figure 80** montre l'évolution des résultats obtenus par FTIR en fonction du rapport TMS/NH₃. L'analyse de la fingerprint montre une augmentation puis une diminution des groupements Si-C issus de SiCH₂ lorsque le ratio de gaz augmente. Ce comportement est en adéquation avec la variation de l'aire relative correspondant aux chaînes Si(CH₂)_n-Si qui subit une forte hausse avant de se stabiliser, voire de diminuer avec l'augmentation du ratio de gaz TMS/NH₃. Cette diminution, bien que légère, peut être liée à une mauvaise décomposition de la molécule de précurseur. En effet, nous avons montré dans le chapitre III que la molécule de TMS ne semblait pas se dissocier complètement. Nous assistons ici à une répercussion directe de la chimie du plasma sur la composition des couches minces. Cette hypothèse est corrélée à la légère augmentation des groupements SiCH₃ issus de la décomposition directe de la molécule. En parallèle, les taux relatifs de liaisons SiH et surtout SiNH diminuent dans le matériau avec le rapport TMS/NH₃ (diminution de NH₃ injecté dans le mélange).

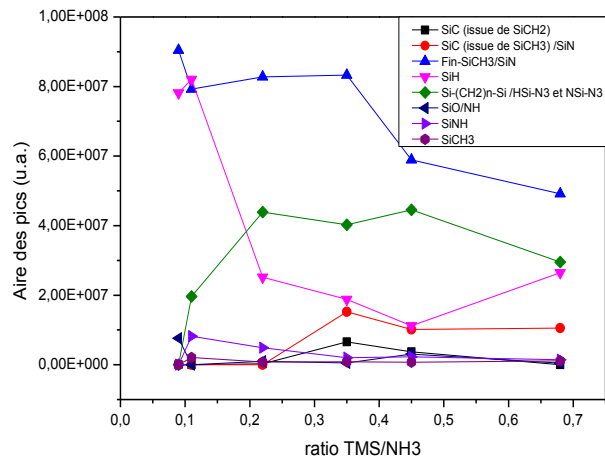


Figure 80 : Liaisons présentes dans la zone [600-1300] cm⁻¹ pour l'ensemble des ratios de gaz TMS/NH₃ étudiés.

V- 1.2. Composition atomique des couches minces

La composition atomique des films a été obtenue par deux techniques d'analyse différentes. L'analyse EDS nous permet d'avoir une vision de la composition des couches minces déposées par PECVD micro-onde dans leur masse. L'analyse XPS permet quant à elle une analyse plus fine de l'extrême surface des échantillons.

Tout comme dans l'étude du plasma, l'étude de la composition des films en fonction du ratio de gaz TMS/NH₃ révèle une évolution marquée de films à caractère proche des nitrures vers des films à caractère plus carburé avec une famille de dépôt intermédiaire que sont les carbonitrures. Les trois régimes de plasmas se retrouvent donc dans les films avec l'existence de trois familles de dépôt (**Figure 81**) : "nitrure" (zone 1), "carbure" (zone 3) et "carbonitrure" (zone 2). Ces familles sont marquées par la diminution du taux d'azote avec l'augmentation du TMS dans le mélange gazeux et l'augmentation du taux de carbone dans les films : tout d'abord de manière peu marquée pour les carbonitrures ($r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}$ intermédiaires), puis plus forte vers les couches dites carbures.

Le taux d'oxygène mesuré par EDS est toujours très faible, de l'ordre de l'erreur de mesure (0 % < 2 %) (**Figure 81 (a)**). En revanche, les résultats XPS (**Figure 81 (b)**) montrent une oxydation plus importante de l'extrême surface pour les nitrures. Ceci peut être dû à leur taux plus élevé de silicium, atome liant l'oxygène. Rappelons que la mesure de composition par EDS exige une épaisseur des films importante : de l'ordre du micromètre. Une oxydation ou pollution de surface par l'oxygène n'est donc peu ou pas visible par cette technique.

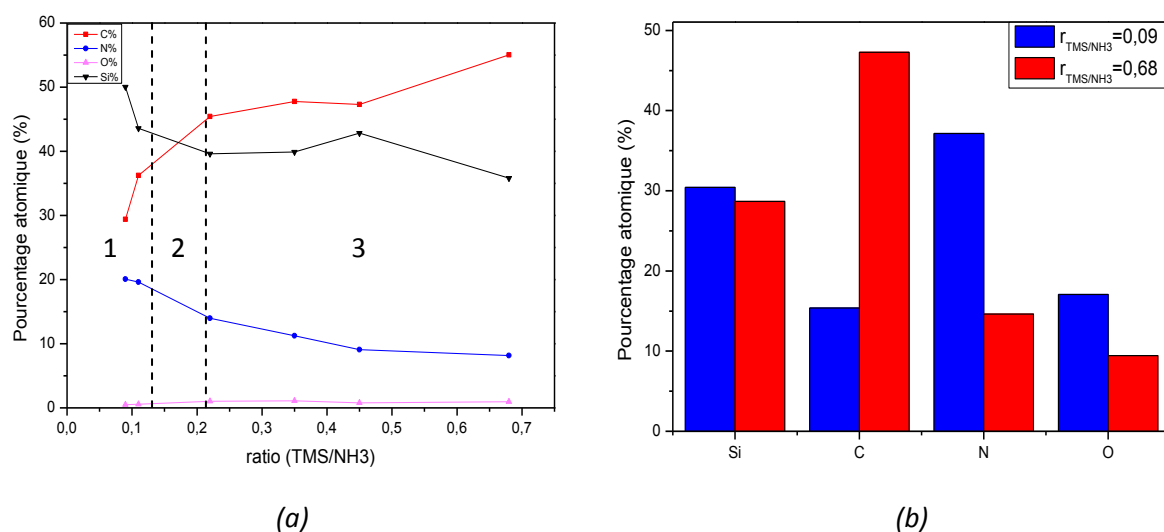


Figure 81 : Composition atomique des films de SiCN:H obtenue par mesures (a) EDS et (b) XPS.

L'étude de la proportion de silicium dans l'échantillon est plus complexe. En effet, la méthode d'analyse par EDS étant tributaire de l'épaisseur des échantillons, il y a toujours un risque de fausser les mesures en ne mesurant pas uniquement la couche, mais également le substrat. Les échantillons étudiés ici étant de l'ordre de 1 μm d'épaisseur, nous devrions nous affranchir de l'influence de substrat. Or nous pouvons tout de même voir une modification du pourcentage de silicium dans les couches. Cette variation est donc bien liée aux liaisons présentes dans le matériau déposé. Le taux de silicium diminue avec l'augmentation du ratio TMS/NH₃. Cette diminution est également observée, bien que moins marquée, pour les résultats XPS.

L'évolution du ratio entraîne une modification marquée de la composition des films avec notamment une balance entre l'azote et le carbone. Cette modification a nécessairement une forte influence sur l'indice optique du matériau.

V- 2. Propriétés optiques en fonction du ratio de gaz

L'étude des films par ellipsométrie spectroscopique a permis d'obtenir l'indice de réfraction des matériaux déposés en fonction du ratio de gaz TMS/NH₃, mais également de vérifier l'épaisseur des films et ainsi obtenir une vitesse de dépôt de ceux-ci pour le comparer avec l'existant (plasma basse fréquence pulsée en TMS/NH₃ du laboratoire).

V- 2.1. Vitesse de dépôt

En déterminant l'épaisseur des échantillons par ellipsométrie spectroscopique, nous pouvons estimer les vitesses des dépôts en fonction du ratio de gaz (**Figure 82**). La vitesse de dépôt est directement proportionnelle à l'insertion de TMS dans le mélange gazeux : faible pour les échantillons à caractère "nitrure", elle dépasse 2 nm/s pour les films à caractère "carbure". Les techniques plus classiques de

Chapitre 5

Propriétés des films minces de SiCN:H

dépôt basse pression sont bien moins efficaces avec des vitesses de dépôt de l'ordre de seulement 0,3 nm/s [4].

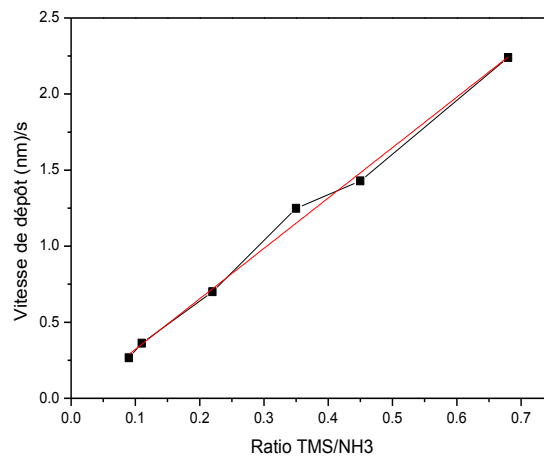


Figure 82 : Vitesse de dépôt en fonction du ratio de gaz TMS/NH₃.

V- 2.2. Indice de réfraction

Bien que faible, l'indice de réfraction des films (à 600 nm) augmente avec l'insertion de TMS dans le mélange gazeux. Celui-ci est compris entre 1,75 et 1,95 (**Figure 83**) alors que pour une application photovoltaïque, il devrait approcher la valeur de 2,1.

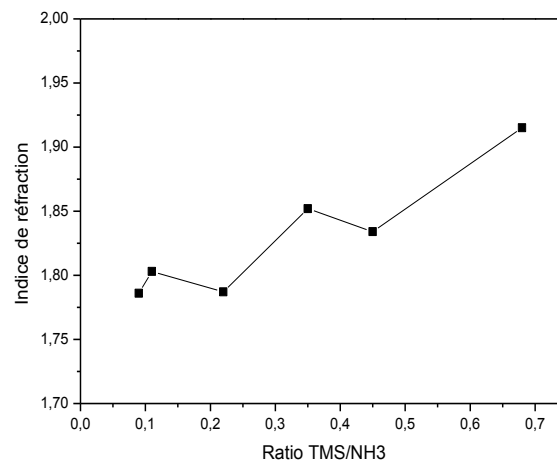


Figure 83 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction du ratio de gaz TMS/NH₃.

Ce faible indice peut-être dû à la présence de vide dans les films du fait d'une structure poreuse. Cette porosité pouvant apparaître du fait des fortes vitesses de dépôt des couches minces. La possible présence de celle-ci dans les films devrait dès lors influencer les propriétés électriques des films de SiCN:H et notamment leurs propriétés de passivation. Des techniques de mesure permettent de déterminer avec précision la présence de porosité ouverte dans un matériau, comme l'ellipsométrie porosimétrique. Bien que ces mesures n'ait pas été effectuées au cours de ces travaux, celles-ci pourront être effectuées ultérieurement afin de valider ou d'infirmer cette hypothèse.

V- 3. Propriétés électriques en fonction du rapport de débits de gaz

Les mesures de décroissance de photoconductivité (chapitre II) révèlent une durée de vie des porteurs minoritaires photogénérés de l'ordre de 1-10 μ s quelles que soit les conditions d'élaboration. Cette valeur de durée de vie correspond à celle d'un silicium vierge. Les dépôts de SiCN:H obtenus ici ne passivent donc pas.

Afin de déterminer les raisons de cette faible durée de vie des porteurs minoritaires photogénérés, nous avons effectué :

- Des mesures de résistivité, de constantes diélectriques pour des structures MIM et des courbes capacité/tension pour des structures MIS.
- Des mesures AFM en modes EFM.
- Des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) pour identifier les défauts de type spins non appariés dans les films.

V- 3.1. Résistivité et permittivité

Des mesures électriques ont été réalisées à l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand afin de déterminer la résistivité et la permittivité des couches minces de SiCN:H déposées. Ces mesures ont été faites sur différentes structures :

- Tout d'abord les films minces (200 nm) ont été déposés sur une couche d'aluminium préalablement déposée sur substrat de verre. Des contacts aluminium ont ensuite été réalisés sur la surface avant des dépôts SiCN:H. Cette configuration correspond à une structure dite MIM (Métal Isolant Métal).
- Par la suite, les films minces ont été déposés (90-200 nm) sur des wafers de silicium. De même que précédemment, des contacts en aluminium ont été réalisés sur la face avant des dépôts. Cette structure est appelée MIS pour Métal Isolant Semi-conducteur.

V- 3.1.1. Structure MIM

Des mesures ellipsométriques des échantillons ont été réalisées en fonction de l'énergie photonique (**Figure 84**). Nous retrouvons les gammes d'indices mesurés plus tôt, avec à 1,95 eV (635 nm), des indices de réfraction pour les carbures compris entre 1,9 et 2 et pour les nitrures compris entre 1,8 et 1,9.

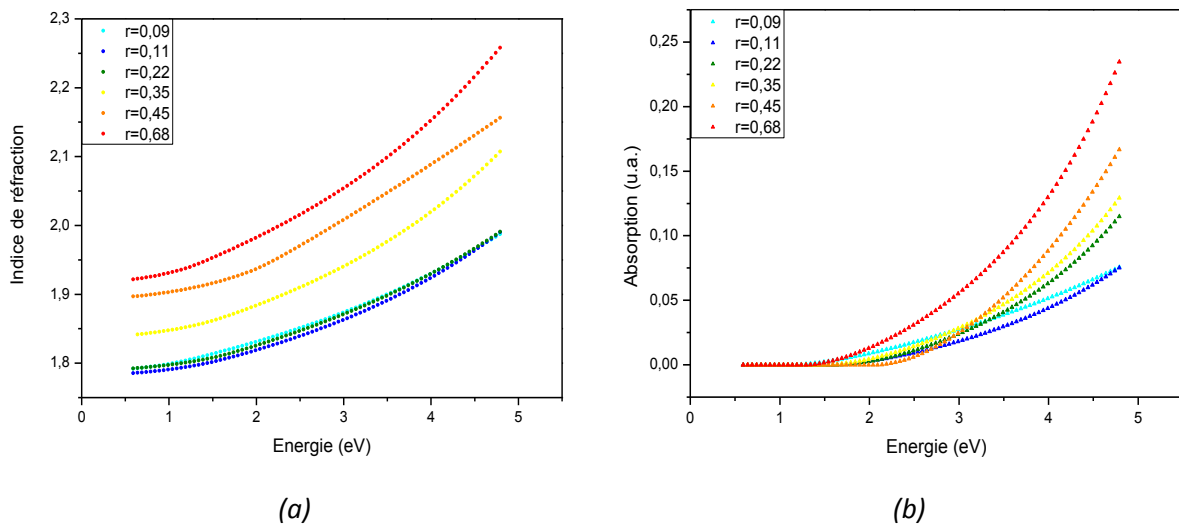


Figure 84 : Mesures (a) de l'indice de réfraction et (b) de l'absorption de films SiCN:H avant recuit pour différents ratios.

Les valeurs d'indices varient avec les variations du rapport de débits TMS/NH₃ donc avec la composition des films. Nous pouvons observer une augmentation de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption avec l'augmentation du taux de carbone dans les films (TMS/NH₃ croissant).

Intéressons-nous à présent aux valeurs de résistivité électrique des films, valeurs obtenues par la méthode des quatre points. La résistivité diminue avec le ratio de gaz précurseurs passant de $3,45 \cdot 10^6$ ohm.cm pour les nitrures à $7,7 \cdot 10^3$ ohm.cm pour les carbures. L'insertion de carbone, par augmentation du taux de TMS dans la décharge, conduit à une augmentation des liaisons contenant le carbone sous sa forme sp³, mais aussi sp². Les liaisons sp² caractéristiques du graphite peuvent être responsables de la diminution de la résistivité des films avec r_{TMS/NH₃} (**Figure 85**).

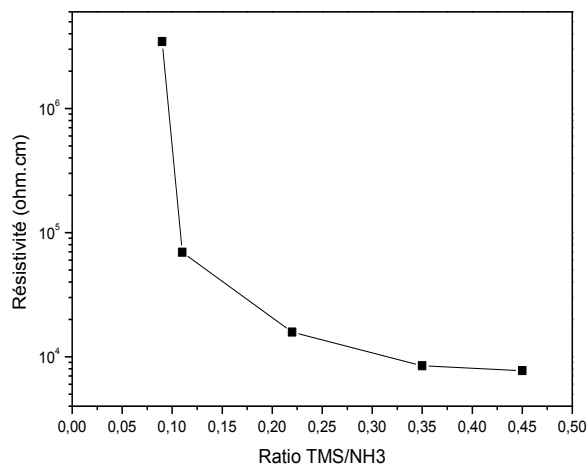
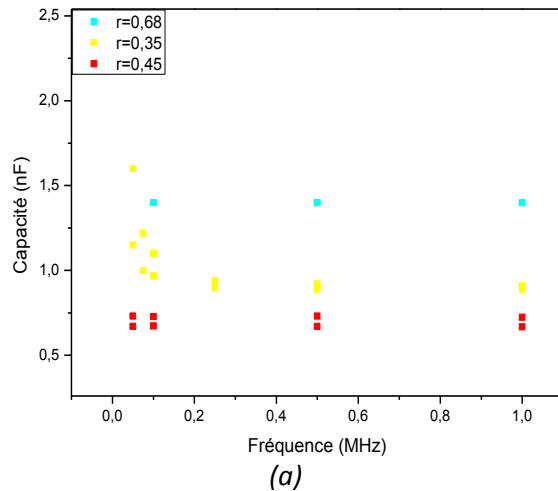


Figure 85 : Résistivité des films SiCN:H en fonction du ratio des débits de gaz TMS/NH₃.

Pour certaines de ces structures les mesures de courant/tension n'ont malheureusement pas été fructueuses (r=0,09, r=0,11 et r=0,22). La figure suivant (**Figure 86**) montre les résultats de capacités obtenues, en fonction de la fréquence, seulement pour les ratios de gaz injectés de 0,09, 0,35 et 0,68 respectivement. Les constantes diélectriques ont été obtenues pour différentes fréquences et exception faite du ratio intermédiaire (0,35) ceux-ci semblent stables sur cette gamme d'étude. Le

dépôt présentant le caractère le plus "nitrure" présente une valeur ϵ_r (à 1 MHz) de l'ordre de 7,5, tandis que la constante diélectrique relative de dépôt à caractère "carbure" est plus élevée, de l'ordre de 11,3.



Échantillons	ϵ (1 MHz)
$r=0,35$	7,5
$r=0,45$	5,7
$r=0,68$	11,3

(b)

Figure 86 : (a) Capacité en fonction de la fréquence et (b) constante diélectrique obtenue avec une structure MIM pour des films SiCN:H de 200 nm.

Les valeurs obtenues à l'aide de la mesure de capacité (**Figure 86 (b)**) sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature. En effet, des dépôts nitrures de type a-SiN:H présentent une permittivité diélectrique relative de l'ordre de 6-7, alors que des carbures (a-SiC:H) ont une permittivité relative qui peut être de l'ordre de 14 [115].

V- 3.1.2. Structure MIS

Pour cette seconde configuration (structure Métal/Isolant/Semi-conducteur), l'ensemble des rapports de débits de gaz ont été testés avec deux épaisseurs à 200 nm et 90 nm afin de vérifier l'impact de l'épaisseur sur la présence de défauts électriques dans le matériau (charges fixes dans le diélectrique). Les prises de contact étant complexes, seules quelques-unes de ces mesures sont exploitables.

Dans un premier temps, des courbes capacité/tension ont été obtenues sur des échantillons n'ayant pas subi de recuit des contacts aluminium déposés par pulvérisation cathodique. Les résultats n'étant pas concluants (mauvais contacts), les mesures ont été refaites suite à un recuit des contacts effectué à 400 °C pendant 20 minutes sous H₂/N₂. Ce recuit permet de limiter l'oxydation sur les contacts ; il permet également d'améliorer le contact électrique par diffusion de l'aluminium à l'interface avec le film.

La **Figure 87 (a)** et la **Figure 87 (b)** montrent des exemples de courbes C(V) obtenues pour un dépôt avec $r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}=0,35$ (90 nm) et un film déposé à $r_{\text{TMS}/\text{NH}_3}=0,09$ (200 nm). Une faible hystérésis est observée, celle-ci traduit un piégeage par des défauts à l'interface avec le silicium. Ces défauts peuvent être électriquement actifs et émettre ou capturer des électrons par effet tunnel [13].

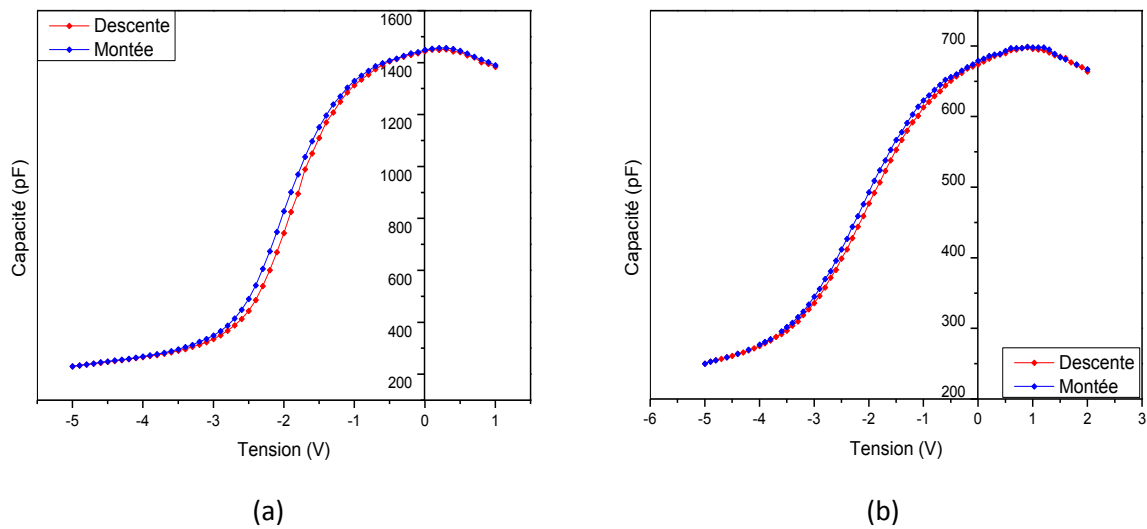


Figure 87 : Courbes C(V) courant tension (a) d'un carbonitrure à 0,35 (90 nm) et (b) d'un nitrure à 0,09 (200 nm).

Échantillons	ϵ (1 MHz)	Densité de charge (cm^{-2})
$r=0,35$ (90 nm)	5,6	$3 \cdot 10^{11}$
$r=0,09$ (200 nm)	6,1	$3 \cdot 10^{10}$

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des constantes diélectriques et des densités de charges pour les structures MIS.

Les mesures C(V) montrent (**Tableau 12**) que la permittivité du dépôt de type nitrure est de l'ordre de 6,1 ce qui est en accord avec les grandeurs données par la littérature [115]. Pour le carbonitrure intermédiaire ($r=0,35$ à 90 nm), la permittivité est moins élevée. Les densités superficielles de charges piégées sont comprises entre celles d'un oxyde ($\approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) et celles d'un nitrure déposé par PECVD basse fréquence 10^{12} cm^{-2} [13].

Afin de compléter ces mesures macroscopiques, des mesures EFM ont également été réalisées. Ces mesures ont permis de déterminer le potentiel de surface des échantillons ainsi que la permittivité des couches déposées dans ce travail.

V- 4.2. Mesures capacitives et permittivité relative par EFM

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, l'AFM permet entre autres de mesurer le déphasage du signal survenant lors d'un changement de force électrostatique (modification de la chimie, présence de charges, etc.). Dans le cas du mode EFM, il est donc possible, en faisant varier la tension V_{EFM} appliquée, de tracer des courbes paraboliques représentatives de la capacité entre le cantilever et le dépôt. La **Figure 88** montre un ensemble de courbes de phase obtenu pour un dépôt de type nitrure ($r=0,09$). Cette technique, bien que puissante, étant très lourde en points de mesure et de calcul nous l'avons utilisée uniquement pour un film nitrure, les données électriques manquant pour ce type de films.

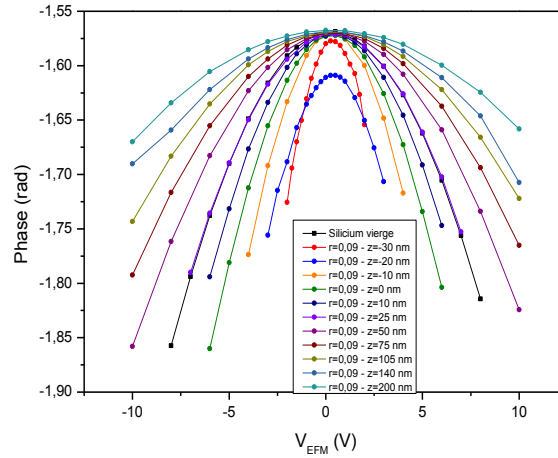


Figure 88 : Courbes représentant la phase en fonction de la tension V_{EFM} pour un dépôt nitrure ($r=0,09$) pour différentes hauteurs de lift et un silicium vierge de référence.

La variation de phase s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta\varphi_m \approx -\frac{Q}{k_c} \frac{\partial F}{\partial z} = -\underbrace{\frac{Q}{2k_c} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}}_{a(z)} (V_{EFM} - V_s)^2 \quad (51)$$

$a(z)$ étant le rayon de courbure des courbes tracées à l'aide des mesures EFM.

Ce paramètre représente la capacité de la couche étudiée. Il peut être exprimé en fonction de la permittivité de la couche et de son épaisseur. Pour cela, le terme capacitif est remplacé dans l'équation (51) par l'expression de Fumagalli (équation (52)[116]).

$$C = 2\pi\epsilon_0 R \ln \left(1 + \frac{R(1 - \sin(\theta))}{z + \frac{h}{\epsilon_r}} \right) \quad (52)$$

Le rayon de courbure peut donc être exprimé comme suit :

$$a(z) = \frac{Q}{2k_c} \left[\frac{2\pi R^2 \epsilon_r^3 \epsilon_0 (\sin(\theta) - 1) (R\epsilon_r \sin(\theta) - R\epsilon_r - 2\epsilon_r z - 2h)}{(h + \epsilon_r z)^2 (h + R\epsilon_r + \epsilon_r z - R\epsilon_r \sin(\theta))^2} \right] \quad (53)$$

$\frac{Q}{2k_c}$: Q le facteur de qualité (sans dimension) et k_c la constante de raideur du cantilever ($N.m^{-1}$).

ϵ_0 : la permittivité du vide ($m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$).

R : le rayon de courbure de la pointe AFM (m).

θ : le demi angle au sommet du cône de la pointe AFM (rad).

h : l'épaisseur de la couche à étudier (m).

z : la hauteur de lift (m).

Chapitre 5

Propriétés des films minces de SiCN:H

Si la mesure de capacité est répétée en faisant varier non seulement la tension, mais également la hauteur de lift, il est possible de tracer la courbe correspondant à l'équation (53) (**Figure 89**).

Dans cette équation, il reste pour seule inconnue la permittivité relative (statique) de la couche étudiée, qui peut être approximée par un ajustement des moindres carrés à partir de l'équation (53) (**Figure 89**). À partir du traitement des données, nous avons donc obtenu pour un échantillon "nitrure" ($r=0,09$) une permittivité proche de $9 \pm 0,62$. Cette valeur de permittivité est plus élevée que les valeurs de la littérature pour les nitrures [115]. Cependant, cette hausse de la permittivité peut être expliquée par la présence de carbone dans nos films par rapport à de vrais nitrures obtenus en plasma SiH_4/NH_3 .

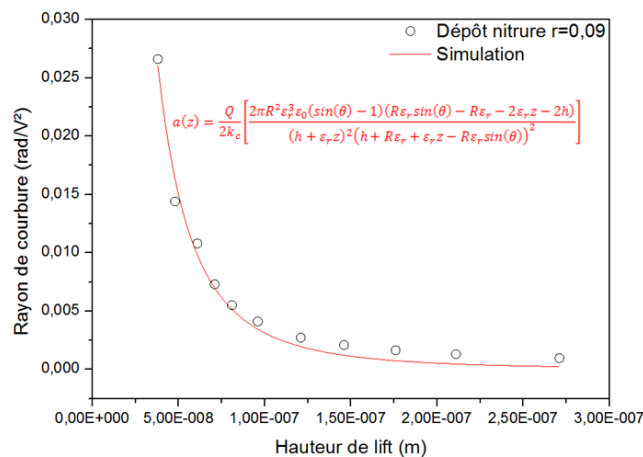


Figure 89 : Rayon de courbure en fonction de la hauteur de lift du cantilever.

Les mesures électriques visant à déterminer la permittivité relative des films ne sont malheureusement que partielles. Elles ont néanmoins permis de mettre au point différentes techniques complémentaires, d'optiques à électriques, pour traiter un ensemble de films minces élaborés dans le cadre du projet HD-Plasm-A-SiNOCH pour l'ensemble des élaborateurs. Cependant, au vu de l'ensemble des mesures il apparaît que :

- Les films à caractère "nitrure" ont une permittivité relative plus faible que les dépôts à caractère "carbure".
- Les valeurs obtenues sont cohérentes avec celles de la littérature [115], nos "carbures" présentant les permittivités les plus élevées.
- En ce qui concerne les carbonitrures élaborés avec des rapports de débits TMS/ NH_3 intermédiaires, ils semblent présenter des permittivités plus faibles que les deux extrêmes "nitrure" et "carbure". Ceci est sûrement dû à la nature des liaisons qui les constituent. En effet, ces films intermédiaires présentent les plus faibles taux de liaisons Si-H, ainsi que les plus forts taux de terminaisons Si- CH_3 . Ce sont donc des dépôts vraisemblablement moins structurés que les "nitrures" et les "carbures".

V- 4.3. Densité de défauts électroniques

Les densités globales de charges ont été déterminées par mesures électriques C(V) sur certains de nos films a-SiNC:H. Ces charges peuvent être liées à la présence de défauts structuraux dans le solide. Ces défauts présents dans un matériau peuvent avoir une influence sur la passivation du silicium et les caractéristiques électriques en général (chapitre I). Il est donc intéressant de pousser plus avant leur caractérisation. Ainsi, afin de déterminer la densité et la nature des défauts présents dans les films, nous avons utilisé la résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des échantillons à $r=0,09$ et un $r=0,68$ (**Figure 90**).

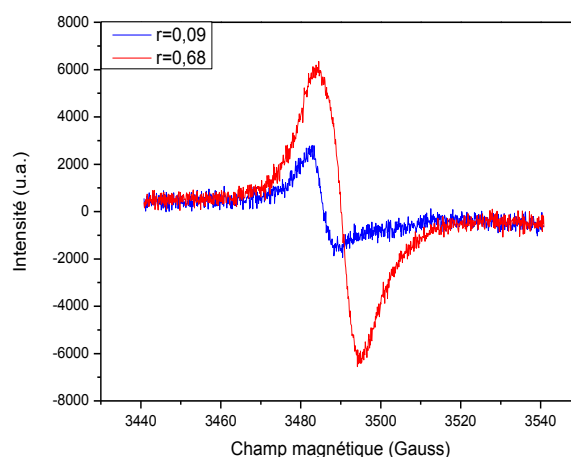


Figure 90 : Spectres RPE pour un échantillon nitrure et un échantillon carbure.

Afin de déterminer la densité de défauts présents, nous avons effectué la déconvolution des spectres RPE intégrés (**Figure 91**) (Chapitre II). Cette déconvolution montre une différence assez marquée entre les échantillons nitrure et carbure. Le dépôt obtenu à $r=0,09$ présente dans sa décomposition au moins trois contributions visibles (**Tableau 13**). Au contraire, le carbure ne semble présenter qu'une seule contribution (**Tableau 13**). Pour un échantillon nitrure, les liaisons porteuses de défauts (pièges de porteurs minoritaires photogénérés) sont liées à l'azote et au silicium. L'attribution du pic central et majoritaire de la déconvolution de l'échantillon nitrure est complexe. En effet, cette zone est riche en contributions, il est donc difficile de les différencier. Avec l'augmentation du taux de carbone dans les films (du fait de l'augmentation du taux de carbone dans la phase gazeuse par ajout de TMS) les lacunes électroniques semblent majoritairement dues aux liaisons présentant des contributions carbonées (**Tableau 13**).

Chapitre 5

Propriétés des films minces de SiCN:H

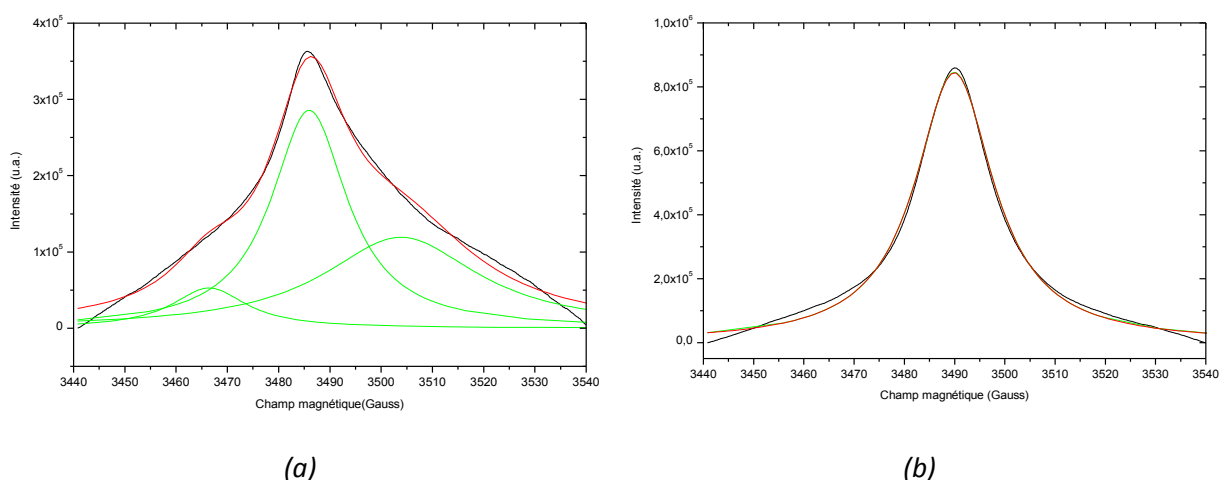


Figure 91 : Spectres RPE intégrés et déconvolués pour un échantillon (a) nitrure et un échantillon (b) carbure.

Échantillons	Position des pics	Facteur g associé	Nature des liaisons
r=0,09	3466	2,0166	NH
	3486	2,0053	SiH-NH-SiSi
	3504	1,9951	SiO
r=0,68	3490	2,003	SiN ₃ -CH

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des liaisons porteuses de défauts pour un film "nitrure" et un film "carbure".

Si nous nous intéressons aux densités de spins associées, nous pouvons voir qu'elles sont de l'ordre de 10^{19} - 10^{20} spins/cm⁻³ (**Figure 92**). Ces résultats ne sont pas incompatibles avec des dépôts passivants. En effet, cette mesure également réalisée sur un film mince de SiCN:H passivant à 400 μ s (réacteur PACVD pulsé excité par basse fréquence avec le même précurseur organosilicié dans du NH₃) montre une densité de spins de $5,6 \cdot 10^{20}$ spins.cm⁻³. Cette densité est donc du même ordre de grandeur que celui des échantillons réalisés avec un procédé micro-onde. La non-passivation des dépôts élaborés en plasma micro-onde ne viendrait donc pas de la quantité de défauts présents, mais plutôt de leur nature. Nos dépôts présentent des contributions complexes, alors que pour l'échantillon passivant, les défauts sont uniquement portés par des liaisons NH. La concentration en éléments Si, C, N et H est en effet similaire pour les deux procédés, c'est donc la nature des porteurs de défauts qui diffère entre les dépôts élaborés par ces deux procédés plasma [3].

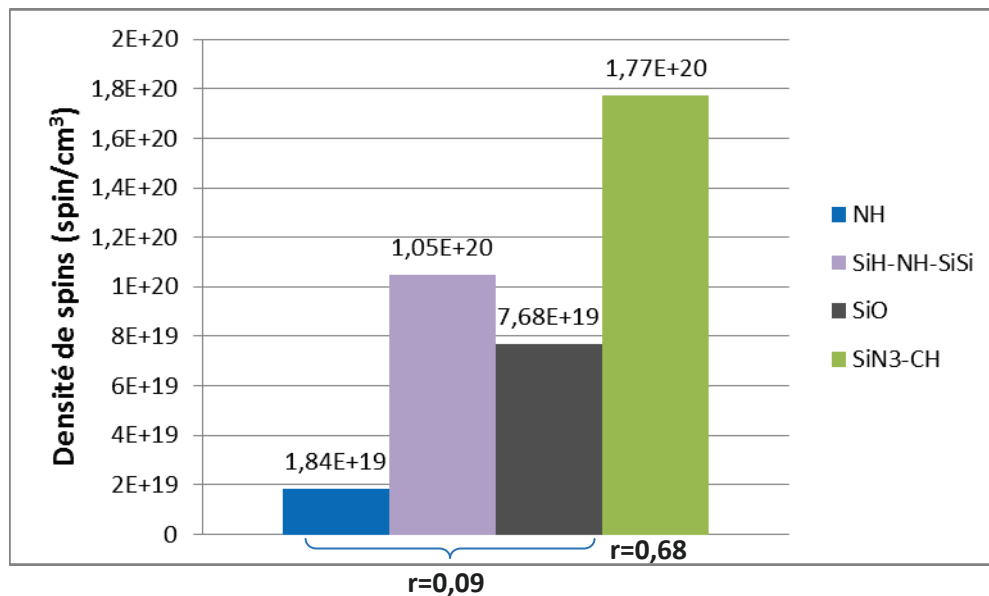


Figure 92 : Densités de spins des échantillons $r=0,09$ et $r=0,68$.

V- 5. Propriétés mécaniques

Nous nous sommes ensuite intéressés à la tenue mécanique des films déposés, que ce soit dans le cas d'une application photovoltaïque ou bien pour des applications purement mécaniques. En effet, bien que les caractéristiques mécaniques ne soient pas essentielles dans une application photovoltaïque, les couches antireflets doivent tout de même pouvoir résister aux contraintes survenant lors de l'échauffement de celles-ci et ne pas délaminer. Le laboratoire PROMES a développé durant de nombreuses années des films de a-SiC:H, que se soit sous forme de monocouches ou de multinanocouches périodiques, pour des applications mécaniques pour l'aéronautique. C'est pourquoi, afin de déterminer la possible association des films minces de a-SiCN:H aux carbures de silicium hydrogénés étudiés antérieurement [25], nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des films a-SiCN:H déposés, principalement leur dureté, leur module d'Young, leur résistance sous charge et leur comportement en frottement alternatif.

V- 5.1. Dureté, module d'Young et tenue sous charge statique

Les mesures de nanoindentation ont permis de déterminer la dureté et le module d'Young, mais aussi de réaliser des tests de fissuration sur des films élaborés à différents ratios de gaz TMS/NH₃. Les empreintes laissées par l'indenteur lors de tests de nanoindentation sont présentées **Figure 93**. Les charges ont été réalisées à 600 mN afin de forcer à la propagation des fissures dans le bulk des matériaux en couches minces, mais aussi jusqu'au substrat. On observe la présence de fissures radiales (ou en coin) sur les empreintes réalisées sur les dépôts élaborés aux plus faibles ratios (0,09 ; 0,11 et 0,22). Ces fissures radiales, marqueurs de la ténacité du matériau, diminuent avec

Chapitre 5

Propriétés des films minces de SiCN:H

l'augmentation du taux de TMS injecté dans le mélange gazeux. La résistance à la fissuration sous charge du matériau augmente donc avec le ratio. Néanmoins, pour certains cas, la fissuration peut se propager jusqu'à délamination des films par rapport au substrat sur lequel ils sont déposés. C'est le cas pour les films élaborés à plus forts rapports TMS/NH₃ ($r \geq 0,35$) pour lesquels on observe un décolllement du film. Ainsi la fissuration s'est propagée sous le film jusqu'à vaincre l'adhésion film/substrat. Il s'agit dans ce cas de rupture cohésive/adhésive du film.

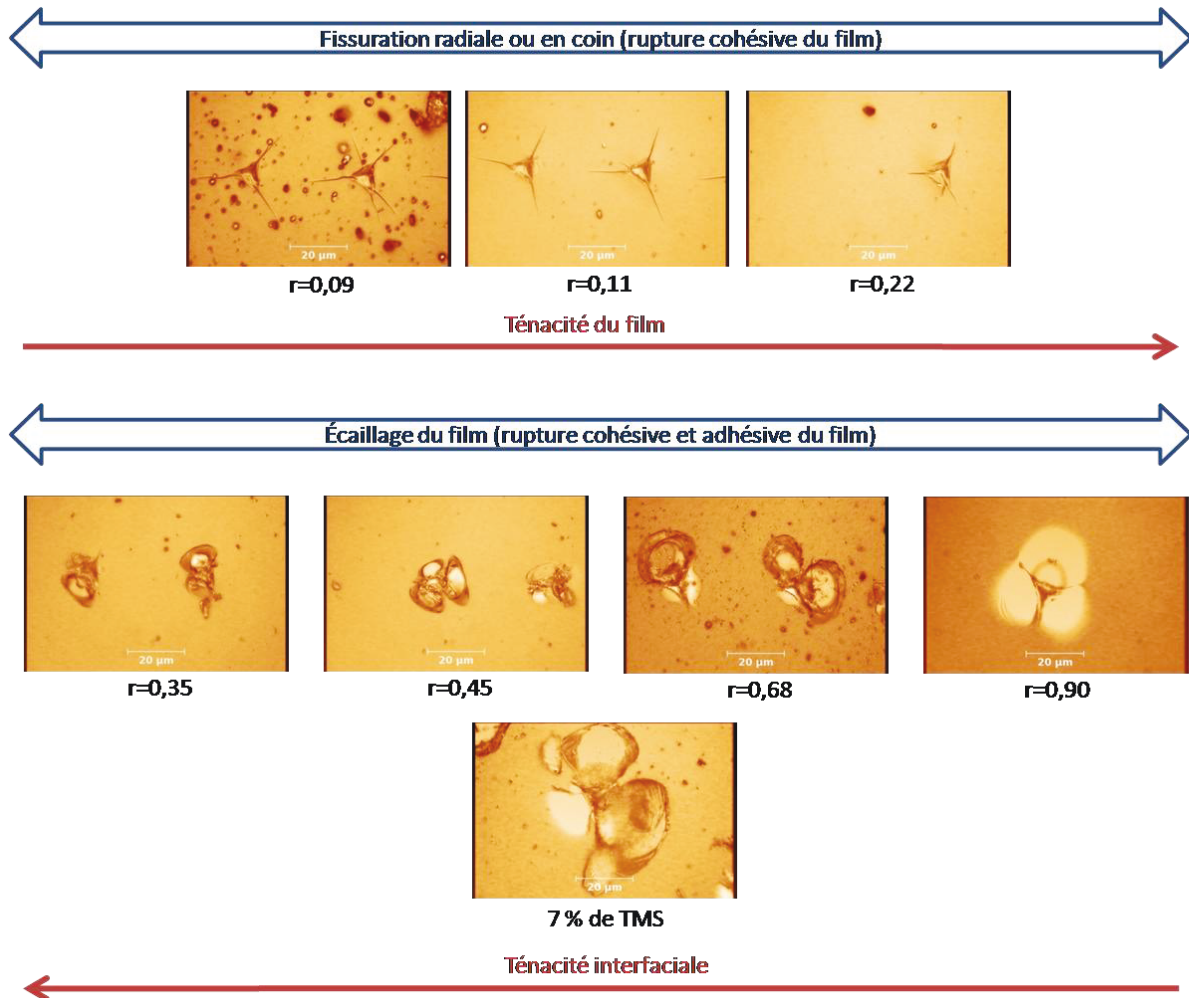


Figure 93 : Empreintes de nanoindentation sur différents films de SiCN:H.

En revanche, la ténacité interfaciale diminue et est marquée par l'apparition au ratio $r=0,35$ d'écailles. L'augmentation du carbone dans les films par injection de fort taux de TMS semble donc engendrer une perte d'adhésion entre le substrat et la couche. Les dépôts de type carbonitrides (ratios TMS/NH₃ intermédiaires) semblent être tenaces sans perte d'adhésion sur silicium, alors que dans le cas carbure (forts rapports TMS/NH₃) la fissuration se propage rapidement, dans le film (dépôt fragile), mais aussi sous le dépôt ce qui peut-être dû au niveau de contraintes dans le matériau mono-couche [25].

Les mesures de dureté et de module d'élasticité sont répertoriées sur la figure suivante (**Figure 94**) :

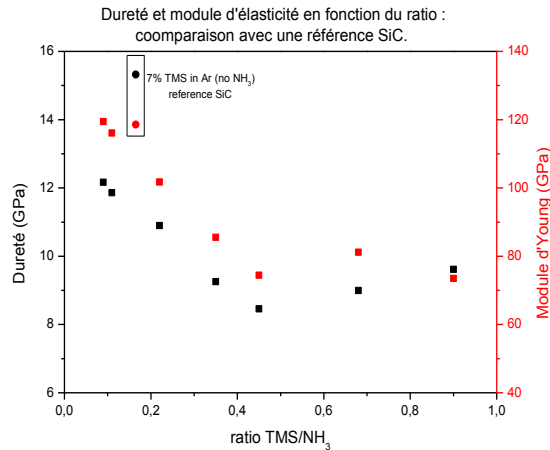


Figure 94 : Dureté et module d'Young des films minces de SiCN:H, en GPa.

La dureté des films est comprise entre 8 et 13 GPa et le module d'Young situé entre 70 et 120 GPa. Dans la littérature, ces valeurs sont comprises entre celles des SiN et celles des SiCN:H [10], [55]. En effet, le pourcentage de carbone dans les films reste, malgré l'augmentation du TMS, relativement faible. Les dépôts réalisés diffèrent de vrais a-SiC:H qui présentent des couples dureté/module d'Young respectivement de l'ordre de 15-30 GPa et 120-200 GPa [25]. Afin de faciliter la comparaison, une référence a-SiC:H a été insérée sur la **Figure 94** (Ar/TMS (7%), élaborée à 400 °C). L'augmentation du taux de carbone dans les films (par l'augmentation du TMS) n'entraîne pas d'augmentation importante de la dureté comme nous aurions pu nous y attendre. Ce n'est qu'à partir du ratio $r=0,45$ (soit 18 % de TMS dans le mélange gazeux) que la dureté augmente à nouveau.

Le module d'Young est lui aussi faible, au vu de l'insertion de carbone dans le film. Il diminue puis se stabilise à partir du ratio de gaz injectés $r=0,45$. Cette chute traduit une perte d'élasticité du matériau avec l'insertion de carbone dans les films. En effet, nos dépôts sont des carbonitrides (taux d'azote > 15 %at) et non des carbures de silicium amorphes hydrogénés pour lesquels l'absence d'azote permet une meilleure structuration du film (liaisons rigides Si-C et C-C majoritaires).

V- 5.2. Coefficient P/S^2 , coefficient de frottement et taux d'usure

Le coefficient P/S^2 donne une idée, avant test tribologique, de la tenue à l'écaillage sous frottement d'un couple dépôt/antagoniste (ici bille en acier 6 mm de diamètre). Ce coefficient est déterminé à partir de la charge maximum appliquée (1 mN) et de la pente du retour élastique du dépôt après chargement complet (chapitre II). L'étude des films de SiCN:H en fonction du ratio de gaz injectés r_{TMS/NH_3} (**Figure 95**) montre une augmentation du coefficient P/S^2 . Celui-ci augmente pour les faibles rapports TMS/NH₃ puis semble se stabiliser au-delà de $r=0,35$. Ce rapport est à rapprocher des tests précédents.

En revanche, les tests de frottement réalisés sous charge de 1 N vis-à-vis d'une bille en acier montrent (**Figure 95**) que le taux d'usure et le coefficient de frottement sont importants quel que soit le dépôt. Les dépôts de la famille "nitride" présentent un fort volume usé bien que leurs coefficients de frottement soit les plus faibles.

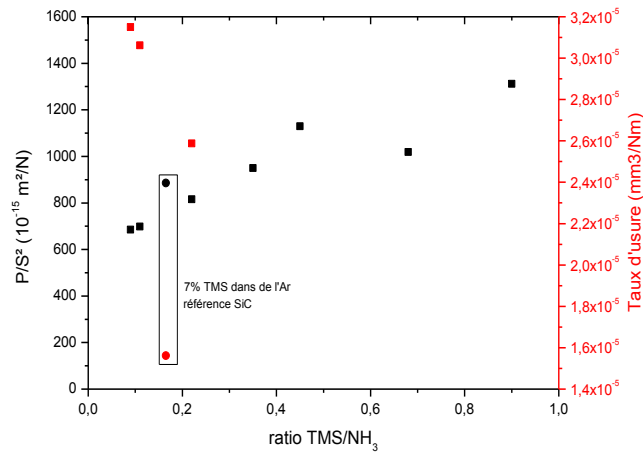


Figure 95 : Coefficient P/S^2 et taux d'usure des échantillons de SiCN:H à différents ratios.

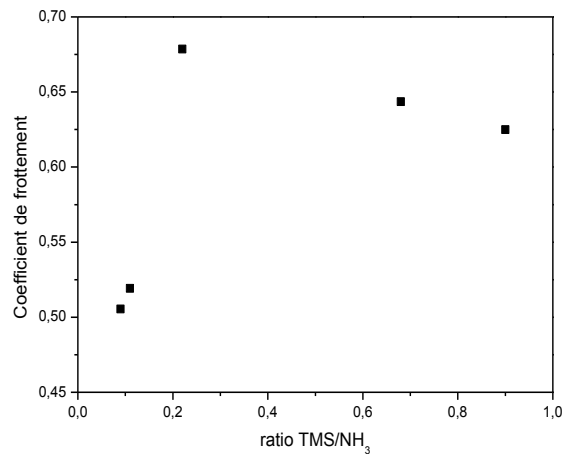


Figure 96 : Coefficient de frottement des couches minces de SiCN:H en fonction du mélange de gaz.

Les films a- SiCN:H réalisés en plasma micro-onde Ar/TMS/NH₃ semblent ne pas être intrinsèquement intéressants pour des applications tribologiques. En revanche, leur tenue sous charge statique peut leur conférer un intérêt dans des multicouches de type SiC:H/SiCN:H périodiques. En effet, alors que les couches a-SiC:H sont compétitives du fait de leur faible usure et coefficient de frottement, elles demeurent purement fragiles et donc peu résistantes aux fissurations sous charges qui se propagent très rapidement. Le fait que les carbonitrures intermédiaires ($0,35 \leq r_{TMS/NH_3} < 0,68$) semblent limiter leur propagation permet de les envisager comme solution dans des applications tribologiques.

V- 6. Conclusion

L'analyse physico-chimique des films révèle que les liaisons chimiques engendrées par les différents régimes réactionnels de la décharge, et mises en évidence par l'étude de la phase plasma, se retrouvent bien dans les films de SiCN:H. Ainsi, il nous est à nouveau possible de définir trois familles de dépôts, à savoir des films à caractère "nitrure", "carbonitrures" et "carbure".

Les faibles ratios de débits de gaz TMS/NH₃ conduisent bien à l'insertion de liaisons Si-N et N-H de manière prépondérante, mais également à plus faible taux, à des liaisons C-H et C-C (film dit

"nitrure"). À l'inverse, les forts ratios de gaz TMS/NH₃ engendrent un taux de liaisons Si-C, C-C et C-H majoritaire dans les films minces (dépôt dit "carbure"). Le rapport des débits de gaz précurseurs détermine donc la stœchiométrie des films de SiCN:H et donc leurs propriétés résultantes.

En terme de propriétés optiques, l'analyse par ellipsométrie spectroscopique révèle des indices de réfraction, à 630 nm, compris entre 1,75 et 1,8 pour les "nitrures" et compris entre 1,9 et 2 pour les "carbures". Ce faible indice est vraisemblablement dû à un fort taux d'hydrogène ou à la présence de porosité dans les films, et ce malgré leur stabilité dans le temps.

En ce qui concerne les propriétés électriques, les premiers résultats ont permis de valider et de comparer différentes techniques de mesure sur les couches minces de SiCN:H (C(V), EFM et RPE). Les permittivités diélectriques obtenues par mesures capacitives sont de 6 à 7,5 pour les échantillons à plus fort caractère nitrure, alors que les mesures effectuées sur le "carbure" donnent une plus forte permittivité de 11,3.

Les durées de vie des porteurs photogénérés mesurées (1-10 μs) sur nos films de SiCN:H montrent qu'ils n'ont aucun pouvoir passivant sur le silicium. Nous avons pu attribuer cette non-passivation non pas au nombre de défauts structuraux (spins non-appariés) dans le matériau déposé en couche mince, mais plutôt à leurs natures. Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont ainsi révélé la présence de groupements porteurs de spins non-appariés de type NH, SiH, SiSi et SiO dans le cas "nitrure" (r=0,09) et Si₃-CH dans le cas "carbure", alors que l'étude de l'échantillon de référence passivant (réalisé avec un plasma BF pulsé en mélange TMS/NH₃) montre que les spins non-appariés sont uniquement portés par des groupements NH.

Enfin, pour ce qui est des propriétés mécaniques, les films de SiCN:H présentés ici sont assez éloignés des caractéristiques des nitrures et carbures de silicium hydrogénés. Cependant, les "carbonitrures" à rapport de gaz intermédiaire (0,35 ≤ r_{TMS/NH₃} < 0,68) semblent limiter la propagation de fissures sous charge mécanique. Ce comportement leur permet d'être envisagés dans des applications tribologiques sous forme de multinanocouche.

La figure suivante résume les différentes propriétés des films minces SiCN:H élaborés dans ce travail.

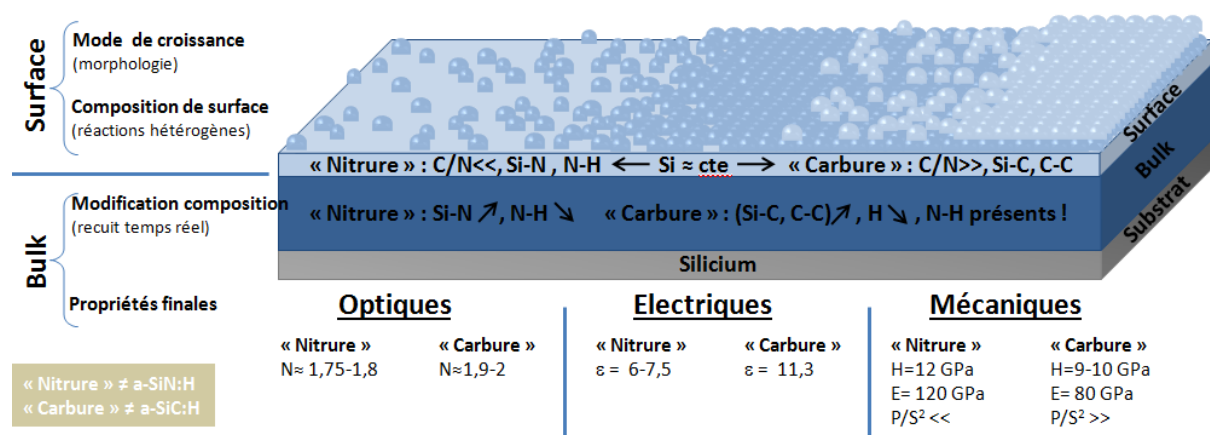


Figure 97 : Schéma récapitulatif des propriétés des films de SiCN:H élaborés par plasma PECVD micro-onde en mélange Ar/NH₃/TMS.

Chapitre VI

VI- Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Dans le cadre du projet ANR dont fait partie ce travail, j'ai pu réaliser un séjour à l'Institut des Matériaux Jean ROUXEL de Nantes (IMN) et ainsi avoir accès à la plateforme de dépôt et de caractérisation OPTIMIST (IMN/plasmas froids CNRS), plateforme mutualisée du réseau "plasma froids" de la Mission Interdisciplinaire du CNRS. Le but de ce séjour était de préparer de futures expérimentations permettant de caractériser par XPS in situ des échantillons réalisés par différents procédés plasma.

VI- 1. OPTIMIST : réacteur de dépôt/plateforme de caractérisation

OPTIMIST est une plateforme du CNRS mise en place à l'IMN. Cette plateforme a pour but de permettre la réalisation de dépôts de couches minces par différents procédés plasmas puis de les caractériser par XPS in situ.

VI- 1.1. Réacteur OPTIMIST

Le réacteur OPTIMIST est constitué d'une enceinte de 2,9 L et muni de plusieurs brides permettant l'adaptation de différentes sources plasmas (**Figure 98**). Dans le cadre du projet ANR HDPlasma-A-SINOCH, les sources utilisées pour faire une comparaison des carbonitrides obtenus par différentes méthodes plasmas sont : une source micro-onde dipolaire (ECR), un magnétron et, dans le cas de PROMES, une source micro-onde coaxiale. L'objectif étant une comparaison raisonnable entre les films minces réalisés et l'existant, à savoir ceux réalisés par chaque laboratoire du consortium.

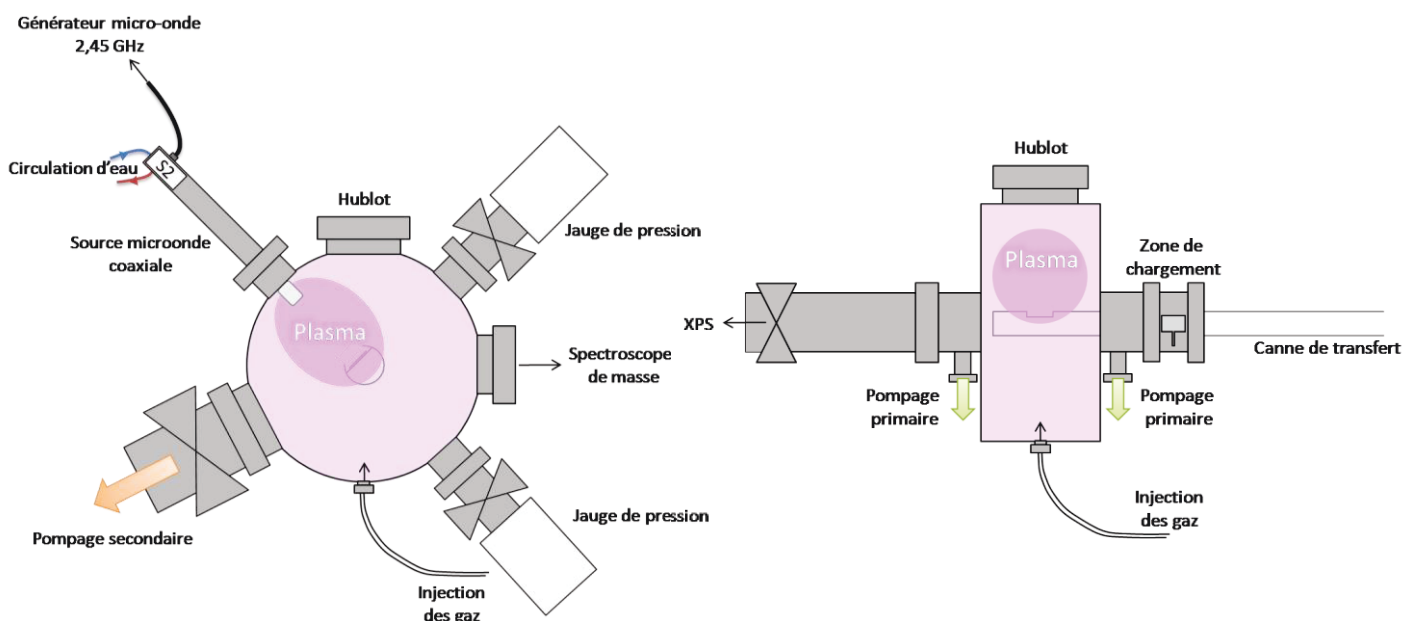


Figure 98 : Schéma de principe du réacteur de dépôt OPTIMIST.

Chapitre 6

Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Dans le réacteur, le vide primaire est obtenu à l'aide d'une pompe Leybold (Trivac NT16), le vide secondaire est quant à lui obtenu avec une pompe turbomoléculaire (Leybold, Turbovac 361C + un pompage primaire : Leybold Trivac D16BCS) adaptée aux gaz corrosifs (10^{-6} Torr). L'utilisation du sas de chargement permet d'insérer un échantillon dans le réacteur sans casser le vide secondaire. La pression régnant dans l'enceinte est visualisée à l'aide d'une jauge Pirani/Penning (Pfeiffer, capteur PKR 251, contrôleur TPG).

Une vanne de régulation (VAT, Control valve 642 avec un contrôleur PM5) est placée entre le réacteur et la pompe turbomoléculaire. Elle permet de réguler l'écoulement en pression. La jauge du contrôleur de pression est une Leybold avec un capteur Ceravac CTR91 et un contrôleur Center one.

VI- 1.2. Plateforme OPTIMIST

Le réacteur de dépôt est relié à un dispositif d'analyse XPS in situ par le biais de sas sous vide. Cependant, lors de mon séjour, l'XPS in situ n'était pas en fonctionnement. Les mesures ont donc été réalisées sur un XPS KRATOS situé dans une autre partie du laboratoire. Elles ont donc été effectuées ex-situ.

VI- 1. 3. Adaptation des sources plasmas et des débits de gaz aux conditions d'élaboration PROMES

Le réacteur ne permettant pas l'utilisation de quatre sources comme dans la configuration du réacteur MicroPol#2, nous n'en avons utilisé qu'une seule. La puissance appliquée à l'antenne micro-onde reste cependant inchangée à 250 W.

Dans le cas des expérimentations effectuées avec cette source micro-onde coaxiale, nous avons utilisé un générateur micro-onde monovoie à 2,45 GHz (SAIREM, max. 300 W).

Les amenées gaz sont les mêmes que pour le réacteur MicroPol#2. En effet, le panneau des gaz du réacteur a été démonté puis remonté sur OPTIMIST. Il est donc constitué du système de contrôle des gaz et de trois lignes de gaz avec pour débitmètres : NH_3 (166sccm), TMS (66sccm) et Ar (166sccm) correspondant au mélange gazeux de dépôt (voir Chapitre II).

VI- 1. 4. Canne de transfert

Le porte-échantillon est fixé sur une canne de transfert (IGT, SRTD-12 et contrôleur associé). Il peut être régulé en température entre -150 et $+1100$ °C et polarisé jusqu'à ± 300 V_{DC}. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple se situant à l'arrière du porte-échantillon. La taille des échantillons pouvant être fixés dessus est de 10×10 mm² pour un maximum de 1 mm d'épaisseur (**Figure 99**). L'échantillon est maintenu en place par deux vis.

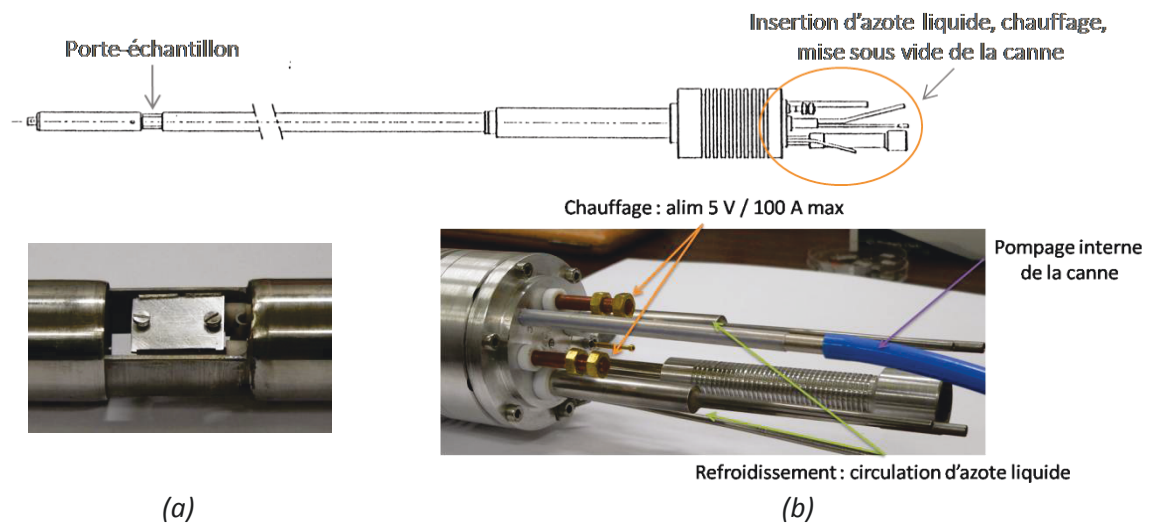


Figure 99 : Schéma de la canne de transfert. (a) Photo du porte-échantillon (b) Détail du système de chauffage, de refroidissement et de pompage de la canne.

VI- 1. 5. Dispositif de spectroscopie d'émission optique

Nous avons choisi de réaliser des mesures de spectroscopie d'émission optique afin de mieux connaître le procédé plasma et ainsi déterminer s'il est raisonnable de comparer les procédés et les dépôts des deux réacteurs. Pour ces mesures nous avons utilisé un spectroscope Oceanoptics (HR4000).

VI- 2. Comparaison des procédés de dépôts MicroPol#2 et OPTIMIST

VI-2.1. Mise en place des conditions expérimentales : densité de puissance micro-onde et temps de séjour des gaz

Afin d'espérer obtenir des échantillons comparables entre les échantillons OPTIMIST et ceux réalisés avec MicroPol#2, nous avons choisi de fixer le temps de séjour des espèces dans le réacteur. En effet, pour le réacteur du laboratoire PROMES, nous avons:

$$\tau_1 = \frac{p_1 V_1}{Q_1} \quad (54)$$

Les indices 1 et 2 représentent respectivement les réacteurs du laboratoire PROMES et de l'Institut des Matériaux Jean ROUXEL.

Avec : τ_1 le temps de séjour des espèces dans le réacteur (0,85 s) ; p_1 la pression dans le réacteur (150 mTorr, soit $2 \cdot 10^{-4}$ bar) ; V_1 le volume du réacteur ($7,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) et enfin Q_1 le débit de gaz entrant dans le réacteur (105 sccm, soit $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$).

Chapitre 6

Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Pour que le temps de séjour soit le même entre les deux réacteurs, le débit de gaz entrant dans le réacteur OPTIMIST doit donc être de :

$$Q_2 = \frac{p_{1=2}V_2}{\tau_{1=2}} \quad (55)$$

Avec : pression et temps de séjour constants entre les deux réacteurs et V_2 le volume du réacteur OPTIMIST ($2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$).

Q_2 doit donc être égal à $6,82 \cdot 10^{-7} \text{ Nm}^3/\text{s}$ soit à 40,9 sccm. Les ratios de gaz ont donc été recalculés afin que le débit total soit bien égal à Q_2 (**Tableau 14**).

TMS (sccm)	NH ₃ (sccm)	ratio TMS/NH ₃	consigne TMS	consigne NH ₃
1,92	21,38	0,09	2,9	12,9
2,31	20,99	0,11	3,5	12,6
4,20	19,10	0,22	6,4	11,5
6,04	17,26	0,35	9,2	10,4
7,23	16,07	0,45	11,0	9,7
9,43	13,87	0,68	14,3	8,4

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des nouveaux ratios de gaz pour le réacteur OPTIMIST avec toujours 43 % d'Ar sur le débit total, soit 17,6 sccm (consigne = 10,6)

Concernant la puissance micro-onde appliquée au plasma, celle-ci était de 1000 W pour le réacteur de dépôt MicroPol#2, soit 250 W par source (4 sources coaxiales). Le réacteur MicroPol#2 a un volume actif d'environ 7,4 l, ce qui donne une puissance de l'ordre de 135 W/l appliquée. Pour le cas du réacteur OPTIMIST de l'IMN (dans lequel une seule source plasma est insérable), nous avons choisi de maintenir la puissance maximale de 250 W pour un volume de réacteur de 2,9 l, donnant ainsi une puissance de 87 W/l. Ces deux valeurs sont différentes, mais suffisamment proches. En effet, l'expérience montre (a) que "loin" des sources (zone de diffusion du plasma), la densité d'électrons entretenue varie peu, quelle que soit la puissance, dès lors que tout le volume de réaction est "rempli" de plasma (b) que la zone plasma est homogène sur une large gamme de positions par rapport aux sources (chapitre III). Le choix d'appliquer 250 W sur la source micro-onde semble donc réaliste pour les expérimentations sur OPTIMIST et la comparaison entre les réacteurs mono-source (OPTIMIST) et 4 sources (MicroPol#2).

VI- 2.2. Comparaison OPTIMIST/MicroPol#2 par spectroscopie d'émission optique

Cette analyse a été réalisée sur la décharge Ar/NH₃/TMS en fonction du rapport de débits TMS/NH₃ donnés dans le tableau précédent afin de vérifier si les expérimentations réalisées sur OPTIMIST sont comparables à celles déjà réalisées sur le réacteur de dépôt du laboratoire PROMES.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la chimie du plasma ainsi qu'à certains de ses paramètres comme sa température électronique. La **Figure 100** représente l'évolution de la

température électronique en fonction du ratio pour le réacteur OPTIMIST et le réacteur MicroPol#2. Cette approximation est obtenue avec deux raies Ar, celle à 703 nm et celle à 706,7 nm, en utilisant la même méthode que précédemment (chapitre II).

Ces courbes étant issues d'une approximation, nous ne nous attacherons qu'à la tendance de celles-ci et non à leur intensité. Dans les deux cas nous avons une diminution de la température électronique avec l'augmentation du ratio de gaz TMS/NH₃.

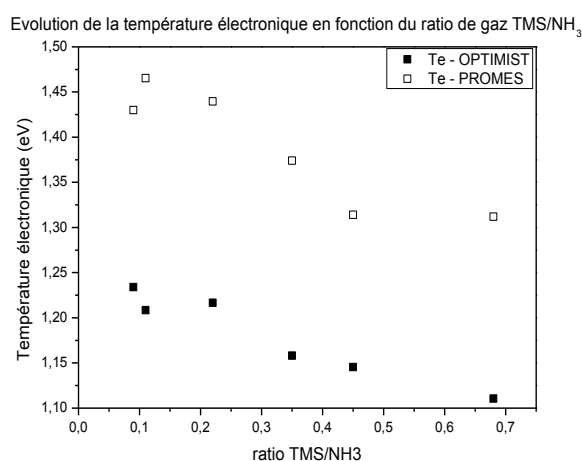


Figure 100 : Approximation de la température électronique du plasma d'Ar/NH₃/TMS.

L'étude des espèces H et H₂ révèle que, malgré l'augmentation du débit d'hydrogène rentrant dans le réacteur via l'injection de NH₃ et avec l'augmentation du TMS dans le mélange gazeux (courbe bleue), nous avons des taux d'hydrogène "quasi-stables" (**Figure 101**). Cela peut-être en partie expliqué par la diminution de la température électronique. Celle-ci étant plus faible, la molécule de TMS est moins dissociée bien que présente en abondance. Ce qui correspond bien au même mécanisme que dans le réacteur MicroPol#2. Il semble donc que NH₃ soit plus facile à dissocier pour produire de l'hydrogène que le TMS qui sans doute est plutôt dissocié pour produire des espèces en CH_x.

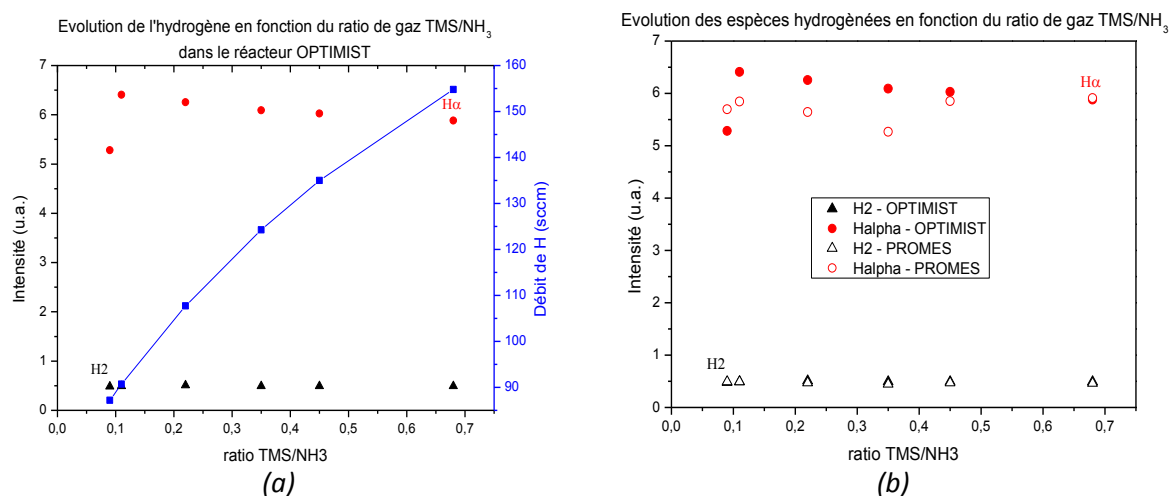


Figure 101 : (a) Évolution des liaisons hydrogénées dans le réacteur OPTIMIST (b) Comparaison des liaisons hydrogénées entre le réacteur OPTIMIST et le réacteur MicroPol#2.

Chapitre 6

Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Si nous nous intéressons aux densités relatives d'espèces azotées, celles-ci diminuent bien avec la diminution du NH_3 dans le mélange gazeux et les tendances sont très proches de celles mises en évidence dans le chapitre III avec les résultats de spectroscopie d'émission optique réalisée dans le réacteur de dépôt MicroPol#2 (**Figure 102**).

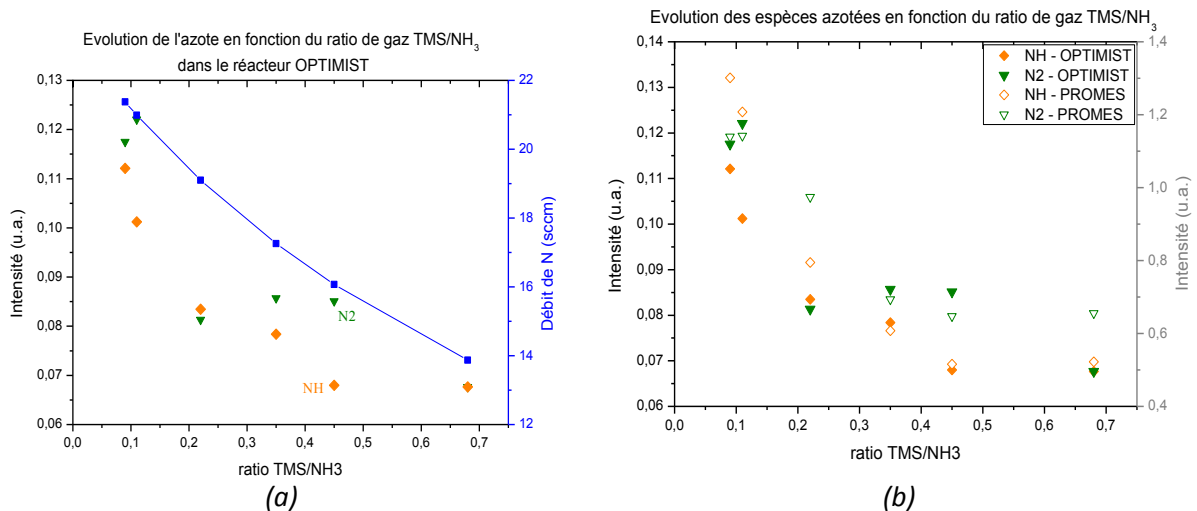


Figure 102 : (a) Évolution des liaisons azotées dans le réacteur OPTIMIST (b) Comparaison des liaisons azotées entre le réacteur OPTIMIST et le réacteur MicroPol#2.

En revanche, il semblerait que les porteurs de liaisons C-H (émission de CH) (comme dans le réacteur du laboratoire PROMES) varient peu avec l'augmentation du ratio de gaz TMS/NH₃ et donc avec l'insertion du TMS. Ce qui tendrait à prouver l'hypothèse d'une dissociation incomplète du précurseur TMS étayée par la diminution de la température électronique pour les forts ratios TMS/NH₃ si on compare ces mesures avec ce qu'apporte en N et C les différents précurseurs.

Pour les porteurs de liaisons C-N (émission de CN), nous retrouvons la même balance entre caractères plutôt "nitrure" ou plutôt "carbure" de la décharge que précédemment. Rappelons que l'espèce CN est une espèce volatile qui ne se retrouve pas dans les dépôts (XPS chapitre V).

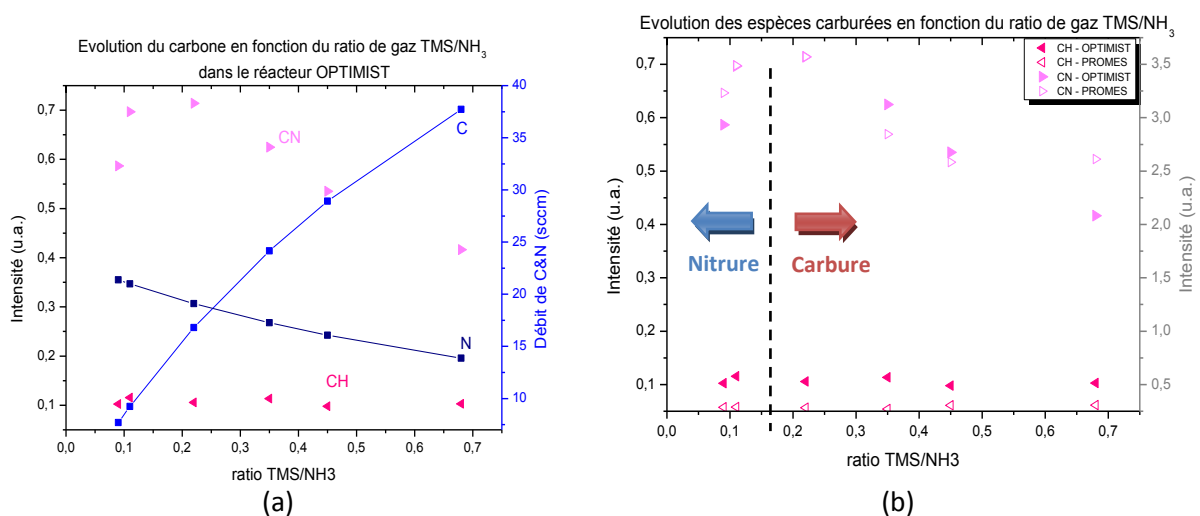


Figure 103 : (a) Évolution des liaisons carburées dans le réacteur OPTIMIST (b) Comparaison des liaisons carburées entre le réacteur OPTIMIST et le réacteur MicroPol#2.

Finalement, cette étude spectroscopique nous aura permis de mettre en avant les points communs entre les mécanismes de dissociation et de recombinaison ayant lieu dans les plasmas des deux réacteurs, de dépôt MicroPol#2, et d'analyse OPTIMIST. Au vu de ces similitudes, nous pouvons donc envisager la réalisation puis la comparaison d'échantillons entre les réacteurs OPTIMIST et MicroPol#2.

VI- 3. Dépôts réalisés sur la plateforme OPTIMIST et analyses

VI- 2.1. Protocole de dépôt et transfert vers l'XPS

À la vue des résultats de spectroscopie, nous avons donc réalisé une campagne de dépôts à différents ratios TMS/NH₃ et ce malgré l'indisponibilité de l'XPS in situ.

Le protocole de dépôt diffère quelque peu de celui utilisé précédemment sur MicroPol#2. Le wafer de silicium est découpé à la taille souhaitée (10x10 mm²) puis est placé sur le porte-échantillon dans la zone de chargement. La canne de transfert permet ensuite d'insérer le porte-échantillon dans le réacteur en laissant le vide secondaire.

Le porte-échantillon est chauffé à 400 °C en quelques minutes (\approx 2 min). Afin d'insérer les gaz dans l'enceinte, il est nécessaire de réguler la pression dans le réacteur. Cette régulation s'effectue au niveau de la vanne de la pompe turbomoléculaire. Cependant, dans cette configuration, la régulation en pression n'étant pas assez fine, nous avons opté pour une régulation en fonction de la position de la vanne. Tout d'abord, nous régulons avec la vanne ouverte en position 90, ce qui correspond approximativement à une pression de 800 mTorr. Une fois le mélange gazeux Ar/NH₃ inséré, nous allumons le plasma avec une puissance de 250 W. Lorsque ce plasma est stable, nous insérons le TMS dans le mélange gazeux, puis nous basculons immédiatement la position de la vanne en position 95 soit à environ 150 mTorr ce qui correspond à la pression de dépôt. Ces opérations doivent s'effectuer rapidement, car contrairement au réacteur de dépôt MicroPol#2, OPTIMIST n'est pas équipé d'un cache au niveau du porte-échantillon (shutter amovible dans MicroPol#2).

Une fois le dépôt réalisé, la puissance fournie par le générateur ainsi que le chauffage sont coupés simultanément.

Enfin les échantillons sortis du réacteur, ceux-ci sont conditionnés afin de limiter la contamination lors du transport jusqu'à l'XPS ex-situ. Pour cela, ils sont placés dans une boîte remplie d'azote puis mis sous vide dans une pochette plastique.

VI- 2.2. Analyses par ellipsométrie spectroscopique

Les dépôts réalisés l'ont été à partir d'un même wafer préalablement découpé. Nous avons choisi de réaliser une première étude avec trois ratios TMS/NH₃ ($r=0,09$; $r=0,35$ et $r=0,68$ voir **Tableau 14**) et pour trois épaisseurs différentes (épaisseurs recherchées : 25 nm, 50 nm et 75 nm) donc 3 temps de dépôts différents.

Chapitre 6

Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Ne connaissant pas les vitesses de dépôt, nous avons donc utilisé les mêmes temps de dépôt que pour les dépôts réalisés à PROMES. Puis nous avons mesuré l'ensemble des échantillons à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique obtenant ainsi l'épaisseur, l'indice de réfraction ainsi que le gap des échantillons. Nous avons donc pu comparer les vitesses de dépôt des deux réacteurs pour les mêmes ratios de gaz TMS/NH₃ (**Figure 104**). L'épaisseur des dépôts obtenue en fonction du temps semble cohérente avec celle obtenue avec MicroPol#2. Malgré le changement de réacteur, ainsi que de nombreux paramètres comme la puissance totale fournie au système, le changement du débit total et les nombreuses approximations faites (volume des réacteurs...), nous pouvons espérer une bonne reproductibilité des résultats.

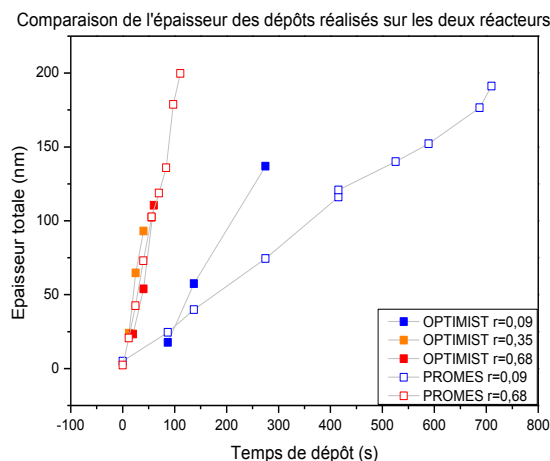


Figure 104 : Comparaison des vitesses de dépôt entre les deux réacteurs de dépôt.

Nous nous sommes donc intéressés aux indices de réfraction des couches déposées (**Figure 105**). Les résultats obtenus sont comparables à ceux du réacteur de PROMES, à savoir une gamme d'indices comprise entre 1,7 et 2. L'indice de réfraction augmente avec l'insertion de précurseur TMS dans le mélange gazeux, et semble constant pour les forts ratios quelle que soit l'épaisseur des films. Cependant, pour les plus faibles ratios TMS/NH₃, l'indice augmente avec cette même épaisseur. Contrairement aux indices obtenus dans le chapitre IV, ici les indices de réfraction se rapprochent des valeurs attendues. En effet, pour ces expérimentations, un ellipsomètre spectroscopique de plus large gamme de longueurs d'onde (200 - 2000 nm, UVISEL) a été utilisé, rendant ainsi possible la mesure des faibles épaisseurs. Le faible indice de réfraction sur les premiers instants de la croissance des "nitrures" pourrait être dû à une structure plus poreuse des faibles épaisseurs favorisant l'oxydation des dépôts. L'augmentation de l'indice correspondrait donc à une densification du matériau diminuant l'oxydation.

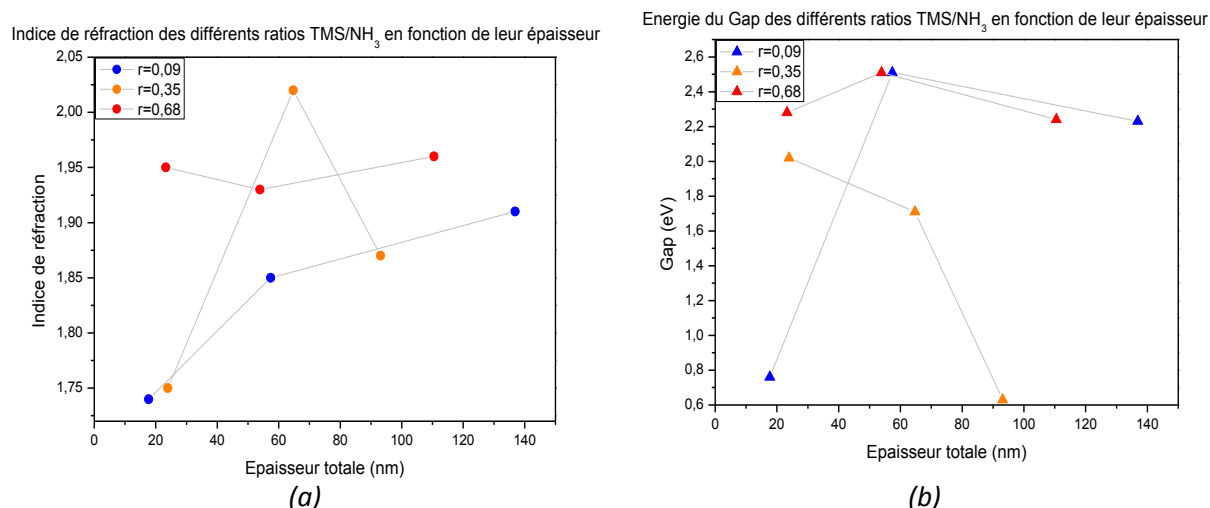


Figure 105 : (a) Indice de réfraction en fonction de l'épaisseur des couches minces (b) Gap en fonction de l'épaisseur des films.

Ces premiers résultats tendent à confirmer que les procédés et les dépôts des deux réacteurs sont bien reproductibles et comparables, permettant donc dans le futur une étude plus approfondie des premières étapes de croissance grâce à l'XPS in situ.

VI- 2.3. Analyses XPS

Pour cette étude XPS, nous avons utilisé un dispositif XPS KRATOS Analytical. Nous nous sommes focalisés sur les niveaux de cœur Si 2p, C 1s, N 1s et O 1s ; ces différents pics ont ensuite été déconvolués (**Figure 106**) selon les pics détaillés dans le tableau 2.

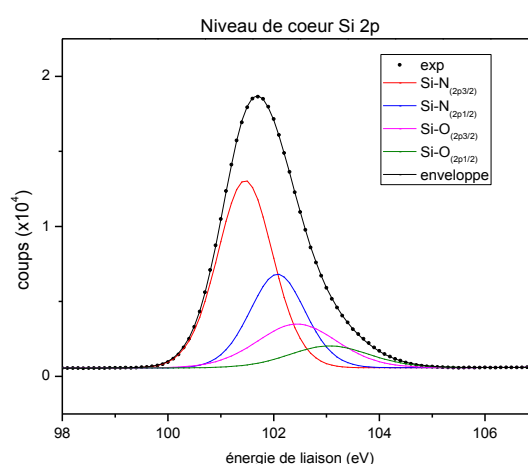


Figure 106 : Exemple de déconvolution du niveau de cœur Si 2p sur un échantillon r=0,09 à 50 nm.

Chapitre 6

Étude spécifique de croissance de couches sur la plateforme OPTIMIST

Niveaux de cœur	Pics déconvolués	Positions des pics	Présence des pics	
			Nitrures	Carbure
Si 2p	Si-N _(2p3/2)	[101,09-101,53]	Oui	
	Si-N _(2p1/2)	[101,70-101,14]	Oui	
	Si-O _(2p3/2)	[101,79-102,64]	Oui	Non
	Si-O _(2p1/2)	[102,40-103,25]	Oui	Non
	Si-C _(2p3/2)	[100,77-100,80]	Non	Oui
	Si-C _(2p1/2)	[101,38-101,41]	Non	Oui
C 1s	C-C/C-H	[284,78-284,82]	Oui	
	C-Si	[283,49-283,59]	Oui	
	C-O/C-N	[286,45-287,22]	Oui	Non
	O-C=O	[288,57-289,40]	Oui	Non
N 1s	N-Si	[397,48-397,66]	Oui	
	N-C	[398,58-399,38]	Oui	
O 1s	O-C/N	[532,20-532,35]	Oui	Oui
	O-Si	[533,22-533,40]	Non	Oui

Tableau 15 : Ensemble des pics considérés pour la déconvolution des spectres XPS.

De manière générale, on remarque un décalage des pics vers la gauche avec l'apparition du caractère plus carburé des dépôts lorsque le taux de TMS injecté est élevé. Ce décalage est surtout marqué aux niveaux Si 2p et C 1s avec parfois plus d'un eV de différence. Pour le niveau de cœur Si 2p ce décalage est en partie dû à la disparition de liaisons oxygénées comme nous pouvons le voir sur le graphique suivant (**Figure 107**) :

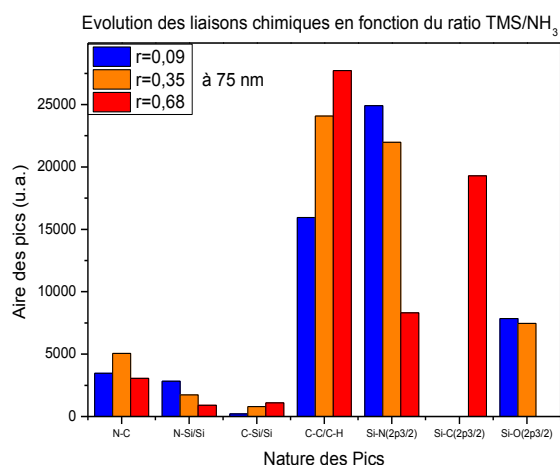


Figure 107 : Évolution des liaisons chimiques des échantillons réalisés dans OPTIMIST en fonction du ratio TMS/NH₃.

Ces résultats correspondent à ceux obtenus avec le réacteur de PROMES (**Figure 108**). En effet, quel que soit le réacteur, le taux de silicium dans le matériau ne semble pas varier fortement en fonction du ratio. De plus comme nous nous y attendions, nous observons une diminution de l'azote dans les films avec l'augmentation du taux de précurseur (TMS). Celle-ci est compensée par l'augmentation du carbone. Pour ce qui est de l'oxygène, comme pour les précédents échantillons, les nitrures sont plus sujets à l'oxydation. Il est nécessaire de réaliser une nouvelle étude afin de déterminer s'il s'agit d'oxygène déposé lors de la croissance ou d'une oxydation lors de la remise à l'air de l'échantillon

due à une structure poreuse. C'est pourquoi de nouvelles expérimentations doivent avoir lieu à l'IMN avec l'XPS in situ qui devrait être rapidement opérationnel.

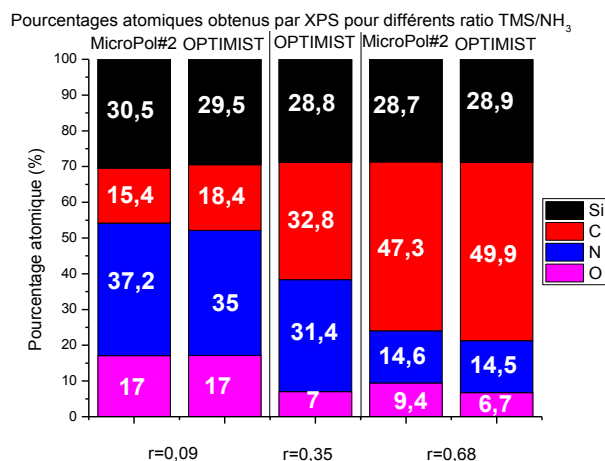


Figure 108 : Comparaison des compositions atomiques des échantillons réalisés dans OPTIMIST et MicroPol#2.

VI- 4. Conclusion

Nous avons pu voir dans les chapitres précédents qu'il était difficile de caractériser un matériau sur ses premiers instants de croissance. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux nombreuses possibilités qu'offre un système de caractérisation comme la plateforme OPTIMIST. Mon séjour à l'Institut des Matériaux Jean ROUXEL de Nantes avait donc pour but la mise en place de mon procédé de dépôt sur le réacteur OPTIMIST afin de préparer de futures expérimentations et ainsi mieux caractériser les premières étapes de croissance de mes échantillons.

Les premiers résultats prouvent qu'il est possible de réaliser le même matériau que celui étudié au cours de ma thèse à PROMES dans le réacteur de l'IMN. En effet, nous retrouvons des mécanismes plasma très similaires, les mêmes gammes d'indices de réfraction [1,7-2] et des vitesses de dépôt du même ordre de grandeur.

Mais c'est l'étude XPS qui nous prouve bien qu'il s'agit du même matériau avec une composition atomique très proche, la différence entre les deux réacteurs de dépôt étant inférieure à 3 %.

De nouvelles études vont donc être réalisées sur les premiers instants de la croissance de ces films appartenant à la grande famille des SiNOC:H et ce pour l'ensemble des laboratoires de l'ANR HDPlasma-A-SiNOCH.

Conclusion générale

Conclusion générale

La famille des matériaux SiNOC:H élaborés par CVD regroupe une très large gamme de matériaux allant du nitrure ou oxyde de silicium ($a\text{-SiN:H}$, $a\text{-SiO:H}$) au carbure de silicium ($a\text{-SiC:H}$) en passant par les carbonitrides de silicium ($a\text{-SiCN:H}$). Ces derniers sont intéressants de par leur "flexibilité stœchiométrique" qui leur confère une large gamme d'applications possibles comme le domaine du photovoltaïque, de la microélectronique ou encore de la mécanique.

L'élaboration de matériaux carbonitrides, famille SiCN:H, en couches minces se fait le plus souvent, pour l'apport de silicium, avec un mélange gazeux à base de silane, gaz précurseur pyrophorique. Son utilisation induit nécessairement de forts coûts de sécurité. Une voie alternative consiste à utiliser un précurseur organosilicié en remplacement (TMS, TEOS, HMDSO), voire des précurseurs plus complexes comme HMDSN ou TMCTS. Ces précurseurs organosiliciés peuvent être stockés sans aucun surcoût de par leur moindre dangerosité. D'autre part, l'utilisation de plasmas basse ou radiofréquence (35-50 kHz et 13,56 MHz), qui bien que souples d'emploi et très largement utilisés dans l'industrie, conduit à de faibles vitesses de dépôt du fait des faibles concentrations électroniques qu'ils génèrent. Dès lors l'utilisation de techniques de dépôt plus efficaces telle que la PECVD excitée par micro-ondes permet un abaissement des coûts de production.

C'est dans ce contexte que se situent mes travaux, travaux faisant suite à une thèse vouée essentiellement à la description physico-chimique de films de carboniture de silicium hydrogéné ($a\text{-SiCN:H}$) déposés par PECVD micro-onde en mélange gazeux d'Ar/NH₃/TMS[3]. Mon but était donc d'approfondir l'étude des interactions plasma/surface, l'étude de la croissance de couches minces de carboniture de silicium, notamment l'étude de l'interface film/substrat et les répercussions sur les propriétés (optiques, électriques et mécaniques) des films obtenus. Les objectifs de cette thèse étaient donc multiples :

- D'une part, étudier la décomposition du précurseur organosilicié choisi (Tétraméthylsilane) dans un mélange gazeux d'Ar/NH₃/TMS dissocié à l'aide d'un plasma haute densité à excitation micro-onde. D'identifier les différents régimes réactionnels de fonctionnement de cette décharge en fonction du taux de précurseurs TMS et NH₃ injectés. Et enfin, d'identifier certains des porteurs de liaisons en direction de la surface en croissance.

- D'autre part, d'étudier les propriétés élémentaires des couches minces ainsi obtenues, qu'il s'agisse de leur physico-chimie, ou de leurs propriétés optiques, électriques et mécaniques. Le but étant de corréler l'analyse du plasma et la composition des films obtenus aux différents régimes de fonctionnement de la décharge.

- Enfin, l'un des objectifs principaux de cette thèse était l'étude des modes de croissance de ces films. En effet, les premières étapes de croissance peuvent conditionner les défauts d'interface entre le substrat et le film, ce qui naturellement implique une répercussion sur les propriétés finales recherchées. J'ai donc tenté, au travers du couplage de nombreuses méthodes d'analyses, d'aborder l'étude de la croissance à la fois du point de vue chimique, mais aussi morphologique.

Mes travaux s'insèrent dans le projet ANR blanc HD-Plasm-A-SiNOC:H réunissant le laboratoire "PROcédés, Matériaux et Énergie Solaire" de Perpignan/Odeillo, "l'Institut des Matériaux Jean

Conclusion Générale

Rouxel" de Nantes, "l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand" et "l'Institut Jean Lamour" de Nancy, ce qui m'a permis de réaliser plusieurs séjours dans ces laboratoires partenaires.

L'ensemble des résultats que j'ai obtenus sont regroupés sur la figure suivante :

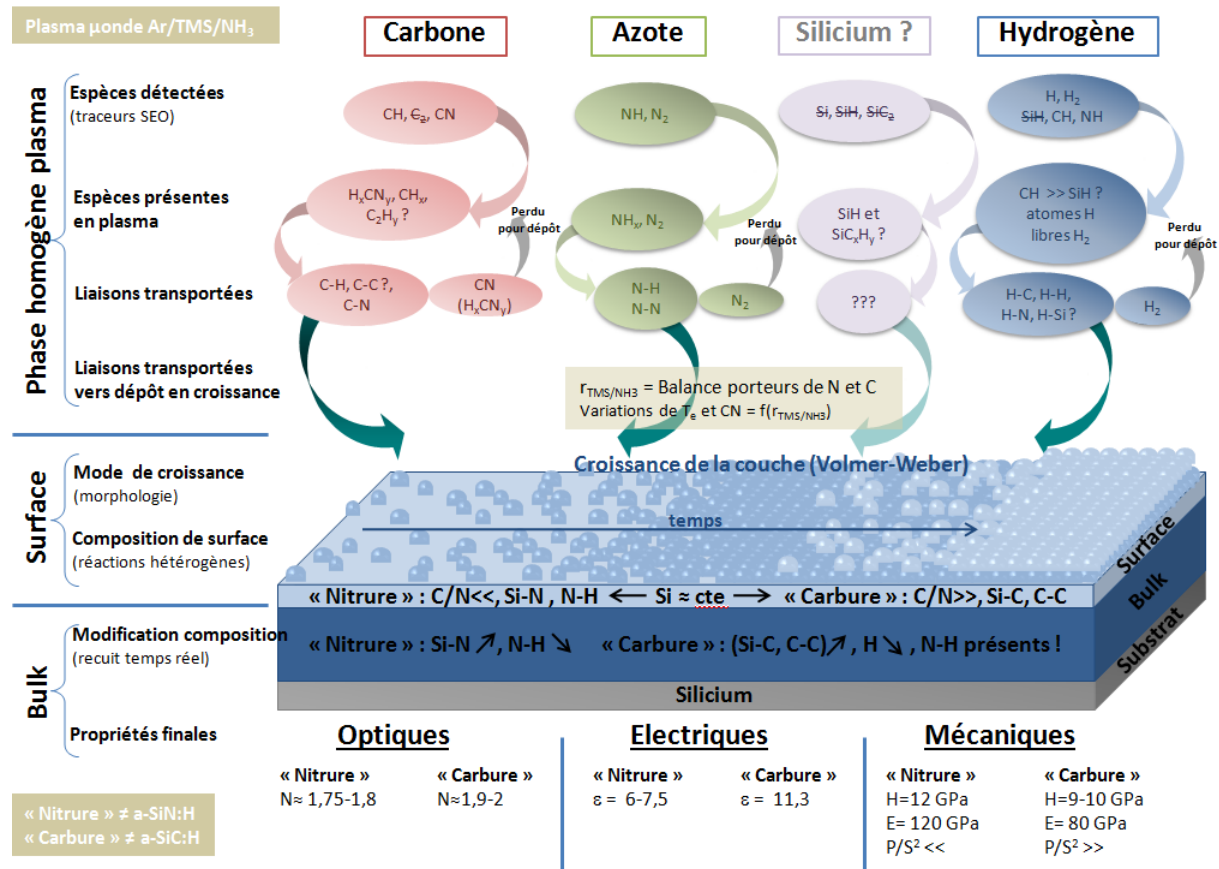


Figure 109 : Schéma récapitulatif des études menées au cours de ces travaux de thèse.

Les études menées ont été consacrées à l'analyse de toute la chaîne d'élaboration, de l'analyse de la phase plasma homogène, à son interaction avec la surface en croissance, à l'analyse physico-chimique des films dans leur bulk et à leur caractérisation en termes de propriétés optiques, électriques et mécaniques.

L'analyse de la phase homogène du plasma, effectuée par spectroscopie d'émission optique, vise à identifier les traceurs optiques représentatifs des porteurs d'éléments et de liaisons en direction de la couche en croissance. Nous avons montré (chapitre III et VI) que le TMS est majoritairement dissocié pour produire des espèces de type CH_x porteuses des liaisons C-H vers la surface. Les liaisons C-H du TMS de départ semblent assez peu fragmentées, car les concentrations relatives d'hydrogène produit (H et H_2) ne suivent pas directement l'augmentation du TMS dans le mélange TMS/ NH_3 . Le porteur H_2 conduit à une perte d'hydrogène pour le dépôt. Nous n'avons malheureusement pas pu suivre l'émission de C_2 du fait du faible signal émis, ce qui est un réel manque dans cette étude. En effet, C_2 est représentatif des espèces secondaires issues de la recombinaison des CH_x , et nous aurait renseigné quant aux réactions de recombinaison des espèces carbonées. Concernant les espèces observées contenant de l'azote (NH et N_2), elles sont représentatives des porteurs de liaisons N-H et N-N vers la surface. Seules les liaisons N-H sont retrouvées dans les films. Bien qu'observé dans la

phase plasma, N_2 , issu en partie de la recombinaison des espèces NH_x , constitue une perte pour le dépôt. De plus, lors des analyses spectroscopiques réalisées en fonction du rapport des pressions partielles de précurseur TMS/ NH_3 , nous avons montré que l'espèce émissive CN et la température électronique T_e du plasma présentent un maximum pour des ratios TMS/ NH_3 situés autour de 0,35. Ce maximum est représentatif de la balance entre production d'espèces azotées et carbonées. L'évolution de ces traceurs a ainsi permis d'identifier les régimes réactionnels de fonctionnement de la décharge micro-onde. Ainsi à faible taux TMS/ NH_3 la décharge peut produire des matériaux de type "nitrure" (le rapport C/N est faible) alors que les ratios plus élevés produisent des matériaux de type "carbure" présentant un rapport C/N bien supérieur. Finalement, la formation d'espèces "volatiles" (perdues pour le dépôt) contenant les liaisons C-N dans la décharge ne permet pas leur insertion dans le film.

En ce qui concerne la physico-chimie et la morphologie de la surface des films, des corrélations entre la présence de ces porteurs de liaisons et la composition de l'extrême surface (≈ 10 nm) des couches minces ont été effectuées en fonction du temps de dépôt via une analyse XPS. Cette analyse est représentative des réactions hétérogènes avec la surface en construction. Elle montre que les faibles rapports TMS/ NH_3 conduisent bien en extrême surface à l'insertion de liaisons Si-N et N-H de façon majoritaire, mais également, dans une moindre mesure, de liaisons C-H et C-C (≈ 15 %at de carbone à $r_{TMS/NH_3}=0,09$). À l'inverse, les liaisons Si-C, C-C et C-H sont majoritaires lorsque le rapport de gaz injecté est élevé. Les films dits "carbure" contiennent néanmoins de l'azote lié.

L'étude AFM approfondie que nous avons menée en surface (et sur tranches) pour les deux familles extrêmes "nitrure" et "carbure", en fonction du temps de dépôt, montre que les films croissent selon deux modes alternés : apparition de grain et croissance de grain, puis coalescence de ces grains pour constituer la couche continue. Cette croissance semble satisfaire les critères du modèle de Volmer-Weber.

Lors de cette croissance en fonction du temps, le volume du film (bulk) subit un recuit du fait du chauffage de l'échantillon lors de l'élaboration. Ceci induit une modification des couches superficielles du matériau au fur et à mesure qu'elles sont "enterrées" durant la croissance. L'analyse croisée en XPS (extrême surface) et FTIR en transmission (bulk) montre qu'au cours de la croissance, le film se structure (crosslinking), entraînant en particulier l'augmentation du taux de liaisons Si-N dans les films de type "nitrure" et Si-C, C-C pour les films à caractère "carbure", en partie par diminution du taux d'hydrogène dans le matériau. Sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche mince, la contribution en épaisseur de l'extrême surface (de composition issue directement des réactions hétérogènes avec les espèces produites en plasma) diminue par rapport à l'épaisseur du bulk qui constitue au final l'essentiel du film. Les couches sont "stabilisées" en composition au-dessus de 50 nm pour les nitrures et de 100 nm pour les carbures.

En ce qui concerne les propriétés résultantes, les indices de réfraction mesurés par ellipsométrie spectroscopique se situent dans le domaine [1,75-1,8] pour les films à plus fort caractère nitrure et [1,9-2] pour les films à plus fort caractère carbure. Ces indices semblent faibles, ce qui traduit vraisemblablement de forts taux d'hydrogène ou la présence de porosité bien que les films soient stables dans le temps.

Conclusion Générale

Du point de vue des caractéristiques électriques, les premiers résultats ont avant tout permis de valider et débiter la comparaison de plusieurs techniques de mesure sur la famille de matériaux développée dans le cadre du projet HD-Plasm-A-SiNOC:H : mesures capacitives sur structures MIM et MIS et mesures EFM. Les films à caractère "nitrure" présentent les plus faibles valeurs de permittivité ($\epsilon \approx 6-7,5$). Les "carbures" quant à eux ont une permittivité diélectrique élevée ($\epsilon=11,3$).

En ce qui concerne les applications photovoltaïques, les durées de vie des porteurs photogénérés mesurées, inférieures à 10 μ s, montrent que nos films ne passivent pas le silicium. Nous avons pu attribuer cette non-passivation à la nature des défauts structuraux (spins non-appariés) présents dans le matériau déposé en couche mince. Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont ainsi révélé la présence de groupements porteurs de spins non-appariés de type NH, SiH, SiSi et SiO dans le cas "nitrure" ($r=0,09$) et Si₃-CH dans le cas "carbure". L'étude d'un échantillon de référence passivant (réalisé avec un plasma BF pulsé en mélange TMS/NH₃) révèle quant à lui la présence de spins non-appariés uniquement portés par des groupements NH.

Du point de vue mécanique, les duretés et les modules d'élasticité (respectivement [9-12] GPa et [80-120] GPa) sont assez éloignés des carbures de silicium hydrogénés classiquement utilisés dans des applications tribologiques. Néanmoins, les "carbonitrides" à rapport de gaz intermédiaire ($0,35 \leq r_{\text{TMS}/\text{NH}_3} < 0,68$) semblent limiter la propagation de fissures sous charge mécanique. Ce comportement leur permet d'être envisagés dans des applications tribologiques sous forme de multianocouches.

Perspectives

Suite à ces travaux, des études complémentaires sont à envisager, notamment en termes d'analyse par spectroscopie optique du plasma. En effet, des espèces fortement représentatives de la décomposition de la molécule TMS dans le plasma Ar/NH₃/TMS, comme C₂, Si⁺ ou encore SiH, n'ont pu être observées. De même, la configuration du réacteur a limité l'analyse de la phase plasma très proche de la surface en croissance. Il serait dès lors intéressant de procéder à de nouvelles analyses avec un spectromètre d'émission optique plus résolu et dans une configuration nous permettant l'analyse du plasma sur tout son volume.

L'utilisation d'un plasma micro-onde pulsé permettrait d'abaisser les vitesses de dépôt (déjà élevées en plasma micro-onde) afin de permettre le dépôt de films plus structurés, de mieux maîtriser les premières étapes de croissance et sans doute de changer la chimie dans la phase homogène (dissociation/recombinaisons).

En ce qui concerne l'analyse de la structure en grains des matériaux déposés, nous avons pu réaliser une étude AFM des films, ce qui nous a permis de pallier les manques de la microscopie électronique à balayage. Toutefois, les très fortes vitesses de dépôt obtenues, en particulier pour les matériaux carbures, conduisent à une morphologie de croissance encore mal définie. Il serait donc intéressant de compléter cette étude avec une analyse par microscopie électronique à transmission (MET).

Enfin, nous ne nous sommes intéressés qu'à certains domaines d'applications des couches minces élaborées, à savoir le photovoltaïque et la mécanique. Du fait de leur très large gamme de

propriétés, nos couches minces de SiCN:H réalisées par PECVD micro-onde en mélange gazeux Ar/NH₃/TMS peuvent être envisagées dans différentes applications :

- Thermique solaire [117] pour la réalisation de revêtements sélectifs.
- Tribologiques, par l'utilisation de multinanocouches de SiC:H avec de fortes duretés et SiCN:H présentant de forts coefficients P/S^2 permettant la limitation des fissures dans la structure composite.
- En tant que matrice dans la réalisation de nanocomposites :
 - SiN/semi-conducteur pour des couches antireflet autonettoyantes (miroir CSP, PV),
 - SiC:H/métal pour des applications tribologiques sous fortes charges et hautes températures,
 - SiCN:H/métal pour le solaire thermique sélectif à haute température, et pour la réalisation de membranes type tamis moléculaire pour leur sélectivité de vecteurs gazeux énergétiques tels que H₂, pour application aux piles à combustible.

Annexe

Annexe 1 : Détermination du mode de croissance par mesure d'angle de contact.

Les énergies de surface, d'interface et d'adhésion régissent le mode de croissance de la couche. Ces différentes énergies sont définies selon la formule de Dupré [29], [118] :

Considérons B la phase gazeuse se condensant sur le corps A.

$$\beta = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

(56)

Avec β l'énergie d'adhésion de B sur A, γ_A et γ_B les énergies de surface de A et B et enfin γ_{AB} l'énergie d'interface entre A et B.

En considérant la différence d'énergie entre B sous forme gazeuse et B condensé sur la surface A, il est possible de retrouver les relations de Wulff généralisées. Ces relations sont un mode de prédiction du mode de croissance. En effet, selon la valeur de l'énergie d'adhésion (β), nous avons :

- $\beta = 0$ → La surface A est inerte pour B, la nucléation a lieu en phase gazeuse.
- $\beta > 0$ → La surface A est réactive sur B, la nucléation a lieu à la surface.
- $\beta < 2\gamma_B$ → La croissance se fait en 3 dimensions.
- $\beta \geq 2\gamma_B$ → La croissance se fait en 2 dimensions.

Le plus souvent, si l'on souhaite prédéterminer le mode de croissance, on utilise cette loi selon la forme initialement décrite par Bauer (avec Φ le critère de Bauer). Ce nouveau critère s'exprime de la manière suivante [119] :

$$\Phi = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B$$

(57)

Dans le cas où :

- $\Phi < 0$ → Croissance de type Franck - Van der Merwe.
- $\Phi > 0$ → Croissance de type Volmer - Weber.

Expérimentalement, la détermination des énergies de surface ou interfaciale indispensable à la résolution de l'équation de Bauer est complexe. Il est possible de les obtenir en résolvant l'équation de Young (58) et à l'aide d'une mesure d'angle de contact (**Figure 110**). Pour cela, une goutte d'un liquide connu est déposée à la surface de l'échantillon, puis une photo du profil de l'ensemble goutte/échantillon est prise. À partir de cette image, on détermine l'angle de contact (θ) entre les deux corps [120].

$$\gamma_B = \gamma_{AB} + \gamma_A \cos\theta$$

(58)

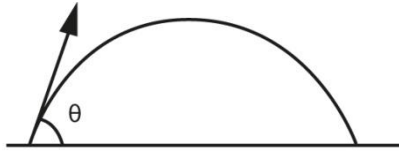


Figure 110 : Angle de contact entre une goutte d'un fluide en équilibre sur un solide.

Cette expérimentation pourra être mise en œuvre ultérieurement.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, R. Hugon, M. Belmahi, and J. Bougdira, "Structural and optical properties of a-SiCN thin film synthesised in a microwave plasma at constant temperature and different flow of CH₄ added to HMDSN/N₂/Ar mixture", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S214–S217, Jul. 2011.
- [2] P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. Vlcek, and L. Martinu, "Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD", *Thin Solid Films*, vol. 448, pp. 201–207, 2004.
- [3] I. Bousquet, "PACVD Haute Densité d'Organosiliciés pour la Réalisation de Couches Minces SiCN:H Antireflet et de Passivation de Cellules PV Silicium Cristallin", Université de Perpignan Via Domitia, 2014.
- [4] J. a. Silva, S. Quoizola, E. Hernandez, L. Thomas, and F. Massines, "Silicon carbon nitride films as passivation and antireflective coatings for silicon solar cells", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 157–163, Mar. 2014.
- [5] www.Acys.com/fr/plasma-technology.html, consulté le 19/05/2016.
- [6] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 33, (1929) 954-989.
- [7] M. Moisan and J. Pelletier, "Plasmas collisionnels - Physique des décharges RF et micro-onde", *Grenoble S.*, 2014.
- [8] A-M. Pointu, J. Perrin, and J. Jolly, "Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 1998.
- [9] A. Soum-Glaude, "Analyses expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Université de Perpignan Via Domitia, 2006.
- [10] Simon Bulou, "Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/hexaméthylsilazane", Université Henri Poincaré Nancy I, 2011.
- [11] H. Hoche, D. Allebrandt, M. Bruns, R. Riedel, and C. Fasel, "Relationship of chemical and structural properties with the tribological behavior of sputtered SiCN films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5567–5571, 2008.
- [12] H. Y. Lin, Y. C. Chen, C. Y. Lin, Y. P. Tong, L. G. Hwa, K. H. Chen, and L. C. Chen, "Field emission of nanostructured amorphous SiCN films deposited by reactive magnetron sputtering of SiC in CH₄/N₂ atmosphere," *Thin Solid Films*, vol. 416, pp. 85–91, 2002.
- [13] Jean-François Lelièvre, "Elaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.

- [14] A. Gaufrès, "Élaboration de carbure de silicium amorphe hydrogéné par PECVD : optimisation des propriétés optiques, structurales et passivantes pour des applications photovoltaïques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014.
- [15] P. Baele, "Etude des sources plasma micro-onde à structure coaxiale pour la conception amont d'applicateurs à transformateur d'impédance intégré. Influence de la pression, de la géométrie et de la fréquence d'excitation", Université Grenoble Alpes, 2015.
- [16] P. Raynaud, T. Amilis, and Y. Segui, "Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 138–139, pp. 285–291, 1999.
- [17] A. Bousquet, V. Bursikova, A. Goulet, A. Djouadi, L. Zajickova, and A. Granier, "Comparison of structure and mechanical properties of SiO₂-like films deposited in O₂/HMDSO pulsed and continuous plasmas", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 6517–6521, 2006.
- [18] C. Saulou, B. Despax, P. Raynaud, S. Zanna, P. Marcus, and M. Mercier-bonin, "Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256S, pp. S35–S39, 2009.
- [19] F. Rebib, "Etude structurale, optique et électrique de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence réactive", Université Blaise Pascal, 2006.
- [20] B. Plujat, A. Thouvenin, A. Ahmad, R. Hugon, M. Belmahi, H. Emmanuel, S. Quoizola, and L. Thomas, "Comparative study of ECR plasma used for SiCN:H thin film deposition with two organosilicon precursors: Si(CH₃)₄ and Si₂(CH₃)₆NH", in *20th International Colloquium on Plasma Processes*, 2014, vol. 2.
- [21] J. Posada, M. Jubault, A. Bousquet, E. Tomasella, and D. Lincot, "Cu(In,Ga)Se₂ deposited by hybrid sputtering process: how plasma study allows controlling the thin film structure and properties", in *International Conference on Plasma Surface Engineering*, 2014.
- [22] A. Tavernier, "Développement d'un procédé innovant pour le remplissage des tranchées d'isolation entre transistors des technologies CMOS avancées", Université de Grenoble, 2014.
- [23] B. Plujat, A. Thouvenin, J. Vincent-Rayes, J. Hamon, A. Bousquet, E. Tomasella, A. Ahmad, R. Hugon, M. Belmahi, A. Goulet, S. Quoizola, and L. Thomas, "Comparative Study of Silicon Nitride and Carbide Coatings Produced by PVD and PE-CVD Plasmas", in *International Colloquium on Plasma Processes*, 2015.
- [24] L. Di Giacomo, "Spectrally selective optical multilayers deposited by PACVD/PVD for solar thermal energy conversion", in *International Colloquium on Plasma Processes*, 2015.
- [25] M. Joinet, "Elaboration par PACVD de multicouches a-SiC:H à faible coefficient de frottement et forte tenue mécanique : potentialité des revêtements et du procédé pour des applications aéronautiques", Université de Perpignan Via Domitia, 2007.
- [26] C. Charles-Alfred, "Mise au point de matériaux barrières diélectriques de type 1-SiC:H à faible permittivité déposés par PECVD pour réduire la capacité intermétallique dans les

- interconnexions avancées des circuits intégrés”, Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, 2009.
- [27] A. Zamouche, “Etude de l’influence de la nature de la décharge et de la phase gazeuse sur la structure et les propriétés des films a-Si_(x)C_(1-x):H déposés par plasma”, Université de Nantes, 1984.
- [28] O. Jarry, “Couches minces de carbone amorphe hydrogéné élaborées par PECVD dans un réacteur industriel : amélioration de la résistance à l’usure”, Université de Limoges, 2009.
- [29] Z. Bouchkour, “Croissance et caractérisation de nanostructures de nitrure d’aluminium par PECVD”, Université de Limoges, 2013.
- [30] S. Giraud, “Croissance de couches minces de silicium pour applications photovoltaïques par épitaxie en phase liquide par évaporation du solvant”, Université de Grenoble, 2014.
- [31] “Synthèse - Feuille de route sur l’électricité photovoltaïque,” *ADEME*, pp. 1–4, 2011.
- [32] “Baromètre Photovoltaïque,” *EurObserver*, 2016.
- [33] A. Slaoui, “Électricité photovoltaïque - Principes,” *Tech. l’ingénieur*, 2013.
- [34] J. Vallade, “Développement d’une technique innovantes pour le dépôt en continu de couches minces pour cellules photovoltaïques : couches antireflets et passivantes sur cellule silicium”, Université de Perpignan Via Domitia, 2013.
- [35] H.Mäckel and R.Lüdemann, “Detailed study of the composition of hydrogenated SiNx layers for high- quality silicon surface passivation”, *J. Appl. Phys.*, 2002.
- [36] F. Rebib, T. Gaudy, A. Soum-glaude, I. Caron, T. Da Silva, C. Picard, F. Cournut, and L. Thomas, “Mechanical Study of High Resistance Silicon Carbide Based Multi-Nano-Layers Grown by Multifrequency PACVD”, *Plasma Process. Polym.*, pp. 917–922.
- [37] D. K. Kim, “Nanoindentation : Basic Principle”, *Dep. Mater. Sci. Engeneering - KAIST*.
- [38] K. O. Kese, Z. C. Li, and B. Bergman, “Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip”, *Mater. Sci. Eng.*, vol. A 404, pp. 1–8, 2005.
- [39] Č. Jaroslav, P. Hau, and A. Materna, “Examination of Berkovich indenter tip bluntness”, *Mater. Des.*, vol. 109, pp. 347–353, 2016.
- [40] F. Elias, “Elasticité”, *Université Paris Diderot*, 2014.
- [41] J. Charmet, “Mécanique du solide et des matériaux - Elasticité, plasticité et rupture”, *École supérieure Phys. Chim. Ind. la V. Paris*.
- [42] O. Maciejak and P. Aubert, “Mesure de dureté par nano-indentation”, *Tech. l’ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2007.

- [43] E. Felder, "Dureté des matériaux - Influence de l'élasticité", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2005.
- [44] R. D. Jamison and Y.-L. Shen, "Delamination analysis of metal-ceramic multilayer coatings subject to nanoindentation", *Surf. Coat. Technol.*, pp. 1–9, 2016.
- [45] N. Berlioux, J. C. Jacob, and J. F. Gilloux, "La Ténacité - essais", *IUT Chambéry*.
- [46] "Ténacité", *Mines Albi*.
- [47] P. Lehr, "Ténacité et comportement sous sollicitations dynamiques des alliages de titane", *J. Less-Common Met.*, vol. 69, pp. 3–17, 1980.
- [48] D. Fran, "Essais de mesure de la ténacité - Mécanique de la rupture Essais de mesure de la ténacité Mécanique de la rupture", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2007.
- [49] S. Cautain, "Etude des mécanismes d'usure en oxygène liquide", *Ecole Centrale Paris*, 2014.
- [50] M. Woydt, "Application des données tribologiques des matériaux", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2004.
- [51] T. Wen, J. Gong, Z. Peng, D. Jiang, C. Wang, Z. Fu, and H. Miao, "Analysis of continuous stiffness data measured during nanoindentation of titanium films on glass substrate", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 500–504, 2011.
- [52] N. A. Sakharova, J. V. Fernandes, J. M. Antunes, and M. C. Oliveira, "Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study", *Int. J. Solids Struct.*, vol. 46, no. 5, pp. 1095–1104, 2009.
- [53] T. Mueller, S. Schwertheim, and W. R. Fahrner, "Application of wide-bandgap hydrogenated amorphous silicon oxide layers to heterojunction solar cells for high quality passivation", *Conf. Rec. 33rd IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, 2008.
- [54] F. Ay and A. Aydinli, "Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides", *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 26, no. 1, pp. 33–46, Jun. 2004.
- [55] G. Raymond, "Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS", *Institut Polytechnique de Grenoble*, 2010.
- [56] A. Morales-acevedo, "Characterization of the oxidation rate of densified SiN thin films by Auger and infrared absorption spectroscopies", *Thin Solid Films*, pp. 38–43, 1997.
- [57] C. Ricciardi, A. Primiceli, G. Germani, A. Rusconi, and F. Giorgis, "Microstructure analysis of a-SiC:H thin films grown by high-growth-rate PECVD", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9–20, pp. 1380–1383, Jun. 2006.
- [58] F. Giorgis, "Optical microcavities based on amorphous silicon-nitride FabryPerot structures", *Appl. Phys.*, vol. 77, p. 522, 2000.

- [59] P. Rava, R. Galloni, R. Rizzoli, C. Summonte, G. Crovini, C. F. Pirri, E. Tress, and V. Rigato, "Compositional, optoelectronic and structural properties of amorphous silicon-nitrogen alloys deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Non-Crystalline Solids*, vol. 200, pp. 596–600, 1996.
- [60] C. Leguijt, P. Lölgen, J. A. Eikelboom, A. W. Weeber, F. M. Schuurmans, W. C. Sinke, P. F. A. Alkemade, P. M. Sarro, C. H. M. Marée, and L. A. Verhoef, "Low temperature surface passivation for silicon solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 40, pp. 297–345, 1996.
- [61] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review", *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 8, p. 376, 2000.
- [62] A. Mahmood, S. Muhl, R. Machorro, A. Lousa, J. Esteve, and J. Heiras, "Surface and optical analysis of SiC_x films prepared by RF-RMS technique", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, pp. 71–79, 2006.
- [63] R. Ferre, in *Proc. 21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.*, p. 919, 2006.
- [64] R. Petres, J. Libal, T. Buck, R. Kopecek, M. Vetter, R. Ferre, I. Martin, D. Borchert, and P. Fath, "Improvements in the Passivation of P⁺-Si Surfaces by PECVD Silicon Carbide Films", *Proc. 4th World Conf. Photovolt. Energy*, p. 1012, 2006.
- [65] L. Thomas, L. Maille, J. M. Badie, and M. Ducarroir, "Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane : correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics", *Surf. Coatings Technol. coatings Technol.*, pp. 314–320, 2001.
- [66] "ANR 2005-2009 RNMP Revêtements NANOstructurés à base de Silicium et Carbone pour des Applications Mécaniques", 2009.
- [67] W. R. Chang, Y. K. Fang, S. F. Ting, S. F. Chen, C. Y. Lin, S. B. Hwang, and C. N. Chang, "The contact characteristics of SiCN films for opto-electrical devices applications", *J. Electron. Mater.*, vol. 33, no. 3, p. 2004, 2004.
- [68] R. Reyes, C. Legnani, P. R. Pinto, M. Cremona, P. De Araujo, and C. Achete, "Room-temperature low-voltage electroluminescence in amorphous carbon nitride thin films", *Appl. Phys.*, vol. 82, no. 23, pp. 4017–4019, 2003.
- [69] R. Ferre i Tomas, "Surface passivation of crystalline silicon by amorphous silicon carbide films for photovoltaic applications", Université Polytechnique de Catalogne, 2008.
- [70] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers, and R. Alcubilla, "Surface passivation of n-type crystalline Si by PECVD-deposited amorphous SiC_x:H and amorphous SiC_xN_y:H films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 4461, 2002.
- [71] R. Ferre, I. Martin, P. Ortega, M. Vetter, I. Torres, and R. Alcubilla, "n-type emitter surface passivation in c-Si solar cells by means of antireflective amorphous silicon carbide layers", *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 1–7, 2006.
- [72] D. Suwito, S. Janz, M. Hermle, and S. W. Glunz, "High-Efficiency Silicon Solar Cells with Intrinsic and Doped a-SiC_x Rear Side Passivation", in *Proc. of 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, p. 2197.

- [73] M. HAACKÉ, "Membranes PECVD à base de a-SiC_xN_y:H pour la séparation de l'hydrogène", no. Ed 459, 2015.
- [74] Lardbucket book - Archives. 2012.
- [75] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Tetraméthylsilane>, consulté le 15/06/2016.
- [76] A. Grill, "Cold plasma in Materials Fabrication - From Fundamentals to applications", *IEEE PRESS*. 1993.
- [77] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, "The Identification of Molecular Spectra", *Chapman Hall*, 1976.
- [78] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, E. Restrepo, A. Devia, and C. Rincon, "Optical emission spectroscopy study of R.F. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 172, no. 03, pp. 144–149, 2003.
- [79] M. Dalibart and L. Servant, "Spectroscopie dans l'infrarouge", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2000.
- [80] G. Hollinger, "Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 1986.
- [81] N. Fourches, "Caractérisation des films minces de carbone amorphe hydrogéné (a:C-H) élaborés en plasma RF étude de l'interface a:C-H/substrat et des mécanismes d'adhésion", Université de Nantes, 1993.
- [82] Z. Deng and R. Souda, "XPS studies on silicon carbonitride films prepared by sequential implantation of nitrogen and carbon into silicon", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 1676–1682, 2002.
- [83] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement", *Tech. l'ingénieur*, 2013.
- [84] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Images , applications et développements", *Tech. l'ingénieur*, 2013.
- [85] C. Le Gressus, "Microscopie électronique à balayage", *Tech. l'ingénieur*, 1986.
- [86] J-C. Rivoal and C. Frétigny, "Microscopie à force atomique (AFM)", *Tech. l'ingénieur*, 2005.
- [87] "La microscopie à Force Atomique (AFM)", *Biophy Res.*, pp. 1–5.
- [88] Raphaëlle Dianoux, "Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique", Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2005.
- [89] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application", *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.

- [90] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehlé, "Ellipsométrie - Théorie", *Tech. l'ingénieur*, 2003.
- [91] "New Amorphous Dispersion Formula," *Horiba*.
- [92] P. Bertrand, "La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique fondements", 2010.
- [93] K. Morigaki, C. Niikura, H. Hikita, M. Yamaguchi, K. Morigaki, C. Niikura, H. Hikita, and M. Yamaguchi, "Defects in hydrogenated microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition", *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2009, 2011.
- [94] J. He, C. Wang, W. Li, K. Qi, and Y. Jiang, "Effect of gas temperature on the structural and optoelectronic properties of a-Si : H thin films deposited by PECVD", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 214, pp. 131–137, 2013.
- [95] G. Bhatt, A. D. Yadav, S. K. Dubey, and T. K. Gundu Rao, "Investigation of defects in reactive ion-implanted silicon", *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. B 222, pp. 75–80, 2004.
- [96] K. Morigaki, H. Hikita, M. Yamaguchi, and Y. Fujita, "The structure of dangling bonds having hydrogen at a nearby site in a-Si:H", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, pp. 338–342, 1998.
- [97] F. Rebib, E. Tomasella, S. Aida, M. Dubois, J. Cellier, and M. Jacquet, "Electrical behaviour of SiO_xN_y thin films and correlation with structural defects", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 5607–5610, 2006.
- [98] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, " SiO_xN_y thin films deposited by reactive sputtering: Process study and structural characterisation", *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 7–8, pp. 3480–3487, Feb. 2007.
- [99] F. Rebib, E. Tomasella, M. Dubois, J. Cellier, T. Sauvage, and M. Jacquet, "Structural and optical investigations of SiO_xN_y thin films deposited by R.F. sputtering", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 330–333, 2005.
- [100] W. L. Warren, F. C. Rong, E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, J. Kanicki, W. L. Warren, and F. Christopher, "Structural identification of the silicon and nitrogen dangling-bond centers in amorphous silicon nitride Structural identification of the silicon and nitrogen dangling-bond in amorphous silicon nitride", *J. Appl. Phys.*, vol. 346, no. 1991, 1996.
- [101] J. Simon, "Développement de matériaux déposés par PECVD pour les interconnexions optiques dans les circuits intégrés par une approche 'back-end'", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [102] E. Tomasella, M. Dubois, C. Meunier, and L. Thomas, "Characterization by electron spin resonance of defects in a-C:H thin films. Correlation between structural evolutions and optical properties", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 181, pp. 227–233, 2004.
- [103] E. Tomasella, L. Thomas, M. Dubois, and C. Meunier, "Structural and mechanical properties of a-C:H thin films grown by RF-PECVD", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, pp. 1618–1624, 2004.

- [104] B. Yan, J. H. D. Silva, and P. C. Taylor, "Defect structure in nitrogen-rich amorphous silicon nitride films", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, pp. 528–532, 1998.
- [105] W. L. Warren, P. M. Lenahan, and J. Kanicki, "Electrically neutral nitrogen dangling-bond defects in amorphous hydrogenated silicon nitride thin films", *J. Appl. Phys.*, vol. 2220, no. 1991, 1995.
- [106] D. Q. Chen, J. M. Viner, and P. C. Taylor, "On the nature of the paramagnetic defects in hydrogenated amorphous silicon nitride", *Pergamon - Solid State Commun.*, vol. 98, no. 8, pp. 745–750, 1996.
- [107] W. L. Warren and J. Kanicki, "Paramagnetic point defects in silicon nitride and silicon oxynitride thin films on silicon", *Colloids and Surfaces*, vol. 7757, no. 96, 1996.
- [108] "WCT-120 — Offline Wafer Lifetime Measurement", *Sint. Instruments*, 2011.
- [109] W. Favre, "Silicium de type n pour cellules à hétérojonctions : caractérisations et modélisations", Université Paris-Sud 11, 2011.
- [110] E. Darque-Ceretti, E. Felder, and B. Monasse, "Étude et analyse des surfaces de polymères solides - Propriétés mécaniques et tribologiques", *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2016.
- [111] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Mater. Res. Soc.*, vol. 7, 1992.
- [112] "DektakXT Stylus Profiler," *BRUKER*, 2011.
- [113] T. Gaudy, F. Rebib, C. Picard, F. Cournut, and L. Thomas, "Microwave / low frequency PACVD of a- SiC:H nano-periodic layers : plasma and films characterizations", in *CIP*, 2009, p. 195.
- [114] B. Raphet, "Etats de surface - Caractérisation", *Tech. l'ingénieur*, 2008.
- [115] S. Bécu, "Etude des non-linéarités de permittivité de diélectriques utilisés en microélectronique. Application aux capacités MIM", Université de Provence, 2007.
- [116] C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, G. A. Schwartz, D. G. De Oteyza, A. Alegria, J. Colmenero, C. Riedel, R. Arinero, P. Tordjeman, M. Ramonda, G. Lévêque, and G. A. Schwartz, "Determination of the nanoscale dielectric constant by means of a double pass method using electrostatic force microscopy", *J. Appl. Phys.*, vol. 024315, no. 2009, 2014.
- [117] A. Soum-Glaude, I. Bousquet, S. Quoizola, L. Thomas, and G. Flamant, "Optical modeling of multilayered coatings based on SiC(N)H materials for their potential use as high-temperature solar selective absorbers", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 117, pp. 315–323, 2013.
- [118] S. Andrieu, "Introduction aux couches minces et aux réseaux", pp. 1–6, 2003.
- [119] T. Bigault, "Etude des contraintes et des déformations au cours de la croissance de couches métalliques ; analyse de la structure et du profil de composition aux interfaces par diffusion des rayons X", Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III, 2013.

[120] "Angle de contact," *Biophy Res.*

Communications

Communications orales

B. PLUJAT, I. BOUSQUET, J.A. SILVA, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Comparaison entre des films minces de SiCN:H antireflets et passivants déposés avec un précurseur organosilicié par PECVD microonde et par basse fréquence*, Matériaux 2014, 24-28 novembre 2014, Montpellier, France.

B. PLUJAT, H. GLENAT, A. GOULLET, A. BOUSQUET, E. HERNANDEZ, S. QUOIZOLA, L. THOMAS, *First growth steps study of SiCN:H thin films deposited by microwave PECVD with TMS precursor*. 20th International Colloquium on Plasma Processes, 1-5 juin 2015, Saint-Etienne, France.

Communications internationales

I. BOUSQUET, **B. PLUJAT**, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, E. TOMASELLA, *Properties of Silicon Carbonitride for Crystalline Silicon Solar Cells*, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 30 septembre - 4 octobre 2013, Paris, France.

B. PLUJAT, I. BOUSQUET, J. A. SILVA, A. SOUM-GLAUDE, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *SiCN:H antireflective and passivation films deposited from liquid organosilicon with low and microwave frequency PECVD*. PO2026: Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD, 14th International Conference on Plasma Surface Engineering, 15-19 septembre 2014, Garmish-Partenkirchen, Allemagne.

A. SOUM-GLAUDE, L. DI GIACOMO, **B. PLUJAT**, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Multicouches SiCH-métal à sélectivité spectrale pour la conversion de l'énergie solaire concentrée*, Matériaux 2014, 24-28 novembre 2014, Montpellier, France.

B. PLUJAT, A. THOUVENIN, A. AHMAD, R. HUGON, M. BELMAHI, E. HERNANDEZ, S. QUOIZOLA, L. THOMAS, *Comparative study of ECR plasma used for SiCN/H thin film deposition with two organosilicon precursors: Si(CH₃)₄ and Si₂(CH₃)₆NH*. 20th International Colloquium on Plasma Processes, 1-5 juin 2015, Saint-Etienne, France.

B. PLUJAT, A. THOUVENIN, J. VINCENT-RAYES, A. BOUSQUET, E. TOMASELLA, A. AHMAD, R. HUGON, M. BELMAHI, A. GOULLET, S. QUOIZOLA, L. THOMAS, *Comparative study of silicon nitride and carbide coatings produce by PVD and PECVD plasmas*. 20th International Colloquium on Plasma Processes, 1-5 juin 2015, Saint-Etienne, France.

A. THOUVENIN, A. AHMAD, **B. PLUJAT**, R. HUGON, L. THOMAS, M. BELMAHI, *Comparative study and ageing process of PECVD using two organosilicon precursors and deposited SiCN:H thin films*. 78th IUVESTA Workshop, 5-9 octobre 2015, Braga, Portugal.

B. PLUJAT, A. THOUVENIN, A. AHMAD, R. HUGON, M. BELMAHI, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Comparative study of two microwave plasma excitations used for SiCN:H thin film deposition with Si(CH₃)₄ in Ar/NH₃ and Ar/N₂*, E-MRS Spring Meeting, 2-6 mai 2016, Lille, France.

B. PLUJAT, H. GLENAT, A. BOUSQUET, J. HAMON, T. MENORET, A. GOULLET, E. TOMASELLA, E. HERNANDEZ, S. QUOIZOLA, L. THOMAS, *Influence of deposition time on microwave TMS/NH₃ PECVD of α -SiC_xN_y:H thin films: from gas phase to material chemistry and properties analysis*. PO4040: Plasma-enhanced chemical vapor deposition – PECVD, 15th International Conference on Plasma Surface Engineering, 12-16 septembre 2016, Garmish-Partenkirchen, Allemagne.

Communications nationales

A. SOUM-GLAUDE, L. DI GIACOMO, **B. PLUJAT**, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, L. THOMAS, *Revêtements sélectifs haute température pour absorbeurs de centrales solaires à concentration*, Journées Nationales de l'Energie Solaire (JNES), 8-10 juillet 2014, Perpignan, France.

B. PLUJAT, A. THOUVENIN, A. AHMAD, R. HUGON, M. BELMAHI, L. THOMAS, S. QUOIZOLA, E. HERNANDEZ, *Première étude comparative entre des plasmas micro-ondes (sources dipolaires/sources coaxiales) avec pour précurseurs des organosiliciés : TMS/HMDSN*. Les 12^{èmes} Journées d'Échanges du Réseau Plasmas Froids, 20-23 octobre 2014, La Rochelle, France.

Résumé

Titre : Étude des interactions plasma/surface pour la compréhension de la croissance de couches minces SiCN:H et leur interface film/substrat : répercussions sur leurs propriétés.

Les matériaux SiNOC:H en couches minces, de par leur flexibilité stoechiométrique, présentent une vaste gamme de propriétés et sont aujourd'hui utilisés industriellement dans de nombreuses applications : microélectronique, photovoltaïque, mécanique, etc. Nous avons ici choisi de nous intéresser plus particulièrement au carbonitrure de silicium hydrogéné SiCN:H déposé par PECVD micro-onde à partir du précurseur organosilicié liquide Tétraméthylsilane (TMS). Le but est de proposer une alternative à l'utilisation du gaz silane utilisé pour déposer ce matériau dans les procédés PECVD BF industriels tout en accroissant les vitesses de dépôt. Décomposition du TMS en phase plasma dans un mélange gazeux Ar/NH₃/TMS et propriétés des couches minces déposées sont étudiées puis corrélées. Une attention particulière est portée aux premières étapes de croissance et à l'étude de l'interface film/substrat.

Mots clé : PACVD, microonde, TMS, couches minces, SiCN:H, modes de croissance

Abstract

Title : Study of plasmas/surfaces interactions for thin films SiCN:H growth understanding and their film/substrate interface: consequences on their properties.

SiNOC:H Thin-films, due to their stoichiometric flexibility, present a wide range of properties and are now used industrially in numerous applications: microelectronics, photovoltaics, mechanics, etc. We have here chosen to focus more particularly on hydrogenated silicon carbonitride SiCN:H deposited by microwave PECVD from the liquid organosilicon precursor Tetramethylsilane (TMS). The aim is to propose an alternative to the use of silane pyrophoric gas currently used to deposit such materials in industrial PECVD Low Frequency/low deposition rates plasma processes. Decomposition of Ar/TMS/NH₃ in the plasma phase, and resulting properties of deposited thin films are studied and correlated. Particular attention is paid to the early stages of films growth and to the study of film/substrate interface.

Key words : PACVD, microwave, TMS, thin films, SiCN:H, growth modes