



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de films minces de SiC N H par procédé CVD assisté par plasma ECR/Magnétron RF

Ziad Al Hallak

► **To cite this version:**

Ziad Al Hallak. Synthèse et caractérisation de films minces de SiC N H par procédé CVD assisté par plasma ECR/Magnétron RF. Physique [physics]. Université de Lorraine; Université libanaise, 2021. Français. NNT : 2021LORR0037 . tel-03335645

HAL Id: tel-03335645

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03335645>

Submitted on 6 Sep 2021

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



C2MP



UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale : Chimie-Mécanique-Matériaux-Physique (C2MP)

Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Campus ARTEM, 54011 Nancy, France

THÈSE de doctorat en Cotutelle

Présentée et soutenue publiquement le

22 janvier 2021

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des matériaux

Par

Ziad AL HALLAK

Synthèse et caractérisation de films minces de $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ par procédé CVD assisté par plasma ECR/Magnétron RF

Composition de jury :

Mme Angélique BOUSQUET	Rapporteur	Maître de Conférences HDR, ICCF, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France
M. Malek TABBAL	Rapporteur	Professeur, Université Américaine de Beyrouth, Beyrouth, Liban
Mme Anne-Lise THOMANN	Examinatrice	Directrice de recherches-CNRS, GREMI, Université d'Orleans, Orleans, France
M. Gérard HENRION	Examineur	Directeur de Recherches-CNRS, IJL, Université de Lorraine, Nancy, France
M. Robert HUGON	Examineur	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine, Nancy, France
M. Ahmad AHMAD	Examineur	Maître de Conférences, Université Libanaise, Tripoli, Liban
M. Mohammed BELMAHI	Directeur de thèse	Professeur, IJL, Université de Lorraine, Nancy, France
M. Adnan NAJA	Directeur de thèse	Professeur, LPM, Université Libanaise, Tripoli, Liban

Remerciements

Un chapitre de ma vie se termine et son dernier mot, le plus sincère, sera « Merci ».

Je souhaite d'abord remercier mes directeurs de thèse Mohammed Belmahi et Adnan Naja. Je tiens également à remercier mon premier encadrant Ahmad Ahmad qui a assuré le lien entre les deux universités et mon deuxième encadrant Robert Hugon qui a tenu son rôle de manière exceptionnelle tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je tiens dans un second temps à remercier les membres du jury qui ont assisté à ma soutenance et accepté d'évaluer mes travaux, je pense ici à Anne-Lise Thomann directrice de recherche au GREMI, CNRS à l'Université d'Orléans, Orléans et à Gérard Henrion directeur de recherche à l'IJL, CNRS à l'Université de Lorraine, Nancy. Plus particulièrement, merci aux rapporteurs qui ont accepté d'évaluer mon manuscrit ; Angélique Bousquet, maître de conférences HDR à l'Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand et Malek Tabbal, professeur à l'Université AUB, Beyrouth.

Je tiens ensuite à remercier tous ceux qui m'ont aidé à surmonter les moments difficiles de ce chapitre. Parmi eux se trouvent Philippe Pigeat, Gerard Henrion, Jean François Pierson et Thierry Belmonte. Je compte aussi parmi eux mes amis scientifiques que je remercie pour leur soutien mais également les non scientifiques qui m'ont soutenu psychologiquement autour de quelques bières.

La liste est très longue, je vous aime tou.te.s.

Je n'oublie bien évidemment pas de remercier Google et Alexandra Elbakyan pour leur assistance quotidienne.

Et finalement, j'adresse un grand merci à ma famille et plus particulièrement à mes parents qui sont toujours restés à mes côtés et grâce auxquels j'ai pu arriver là où je suis.

Je suis maintenant prêt à commencer un nouveau chapitre. MERCI.

Table de matières

I. Chapitre I : Synthèse et propriétés des films de carbonitride de silicium dans la littérature	8
I.1 Intérêt historique	10
I.2 Morphologie	11
I.2.1 Mode de croissance	12
I.3 Applications	13
I.3.1 Mécanique	13
I.3.2 Electronique	14
I.4 Procédés	15
I.4.1 Magnétron :	15
I.4.2 Procédés PACVD :	16
I.4.3 Couplage :	17
I.5 Méthodes optiques de caractérisation :	19
I.5.1 La spectroscopie optique d'émission :	19
I.5.2 Caractérisation du dépôt in-situ	21
I.6 Conclusion	25
II. Chapitre II : Environnement expérimental	28
II.1 Dispositif expérimental	31
II.1.1 Réacteur de dépôt	31
II.1.2 Mesure de la pression et éléments de pompage	32
II.1.3 Substrat	33
II.1.4 Injection des gaz	34
II.1.5 Génération du plasma	36
II.2 Diagnostics	40
II.2.1 Diagnostics in/ex situ	40
II.3 Conclusion	50
III. Chapitre III : Caractérisation de couches minces de SiCN :H par méthodes optiques	52
III.1 Introduction	54
III.2 Partie A :	55

III.2.1	Rappels généraux d'optique	55
III.2.2	Système interférentiel à une couche mince sur un substrat non absorbant	57
III.2.3	Cas particulier d'une couche autosupportée dans l'air	60
III.2.4	Système interférentiel multicouches	62
III.3	Partie B : Diagnostics optiques utilisés	63
III.3.1	Spectroscopie FTIR ex-situ en transmission.....	65
III.3.2	La réflectométrie visible	68
III.3.3	FTIR in-situ.....	72
III.4	Conclusion	81
IV.	Chapitre IV : Dépôt de films minces de SiCN :H par procédés plasma hybrides	84
IV.1	Synthèse de films de SiCN :H par plasma ECR : effet de l'azote	87
IV.1.1	Observation des films par MEB	87
IV.1.2	Caractérisation des films par FTIR.....	88
IV.1.3	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible	92
IV.1.4	Effet du temps de dépôt	93
IV.1.5	Spectroscopie d'émission optique, et choix du taux de N ₂	96
IV.1.6	Conclusion :.....	100
IV.2	Synthèse de films de SiCN :H par plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS	100
IV.2.1	Etude du plasma par SOE	101
IV.2.2	Observations par MEB	103
IV.2.3	Réflectométrie in-situ :	105
IV.2.4	Transmission UV-visible.....	108
IV.2.5	FTIR en transmission :.....	111
IV.2.6	Conclusion de l'étude sur le couplage ECR/magnétron/TMS	115
IV.3	Synthèse de films de SiCN :H par plasma de couplage Magnétron/TMS	116
IV.3.1	Etude du plasma par SOE	117
IV.3.2	Observation par MEB.....	119
IV.3.3	Réflectométrie in-situ	121
IV.3.4	Transmission UV-visible.....	124
IV.3.5	FTIR en transmission.....	127

IV.3.6	Potentialités du procédé hybride : système multicouche de SiCN :H...	131
IV.3.7	Conclusion	133
IV.4	Discussion	135
IV.5	Conclusion	137
V.	Chapitre V : Conclusion générale.....	140
	Bibliographie	146
	Résumé	154
	Abstract.....	154

I. Chapitre I : Synthèse et propriétés des films de carbonitride de silicium dans la littérature

I.1 Intérêt historique

L'origine des travaux sur la synthèse des matériaux de type SiCN provient des études sur les matériaux de type C_xN_y . Les premiers travaux sur les C_3N_4 sont théoriques et basés sur des calculs *ab initio* [1] à partir desquels les auteurs ont prédit une dureté pour ces matériaux supérieure à celle du diamant. Depuis, beaucoup de travaux de la synthèse en couches minces par plasma sont publiés avec des résultats discutables. Les plus sérieux concernent les matériaux de type SiCN. En effet, le silicium ayant une bonne affinité électronique à la fois pour le carbone et l'azote permet une stabilisation des radicaux CN en surface qui vont se lier au silicium, en fonction des paramètres de dépôt tel que la température, pour donner des matériaux cristallisés ou amorphes [2]–[7]

Les matériaux de type SiCN présentent des propriétés très intéressantes qui peuvent être modulées en modifiant la composition chimique (cf. Figure I-1). Les plus remarquables sont les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young), optiques (modulation de gap et de l'indice optique), passivation (résistance à l'oxydation à haute température), guide d'onde, durabilité ...

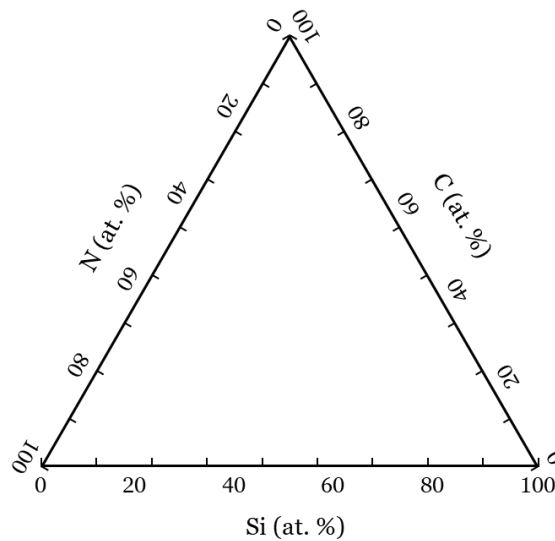


Figure I-1 : Diagramme ternaire du système SiCN.

Le diagramme ternaire est très utile dans les études thermodynamiques et il permet de prédire par le calcul les propriétés des matériaux en fonction de la composition chimique. Des matériaux remarquables tel que SiC (avec un gap optique de 3.2 eV et une grande dureté) et Si_3N_4 (avec un gap optique de 4.9 eV et une bonne tenue mécanique) nous permettent de situer les potentialités des matériaux de type SiCN.

Dans les procédés de dépôt chimique assisté par plasma dit PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) la situation devient plus complexe car en général l'élément hydrogène intervient dans le procédé. De plus, dans certaines conditions, les films sont sujet à oxydation ce qui rend la prévision des propriétés plus compliquée

que le cas du diagramme de la Figure I-1. La morphologie des films et leurs structures vont également affecter les propriétés.

I.2 Morphologie

Les morphologies rencontrées sont diverses et complètement liées au procédé de dépôt. Le caractère cristallisé (polycristallin) est obtenu par plasma pour des températures de dépôt dépassant 1000°C environ [7]. Le caractère amorphe est obtenu à plus basse température et peut présenter un caractère céramique ou polymère selon les précurseurs utilisés et les procédés de dépôt [8]–[12]. Le recuit permet également de passer de l'état polymère à l'état céramique et d'affecter l'épaisseur et le module d'Young des matériaux [13].

La modification de la composition gazeuse, par exemple l'ajout de H₂, a permis l'obtention de nanotiges de SiCN cristallin [14].

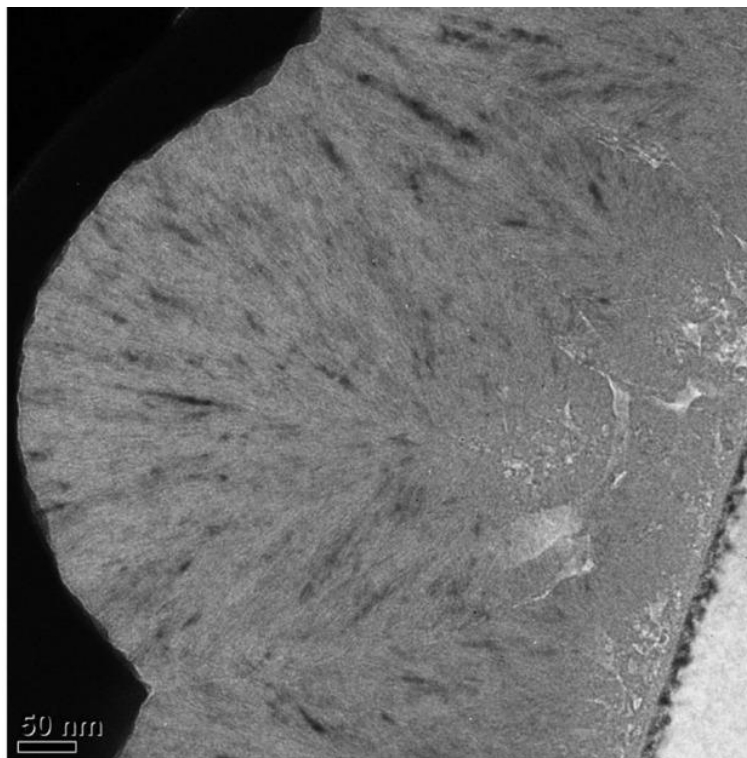


Figure I-2 : Photo MET d'un échantillon préparé par FIB montrant des inclusions de nanoparticules de 2H-SiC [15]

Il est possible également d'obtenir des composites où coexistent des phases cristallines (par exemple SiC) dans une matrice amorphe de type SiCN [16]–[19]. Ainsi dans notre laboratoire mes prédécesseurs ont observé la croissance de nanoparticules cristallisées de 2H-SiC dans une matrice amorphe de SiCN (cf. Figure I-2) obtenues dans un plasma micro-onde en mode cavité résonnante à une température de dépôt de l'ordre de 800°C [15].

I.2.1 Mode de croissance

La littérature est riche sur les modes de croissance pouvant avoir lieu dans le cas des procédés de dépôt par PACVD. Dans notre cas, le substrat est soit du silicium orienté (100), soit de la silice fondue (Suprasil®). Il est maintenu à une température intermédiaire de 400°C, compatible avec la majorité des procédés industriels type photovoltaïque (PV).

Le gaz est dissocié par le plasma et les espèces créées diffusent vers la surface. Compte tenu de la température de surface, nous avons une mobilité suffisante permettant aux précurseurs de dépôt de s'adsorber sur les sites de nucléation. Plusieurs mécanismes de croissance sont possibles. Dans notre cas, nous en retenons trois : (i) Frank-Van der Merwe (FVM), (ii) Volmer-Weber (VW) et (iii) Stranski-Krastanov (SK) (cf. Figure I-3). Ces mécanismes sont bien décrits dans les références [20-21].

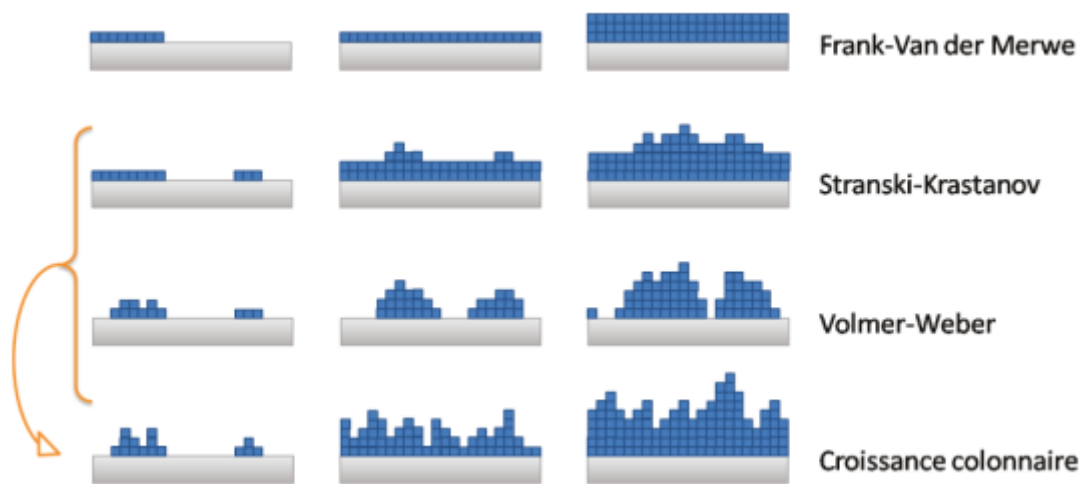


Figure I-3 : Schéma de différents mécanismes de croissance des couches minces [20].

Les paramètres qui influencent le dépôt sont : la température de la surface qui peut être indépendante de la puissance injectée, la pression totale de gaz et la pression partielle des gaz réactifs, la densité de défauts de surface qui sont des sites de nucléation privilégiés.

Dans le cas de nos plasma dual (cf. § I.4.3), nous avons observé des croissances de type VW et SK en fonction des conditions de croissance, avec l'apparition de colonnes dans certains cas (cf. chapitre 4), ce qui peut bien s'expliquer par une combinaison des deux modèles précédents de croissance.

I.3 Applications

I.3.1 Mécanique

La dureté, le module d'Young, la ténacité, le taux d'usure et le coefficient de frottements sont des paramètres des couches minces de types SiCN :H à contrôler en vue de leur utilisation industrielle. Pour chaque application, il faut chercher les paramètres de dépôt et de recuit éventuel permettant les meilleures performances. On peut citer comme applications potentielles par exemple l'aéronautique, l'automobile, les outils de coupe, les couches minces pour les cellules PV...

Ainsi plusieurs travaux [5, 22] montrent le lien entre la structure et les propriétés mécaniques. Les films cristallins ont une dureté bien plus grande que les amorphes, celle-ci pouvant aller jusqu'à 60 GPa [23].

Les propriétés mécaniques sont également affectées par la composition chimique pour les films de types SiCN :H [8, 24, 25]. Les travaux récents de Tomastik *et al.* [26] montrent que les meilleures performances tribologiques sont obtenues pour une composition chimique de types α -Si_{0.32}C_{0.32}N_{0.36} après un recuit à 1100°C. La Figure I-4 représente l'évolution de la dureté en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux pour différentes températures de recuit de films de SiCN :H obtenus en plasma DC magnétron avec une cible de SiC [26]. Nous y voyons l'intérêt de recuire les films de SiCN :H sous vide. Cela évite l'oxydation certaine, et la modification de la composition chimique.

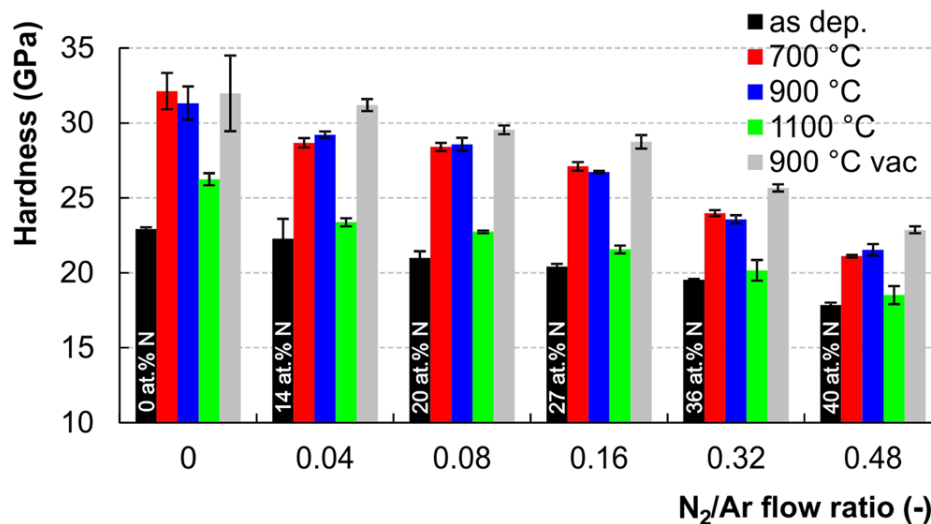


Figure I-4 : Evolution de la dureté de SiC_xN_y en fonction du flux d'azote dans le mélange gazeux dans une décharge magnétron avec une cible SiC [26].

I.3.2 Electronique

Les applications électroniques sont multiples et vont de la technologie des microprocesseurs aux guides d'onde en passant par des diodes électroluminescentes (LED) (émissions de lumière blanche ou bleue), photodétecteur ...

L'amélioration des performances des microprocesseurs a été assurée par la diminution de la dimension de la largeur de grille des transistors. Ainsi pour la technologie de 0.25 μm on a remplacé l'Al par le Cu pour les électrodes. Pour la technologie des 90 nm il a fallu employer des diélectriques à faible constante diélectrique (low K) et pour cela on a remplacé le SiO_2 par des matériaux de type SiCOH. Dans les développements ultérieurs, on a besoin de matériaux à très faible constante diélectrique (ultra low K), cela peut être obtenu avec des matériaux multicouches de type SiCNH [27].

Le caractère de photoluminescence et le gap élevé du film $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}_z$ permet d'intégrer ce type de films dans des dispositifs émetteurs ou détecteurs de lumière.

Pour les dispositifs émetteurs, une couche de SiC_xN_y cristalline dopée N est réalisée par CVD thermique. Ce film entre dans la fabrication de diodes à hétérojonction n-SiCN /p-Si ainsi que des diodes Schottky InZnO/n-SiCN (émission dans le bleu et violet) [28]. Une couche de SiCN amorphe déposée par PVD a également été utilisée dans une hétérojonction [29]. Le film a- SiC_xN_y émet dans le visible entre 400 et 650 nm sous éclairage d'un laser à 325 nm [30].

Les couches SiC_xN_y sont également présentes pour l'amélioration du rendement de LEDs reposant sur le confinement quantique de nanoparticules de Si dans une matrice SiN. Cette amélioration est effectuée par l'ajout d'une couche de SiC_xN_y transparent [31] ou bien d'une structure d'empilement alternatif de couches SiC/SiC_xN_y [32].

Des photo-détecteurs UV ont également été réalisés à base de SiC. Une alternative à SiC peut être les matériaux SiC_xN_y dopés en homo ou hétérojonction, grâce à leurs propriétés dans l'UV et de leur coût de fabrication. Les matériaux SiC_xN_y cristallins déposés par CVD thermique possèdent une excellente sélectivité dans l'UV [31]. Cette sélectivité est très bonne à température ambiante jusqu'à 175°C [33].

L'utilisation d'une couche amorphe de SiC_xN_y , comme couche active dans les dispositifs Au/a-SiCN/Si, a été utilisée [34-35]. Ces études montrent une photosensibilité élevée de a- SiC_xN_y pour une longueur d'onde incidente de 250 nm.

Pour les applications dans les cellules PV, des films de type SiC_xN_y peuvent servir comme couche de protection ou couches à réflexion totale. Ce type de couche sert à réduire les pertes d'énergie existantes. D'après la thèse de J.F. LELIEVRE [36] les pertes d'énergie, pour les cellules photovoltaïques en silicium, peuvent être classées sous 2 formes : les pertes physiques et les pertes technologiques.

Les pertes physiques sont dues, en partie, aux photons de grande longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur (autour de $\lambda_g = 1107$ nm pour

les cellules photovoltaïques en silicium). Ces photons ne peuvent pas générer des paires électron/trou et ils sont donc perdus sous forme de chaleur.

Les pertes technologiques sont dues, à la réflexion et l'absorption des photons par la couche de revêtement des cellules, cette condition n'étant pas exclusive. Ainsi, ces photons ne servent pas à générer de paires électron/trou.

Le remplacement des films de SiN :H utilisés par des films SiCN :H répond à ces besoins tels que des propriétés antireflets avec un indice de transparence élevé. Ainsi, on peut réduire les pertes technologiques et en faire une bonne solution. Les pertes physiques peuvent alors être réduites pour une telle couche.

Les couches minces de SiC_xN_y peuvent être synthétisées par procédés de dépôt par plasma tels que le dépôt en phase vapeur assisté par magnétron DC ou RF (PVD) ou la PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Dans la partie qui suit nous présentons un bref aperçu de la littérature sur ces procédés de synthèse.

I.4 Procédés

I.4.1 Magnétron :

La technique de procédé PVD repose sur la pulvérisation d'une cible solide. La pulvérisation est assurée par un flux d'ions.

Les ions peuvent être générés par un canon à ions ou à l'aide d'un plasma. Nous nous intéressons au procédé de dépôt par plasma, qui nécessite une tension négative sur la cible (la cathode) et une pression réduite. Le gaz plasmagène est en général l'argon. La tension peut être générée en mode RF, DC ou DC pulsé (HiPIMS). Les particules pulvérisées forment une vapeur et se déposent sur un substrat (l'anode) placé en face de la cible.

Le dépôt de couches minces de SiC_xN_y peut être réalisé à partir de cibles élémentaires (Si et C) ou de cibles de composés (SiC...). Dans chaque cas, on adapte le mélange gazeux de sorte à obtenir un dépôt de SiCN hydrogéné ou non.

Dans le cas d'une cible de SiC, le rapport entre silicium et carbone est fixé par la composition chimique de la cible. Le seul degré de liberté, pour varier la composition de la couche, est la concentration de l'azote [29, 37 - 40]. C'est le cas le plus courant de la littérature.

L'utilisation de deux cibles élémentaires, une de Si et l'autre de C permet de jouer sur le rapport de silicium et du carbone, qui donne un degré de liberté supplémentaire. En utilisant toujours N₂ comme source de l'azote. Ce type de procédé de dépôt offre la possibilité de synthétiser des couches de SiC_xN_y non hydrogénées [7].

En utilisant uniquement une cible de silicium, le carbone est introduit sous forme de CH₄ [41 - 42], C₂H₂ [25, 43]. N₂ ou NH₃ sont utilisées comme source d'azote.

L'utilisation d'une seule cible élémentaire conduit à la nécessité de l'introduction d'hydrogène sous forme gazeuse. L'hydrogène est présent dans les sources gazeuses de Si et de C. La couche synthétisée est donc du SiC_xN_y hydrogéné. L'hydrogénation du dépôt dépend des applications envisagées. La variation des propriétés physiques des couches est directement liée aux conditions de dépôt par exemple l'absence d'hydrogène favorise un film dense et moins transparent [17, 44].

Les films obtenus par PVD sont denses, ils ont un indice de réfraction élevé (> 2,0) et des gaps modérés (< 3 eV). Ils possèdent aussi une dureté importante (25 - 40 GPa) [37, 40, 43, 45 - 46].

I.4.2 Procédés PACVD :

La technique du procédé PACVD repose sur l'activation d'espèces gazeuses par plasma. L'activation des espèces est réalisée grâce à un apport d'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte à pression réduite. L'énergie peut être apportée par chauffage (CVD thermique) ou bien à l'aide d'un plasma, l'intérêt du plasma étant de pouvoir activer les espèces à basse température de traitement de surface. Les espèces se condensent sur un substrat, au fur et à mesure, pour former des couches minces. Il y a également des espèces qui viennent nettoyer la surface au cours du dépôt. La qualité de celui-ci dépend du rapport entre les espèces réactives qui gravent et celles qui permettent le dépôt.

Il y a peu de travaux [47 - 48] qui traitent de la CVD thermique pour la synthèse de films SiCN :H. Pour que les films soient cristallins il faut travailler à haute température de dépôt (au-delà de 800°C). En dessous, les films sont amorphes. Dans le cas de notre étude, on s'intéresse au dépôt de SiCN :H par PACVD. Pour le précurseur du carbone on utilise souvent du CH₄ ou du C₂H₂, pour l'azote on utilise N₂ ou NH₃, et pour le silicium on utilise du silane (SiH₄) ou des précurseurs organosiliciés. L'utilisation du silane avec un gaz carboné et un autre nitruré offre 3 degrés de liberté pour varier la composition de la couche.

Dans les procédés PACVD, il y a systématiquement de l'hydrogène dans la phase gazeuse qui sera intégré dans le film de SiCN. Cela rend la couche moins dense et joue fortement sur la transparence et la porosité de celle-ci. Des recuits post-dépôt peuvent être réalisés pour la désorption de l'hydrogène non lié chimiquement, et permettent de restructurer la couche déposée [49].

Les films de SiC_xN_y synthétisés à base de silane peuvent présenter une structure cristalline qui est formée par procédés plasma micro-onde à des températures élevées (>800°C) [50]. Ou bien une structure amorphe avec des inclusions de nanoparticules [14, 50 - 51]. Cependant, le silane est un gaz pyrophorique et demande une installation

hautement sécurisée, d'où l'intérêt de trouver un gaz alternatif tel que les précurseurs organosiliciés.

Les plus couramment employés sont le hexaméthylidisilazane (HMDSN) de formule chimique $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$ qui présente l'avantage de contenir les 4 éléments Si, C, N, H et le tétraméthylsilane TMS de formule chimique $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$ [52-53]. La composition chimique des précurseurs réduit la flexibilité de contrôler la composition des films déposés. Kaloyeros *et al.* [54] ont écrit un article de revue qui résume l'ensemble des travaux de recherche en PACVD utilisant des précurseurs organosiliciés pour la synthèse de films type SiN, SiC, SiCN ... et les propriétés des films associés. Les précurseurs TMS et HMDSN sont faciles à utiliser. Ils sont liquides à température ambiante et s'évaporent facilement lors de leur injection dans le réacteur de dépôt à pression réduite. Ils possèdent directement des liaisons Si-C, qui vont éventuellement favoriser l'incorporation de ces liaisons dans le dépôt en fonction des conditions plasma de décomposition des molécules de gaz injectées.

Sur la base de travaux antérieurs réalisés au sein de l'Institut Jean Lamour - IJL [12], nous avons utilisé le précurseur TMS et HMDSN [55]. Les films obtenus par procédé PACVD sont homogènes et ont une vitesse de dépôt relativement élevée. Ils ont un indice de réfraction modéré, qui varie de 1.4 à 1.8 (à $\lambda = 633$ nm) en fonction du taux d'azote utilisé dans le mélange gazeux et un gap de Tauc qui varie de 3 eV à 5 eV.

I.4.3 Couplage :

Le couplage de décharges plasma ne peut se faire que si les décharges fonctionnent dans la même plage de pression. Les plasmas ECR (Electron Cyclotron Resonance) excités à la résonance cyclotronique électronique fonctionnent dans la plage 1 à 10^{-2} Pa. Les décharges magnétron fonctionnent dans la plage 10^{-1} à 10^2 Pa. Coupler ces deux types de plasma permet d'avoir un ou plusieurs degrés de liberté supplémentaires dans la création de la décharge et les éléments à introduire en vue du dépôt de la couche mince souhaitée. Ainsi les espèces actives créées par excitation ECR et la pulvérisation de la cible par bombardement ionique pourront contribuer au dépôt.

Dès les années 2000 plusieurs travaux sont apparus citant des couplages ou des décharges hybrides. En fait, il s'agit de décharges magnétron avec des cibles métalliques dans un mélange gazeux à base d'organosiliciés et d'argon. Ainsi Daniel *et al.* ont déposé des films minces de Ti-Si-O et Zn-Si-O à partir d'une cible métallique de Ti (ou Zn) dans le mélange Ar/O₂/HMDSO (hexaméthylidisiloxane) dans une décharge magnétron RF [56-57]. Dans notre étude (cf. chapitre 5) nous examinerons également ce type de situation, où on utilise une décharge magnétron RF avec une cible Si et un mélange gazeux Ar/TMS/N₂.

L'ajout d'applicateurs ECR permet de créer un grand volume de plasma de diffusion permettant des dépôts très homogènes sur des substrats de grandes dimensions.

Les premiers résultats du couplage de ces plasmas pour le croissance de SiCNH ont été réalisés dans notre laboratoire lors de la thèse de A. Thouvenin [12].

Un travail significatif a été réalisé au laboratoire ICCF. Le réacteur utilisé combine 2 magnétrons et 4 applicateurs ECR en vue de déposer des films de SiCN:H à partir du mélange gazeux CH₄/N₂/Ar et une cible Si [41]. En augmentant le taux d'azote dans le mélange gazeux, on obtient une variation de l'indice de 2,33 à 1,82 (à 633 nm) et du gap de Tauc de 3 à 4,8 eV correspondant à des films de type SiCN:H qui évoluent du type SiC:H au type SiN:H (voir Figure I-5). Par ailleurs, le gap d'Urbach [58] indicateur du désordre de structure des films obtenus diminue avec le taux d'azote dans le mélange gazeux (voir Figure I-5). L'augmentation d'azote dans le mélange gazeux s'accompagne de la diminution de la somme des bandes X-H (X = C, N et Si) déterminées à partir des mesures FTIR (Fourier Transform Infra Red spectroscopy)(voir Figure I-6).

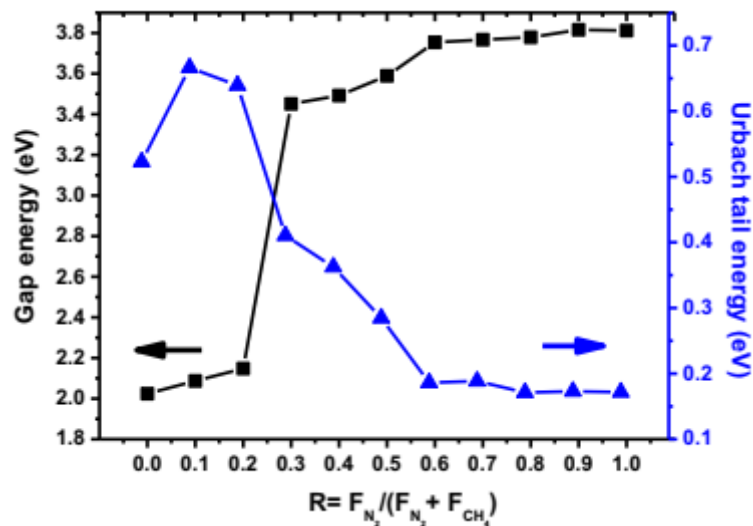


Figure I-5 : Evolution des gaps de Tauc et d'Urbach en fonction du taux relatif d'azote dans le mélange gazeux [58].

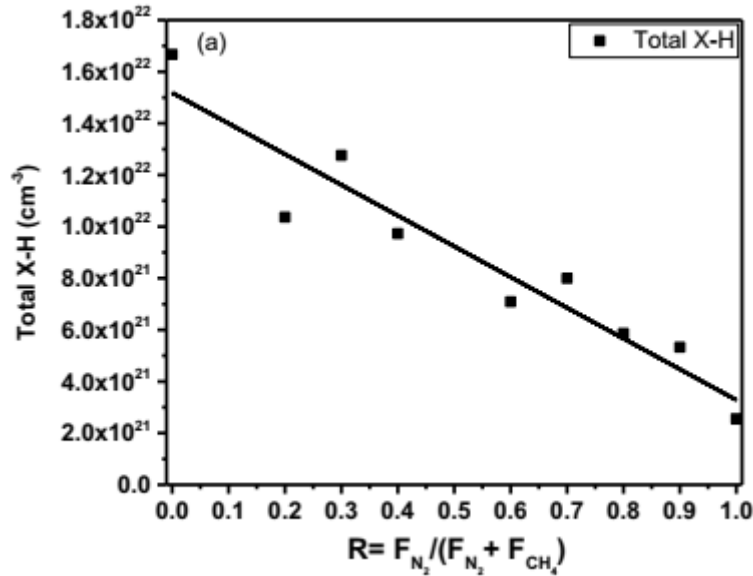


Figure I-6 : Evolution de la densité de liaisons X-H (X=Si, N et C) obtenue à partir de mesures FTIR en fonction du taux relatif d'azote dans le mélange gazeux [58].

Les potentialités du procédé dual sont très importantes. Toutefois, afin de bien maîtriser ce procédé de dépôt par plasma, il est nécessaire de développer des outils de diagnostic in-situ. Les diagnostics optiques sont très bien adaptés pour ce travail parce qu'ils ne perturbent pas le plasma ni le film en cours de dépôt. C'est ce que nous avons développé dans notre étude, et ci-dessous nous donnons un petit aperçu de la littérature.

I.5 Méthodes optiques de caractérisation :

La compréhension d'un procédé nécessite différentes techniques de caractérisations de la couche déposée et également du plasma. En effet, la composition chimique du dépôt est liée aux espèces réactives dans le plasma. Il est alors intéressant de caractériser à la fois le plasma et la couche mince en cours de dépôt.

La spectroscopie optique d'émission (SOE) est un outil très utile pour le contrôle des procédés de dépôt par plasma. En combinant ce diagnostic avec une technique optique de caractérisation de surface telle que la réflectométrie et la spectrométrie infra-rouge nous sommes bien outillés pour étudier le procédé.

I.5.1 La spectroscopie optique d'émission :

Pour les dépôts des films de SiCN :H, les mélanges gazeux utilisés sont constitués de plusieurs molécules telles que SiH₄, TMS, HMDSN, ... comme précurseur de Si et de C puis N₂, NH₃, ... pour l'apport en azote, diluées dans Ar. Dans les plasmas de ces mélanges, on peut créer plusieurs espèces atomiques et moléculaires dans des états

excités qui se dés excitent radiativement. La spectroscopie optique d'émission est très utile pour examiner l'évolution de ces espèces radiatives en fonction des paramètres du procédé.

Par exemple, les travaux de Plujat [59] sont dans le mélange TMS/NH₃/Ar dans une décharge micro-onde répartie. Ces mesures permettent de mesurer les intensités des espèces réactives présentes et alors de contrôler le procédé de dépôt.

Welzel *et al.* [60] ont travaillé dans un mélange gazeux de TMS/N₂/H₂/Ar dans une décharge ECR pour déposer des films de SiCN :H.

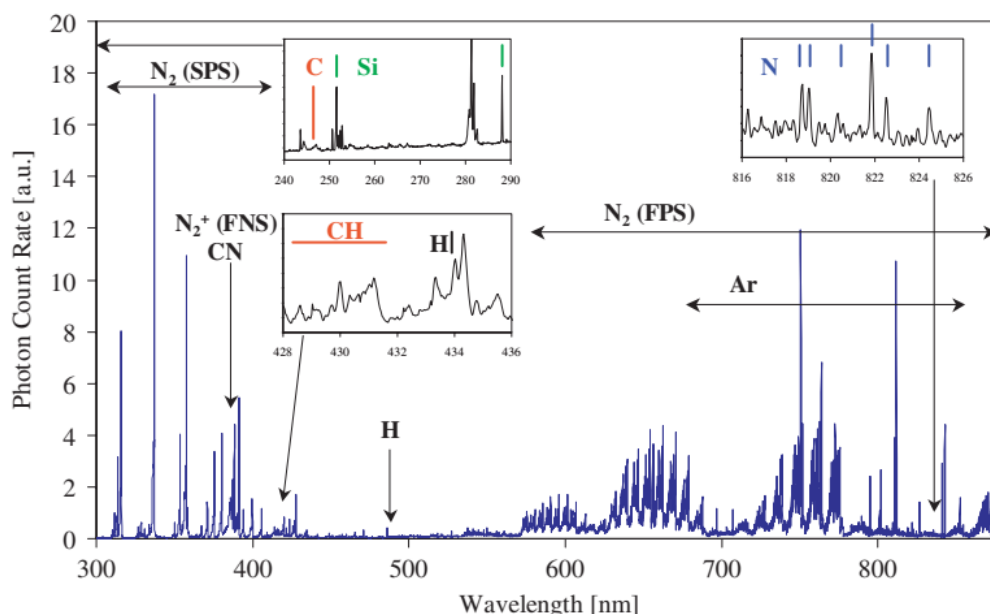


Figure I-7 : Spectre typique de l'émission d'un plasma ECR dans une zone proche du porte échantillon qui est laissé au potentiel flottant [60].

Le spectre général de ces décharges est présenté dans la Figure I-7. Les mesures sont réalisées dans les conditions plasma : puissance microonde 400 W, débit de Ar 20 sccm, débit de N₂ 180 sccm, pression totale de 0,5 Pa, porte-substrat au potentiel flottant. La plage de mesure en émission est de 245 à 900 nm. Le premier (550–900 nm) et le second (280–450 nm) système positif de N₂ sont observés, et également le premier système négatif de N₂⁺ (391 et 427 nm). Les lignes atomiques de Ar sont intenses, celle de Ar⁺ un peu moins et sont comprises entre 680 and 900 nm. L'hydrogène moléculaire est également présent. Dans certaines conditions on peut observer les raies H_α, H_β voire H_γ, et également les séries Si I et Si II du silicium ainsi que le carbone atomique à 247,86 nm. On peut aussi observer les bandes moléculaires

de CH à 431 nm, NH à 324 et 336 nm et CN vers 388 nm. Ces deux dernières bandes étant masquées par les bandes de N_2 ou N_2^+

La composition chimique des films déposés dépend fortement des flux des précurseurs [20, 41, 60], et il est parfois difficile de relier simplement les évolutions des raies d'émission des espèces et la composition chimique des films obtenus.

I.5.2 Caractérisation du dépôt in-situ

Le contrôle du procédé de dépôt des films minces transparents dans une plage du spectre électromagnétique donnée peut être réalisé à l'aide de diagnostic optique des films en cours de croissance. La réflectométrie est un outil assez simple à mettre en œuvre pour déterminer le produit $n \cdot d$ (n est l'indice optique de la couche et d son épaisseur) en cours de dépôt. Cette technique a été développée par plusieurs auteurs [61]. Dans ces travaux on s'intéresse à l'évolution de la réflectance des couches minces en fonction des paramètres de dépôt de films d'AlN dopé Er par plasma magnétron RF au cours du temps. Ainsi, connaissant la vitesse de dépôt et en maîtrisant le procédé grâce à des mesures ellipsométriques spectroscopiques ex-situ, il est possible d'accéder à l'indice complexe de la couche mince dans le visible et à l'épaisseur de la couche déposée en temps réel. Cette technique est très utile pour la synthèse de couches antireflet par exemple.

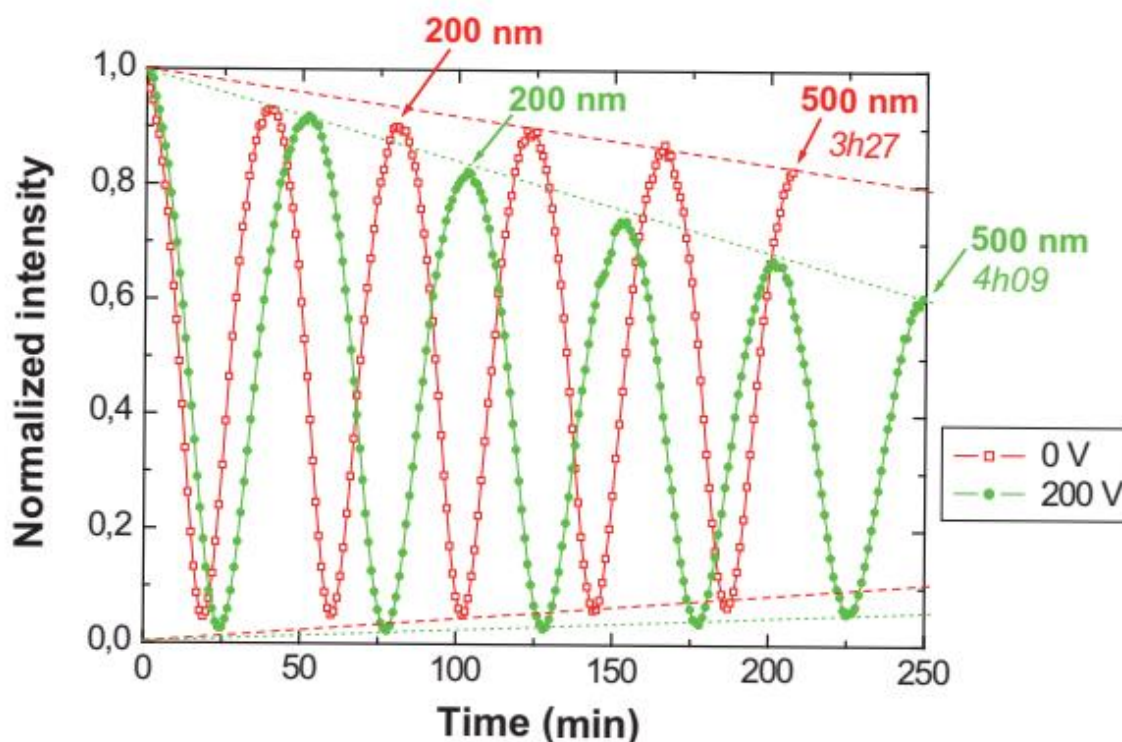


Figure I-8 : intensité des signaux de réflectométrie obtenus in-situ en cours de croissance jusqu'à une épaisseur 500 nm de films d'AlN dopé Er pour deux polarisations DC (0 et -200V)[61].

Dans les années 90, on a assisté au développement de l'ellipsométrie comme technique de contrôle des dépôts de couches minces transparentes. Le domaine spectral est d'abord limité au rouge à 632 nm grâce à l'utilisation d'un laser He/Ne puis est étendu dans le visible avec des lampes Xe et enfin, un peu plus tard, dans l'IR. L'ellipsométrie spectroscopique dans le visible [62] permet d'accéder à n et d en cours de dépôt moyennant plusieurs types de modèles qui sont parfois assez complexes.

L'introduction de l'ellipsométrie IR [63] permet d'accéder en plus à la signature chimique de la couche mince (bandes d'absorption) mais les modèles employés sont encore plus élaborés que ceux de l'ellipsométrie dans le visible. Cette technique n'a pas connu le succès commercial qu'a connu l'ellipsométrie spectroscopique dans le visible.

La spectrométrie FTIR est une technique extrêmement développée ces 40 dernières années. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse de produits massifs, liquides, en couches minces... Dans les cas des couches minces cette technique est couramment utilisée surtout en transmission, mais également en réflexion si les couches minces ne sont pas transparentes. La théorie de la spectroscopie IR et quelques applications de l'étude des surfaces et interfaces est bien développée dans l'ouvrage de Chabal [64].

Barth *et al.* [65] ont réalisé les premières études de FTIR in-situ en réflexion sur des dépôts de BN dans un plasma d'arc à cathode creuse. Dans cette étude, les mesures de FTIR ont permis de déterminer la différence de signature entre c-BN et h-BN et l'évolution du produit $n.d$ au cours du dépôt et d'accéder à la composition chimique de la couche déposée.

Raynaud *et al.* ont développé un montage optique multipassage pour l'analyse du plasma par absorption IR [66]. Dans ce montage (voir Figure I-9), le faisceau IR est envoyé à l'intérieur du réacteur par le hublot supérieur (Figure I-9-a), il subit plusieurs réflexions grâce à des miroirs recouverts d'or dans le but d'augmenter le chemin optique afin d'avoir suffisamment de signal d'absorption IR des radicaux et molécules présentes dans le chemin du faisceau IR. Ce montage optique particulier ne peut pas être intégré facilement dans une machine industrielle de dépôt par plasma, toutefois, c'est extrêmement utile pour des études amont de développement de couches minces particulières.

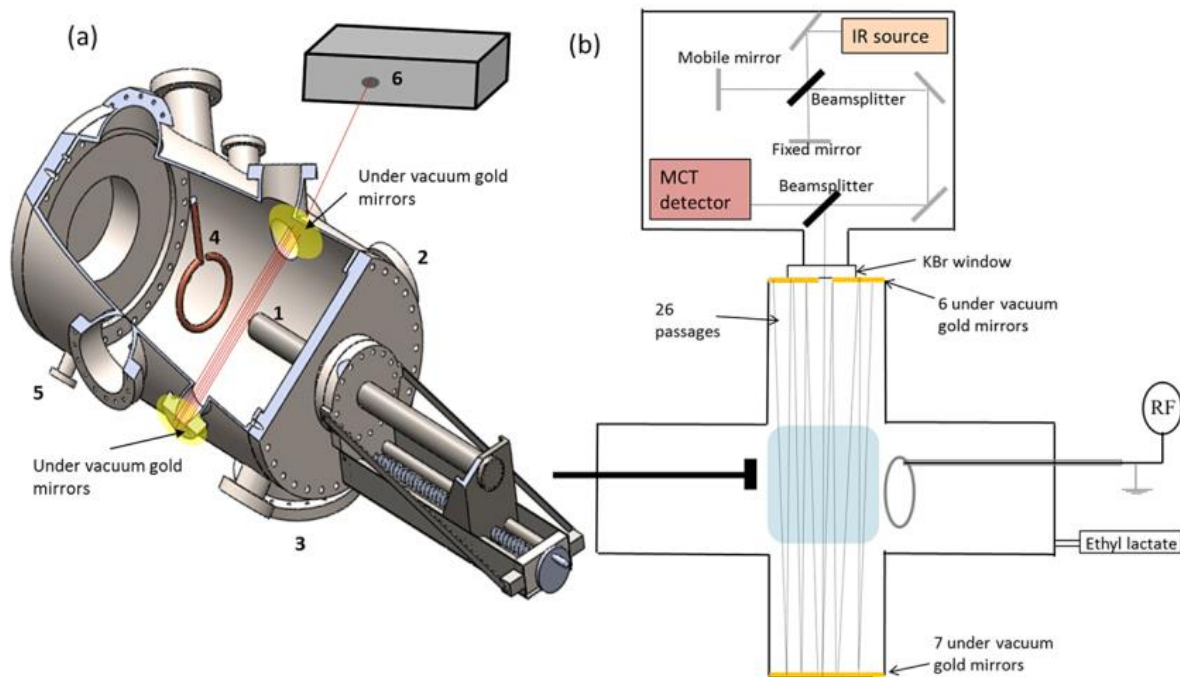


Figure I-9 : (a) schéma 3D du dispositif expérimental utilisé par l'équipe de Raynaud *et al.* [66], (b) schéma 2D du dispositif expérimental de multi-réflexion in-situ de spectroscopie FTIR qui montre l'emplacement du spectromètre. Le carré bleu représente la région d'absorption dans le plasma pour laquelle nous détectons le signal FTIR.

Pour des pressions de travail plus élevées le chemin optique devient suffisant pour observer la signature chimique IR des molécules de gaz formées [55].

Les premiers travaux utilisant la spectroscopie FTIR in-situ dans notre réacteur ont été réalisés dans la configuration en transmission [12], où l'échantillon est fixé verticalement sur le porte échantillon. Cette étude donne des résultats très intéressants qui permettent de suivre l'évolution du dépôt au cours du temps. Cette étude sera étoffée dans le chapitre 3. Ici, nous présentons quelques résultats significatifs obtenus.

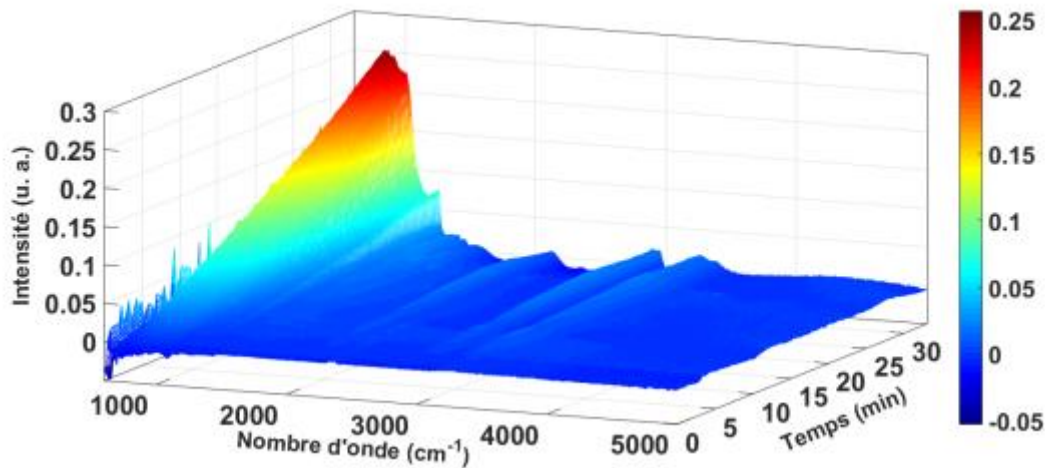


Figure I-10 : Spectres FT-IR corrigés d'un film SiCN :H obtenus in situ en transmission dans un plasma ECR dans le mélange TMS/Ar/N₂ en fonction du temps [12].

La Figure I-10 présente les spectres FT-IR obtenus in situ, en transmission, en fonction du temps de dépôt, dont la ligne de base est corrigée des oscillations provenant des interférences dans le film mince SiCN :H. L'auteur [12] utilise un plasma ECR dans le mélange gazeux TMS/Ar/N₂. Dans cette expérience, l'azote a été introduit dans le réacteur à la 26^{ème} minute. Nous constatons la bonne sensibilité de la technique sur la région finger-print de 500 à 1100 cm⁻¹, dans laquelle la contribution du pic de SiN (environ 980 cm⁻¹) devient de plus en plus prépondérante. On peut également voir les modifications dans les contributions des bandes CH et NH à partir de l'introduction de l'azote. Ces observations sont devenues possibles grâce à l'élimination des oscillations des lignes de base des spectres par le logiciel ASUVIR¹ que nous avons développé au sein du laboratoire.

La configuration précédente dans laquelle les mesures FTIR in situ sont en transmission pose quelques problèmes comme par exemple l'inhomogénéité de l'épaisseur des films déposés (cf chapitre 3). En plus on ne peut pas contrôler la température de dépôt, ni chauffer l'échantillon en cours du dépôt.

Dans le travail de cette thèse, nous avons apporté des modifications significatives au dispositif expérimental. Dans le cadre du couplage des plasmas, il est maintenant possible d'étudier in-situ en réflexion par spectroscopie FTIR la croissance des films minces de SiCN :H à la température souhaitée.

¹ ASUVIR : Analyse Spectrale UV-visible et IR.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse des travaux dans la littérature qui nous montrent toutes les potentialités d'utilisation des films SiCN:H. La composition chimique et les propriétés physiques requises pour une application donnée dépendent à la fois du mélange gazeux et du procédé plasma de dépôt. Les méthodes optiques aussi bien pour la caractérisation des plasmas de dépôt, que les couches minces, sont des outils de choix dans l'optimisation du procédé.

Les procédés dual qui utilisent soit plusieurs types de décharge plasma, ou des décharges magnétron réactives à base d'organosiliciés apparaissent comme des techniques très innovantes et prometteuses. C'est ce que nous allons exposer dans ce manuscrit.

Le développement du manuscrit est le suivant. Le chapitre 2 est dédié à la description du dispositif expérimental utilisé en général dans cette étude. Le chapitre 3 détaille les techniques optiques de caractérisation des couches minces, en particulier le cas de la réflectométrie visible, et la spectroscopie FTIR. Cette dernière technique est également développée pour les études in-situ de la croissance de films minces de SiCN:H en transmission et réflexion.

Le chapitre 4 est dédié à la présentation de trois études complètes réalisées pour déposer des films minces de SiCN:H soit en plasma ECR, soit en plasma dual combinant un plasma ECR et un plasma magnétron RF, et finalement un plasma dual en utilisant un magnétron RF avec une cathode Si dans le mélange TMS/N₂/Ar. Dans chacun des trois cas, nous examinerons les résultats des diagnostics optiques du plasma en émission, et des couches minces en cours de croissance et post croissance.

Enfin une conclusion générale et des perspectives à ce travail seront présentées.

II. Chapitre II : Environnement expérimental

Dans ce chapitre nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé pour cette étude. Dans la première partie de ce chapitre, je décris le réacteur que nous avons utilisé et les modifications que nous y avons apporté afin de pouvoir mener cette étude. La deuxième partie est consacrée aux différences techniques de diagnostic in-situ en s'appuyant sur la réflectométrie visible, la spectroscopie FTIR et le logiciel de traitement de donnée ASUVIR que nous avons développé au laboratoire, et les mesures réalisées in-situ. Ensuite nous décrivons la caractérisation par FTIR ex-situ en transmission des couches minces déposées. La troisième et dernière partie de ce chapitre présente les techniques de diagnostic ex-situ comme la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Réacteur de dépôt

Le réacteur utilisé pour notre étude a été réalisé en partie au laboratoire. La Figure II-1 est une photographie de ce réacteur dans sa nouvelle version. Dans la Figure II-2 nous avons réalisé un schéma du réacteur, vue de dessus. Il est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable d'un diamètre de 36,5 cm et d'une hauteur de 36 cm. Une chemise interne amovible en acier inoxydable protège les parois des dépôts et facilite l'entretien et le nettoyage de la machine. Huit ouvertures sont réparties à mi-hauteur autour de l'enceinte tous les 45°. Elles permettent d'introduire les 4 antennes sources du plasma micro-onde ECR, et de voir le plasma et de réaliser des diagnostics optiques à travers des hublots en quartz pour la partie UV-Visible et en ZnSe pour l'IR. Quatre autres hublots sont positionnés autour de l'enceinte tous les 90° dans un plan supérieur ; ils ont une inclinaison de 45° et ils sont centrés pour viser le porte échantillon situé au centre bas de l'enceinte. Ils permettent de réaliser des diagnostics optiques en réflexion tels que la réflectométrie dans le domaine UV-Visible et la spectroscopie FTIR in-situ. La bride supérieure de l'enceinte est dotée de cinq ouvertures dont une (localisée au centre) permet d'introduire un magnétron de deux pouces alimenté en RF, et quatre autres qui sont destinées aux jauges de pression et à l'injection des gaz.

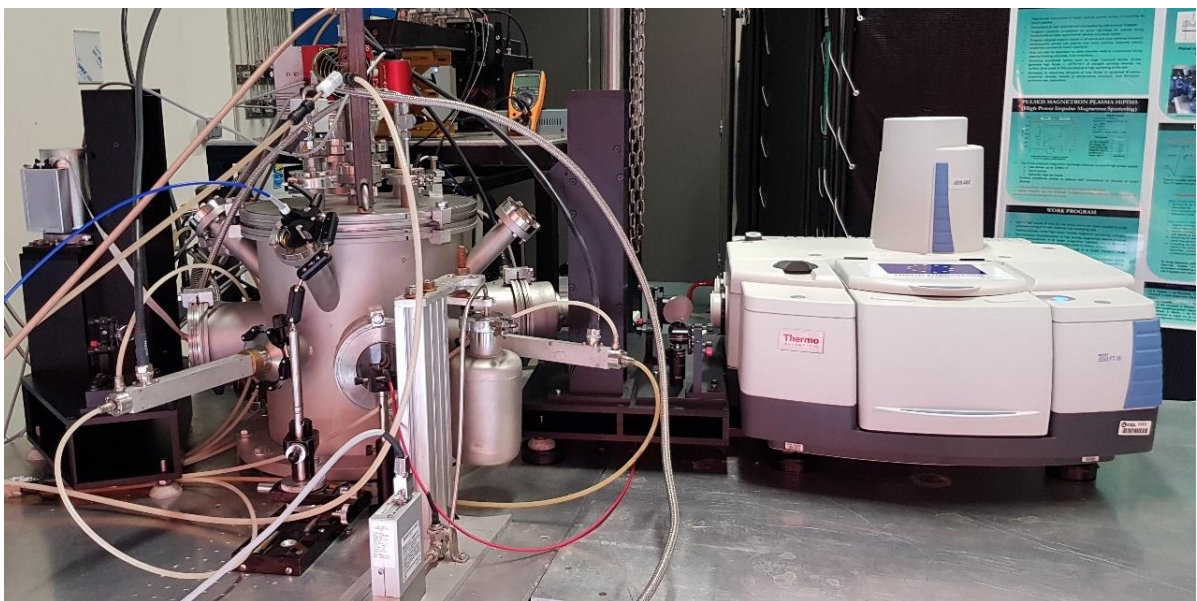


Figure II-1 : photographie du réacteur de dépôt avec à droite le spectromètre IR utilisé pour cette étude.

1. Enceinte
2. Antennes ECR
3. Magnétron RF
4. Porte échantillon
5. Pompe turbomoléculaire
6. Hublots ZnSe
7. Hublots quartz
8. Spectromètre FTIR
9. Détecteur IR externe
10. Faisceau IR
11. Spectromètre Optique Visible
12. Fibre optique
13. Lampe spectrale UV-Visible
14. Détecteur visible étendu
15. Faisceau visible étendu

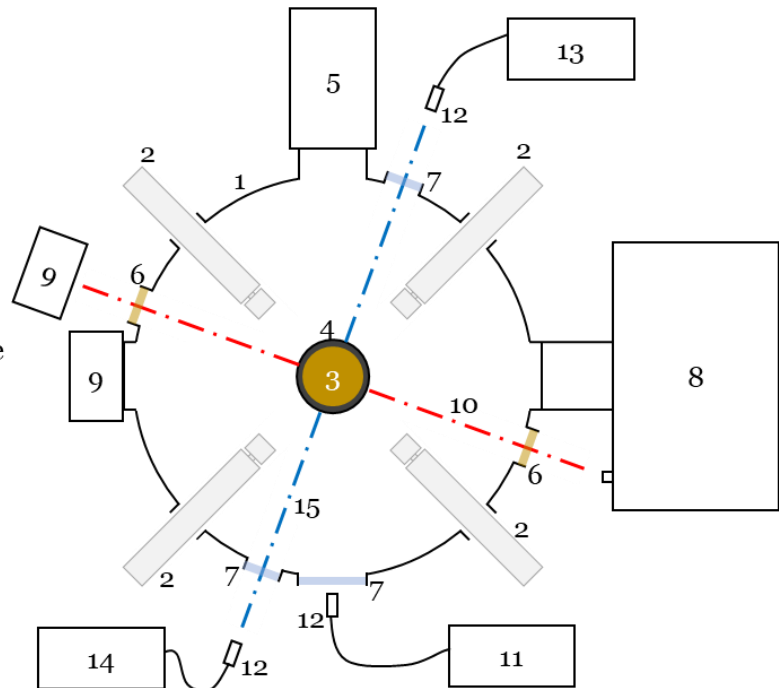


Figure II-2 : Vue de dessus du réacteur de dépôt et implantation des différents diagnostics optiques.

II.1.2 Mesure de la pression et éléments de pompage

II.1.2.1 Mesure de la pression

La pression est mesurée par deux jauges différentes. Une jauge capacitive (CMR 374 Pfeiffer Vacuum) qui permet mesure une pression comprise entre 1×10^{-3} et 1×10^{-2} mbar. Une autre jauge contient un module Piranni et un module cathode froide (Compact Full Range Gauge PKR 261). Elle mesure un domaine de pression plus large allant de la pression atmosphérique jusqu'à 1×10^{-9} mbar.

II.1.2.2 Eléments de pompage

Deux pompes assurent l'établissement du vide dans le réacteur. Une pompe à palettes (Oerlikon Leybold Vacuum TRIVAC D 25 B) qui permet d'atteindre un vide primaire de quelques 1×10^{-3} mbar. Une pompe turbomoléculaire (HiPace 300 C Pfeiffer Vacuum) réalise un vide secondaire pouvant aller jusqu'à 1×10^{-7} mbar.

La régulation de la pression de travail, et également de la vitesse de pompage, est assurée par une électrovanne de laminage placée entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire. La position de la vanne est contrôlée à l'aide d'un logiciel. Ce contrôle peut être manuel, ou automatique.

II.1.3 Substrat

II.1.3.1 Porte substrat

Un porte substrat de deux pouces de diamètre est situé au centre en bas du réacteur. Les substrats sont placés sur une plaque en molybdène. Cette plaque, électriquement isolée du reste du porte substrat, peut être polarisée. Dans notre étude, le porte substrat est soit flottant, soit relié à la terre.

En dessous de la plaque en molybdène, une plaque de tantale découpée de manière à assurer un chauffage homogène sur toute la surface du porte échantillon assure le chauffage par effet Joule. Un thermocouple, logé dans la face arrière de la plaque de molybdène relève la température. Le porte substrat est équipé d'un mécanisme permettant un déplacement en hauteur. Dans la Figure II-3 nous présentons des photos vues de dessus et de profil ainsi qu'un schéma du porte-substrat. Le porte substrat est supposé être chauffé jusqu'à 600°C selon son fabricant. Nous fonctionnons à la température de 400°C.

L'alimentation se fait grâce à une alimentation *TDK-Lambda Z20-10*, programmée pour réguler la température selon un cycle de montée et descente en température prédéfini.



Figure II-3 : Schéma et photos vue de dessus et de profil du porte substrat

II.1.3.2 Choix et préparation des substrats

Deux types de substrats sont utilisés : du silicium cristallin et de la silice fondue.

Les substrats de silicium cristallin d'orientation (100), sont faiblement dopés (résistivité $< 0. \Omega$), et sont polis sur les deux faces. Ils sont choisis avec une épaisseur de 500 μm afin d'assurer une transmittance correcte dans le domaine infrarouge, nous reviendrons sur ce détail dans le chapitre 3. Ils sont donc employés pour réaliser les mesures d'absorption IR en transmission.

Pour les études de FTIR in situ en réflexion, nous avons également utilisé des substrats Si(100) fortement dopé (résistivité $< 0.1 \Omega$). Dans le cas présent, nous avons eu besoin de minimiser la transmittance des substrats et favoriser leur réflectance.

Les substrats de silice fondue (type Suprasil®) présentent une grande transmittance dans le visible étendu et particulièrement dans le proche UV. La plage de transmission va de 190 nm à 2600 nm. Ils sont donc employés pour réaliser les mesures de spectroscopie de transmission UV-visible.

Les substrats sont placés l'un à côté de l'autre sur le porte substrat. Avant l'introduction dans la chambre de dépôt, les substrats subissent une procédure de nettoyage. Ils passent successivement par un bain d'acétone et d'éthanol, dans un bac à ultrasons pour une durée de 15 minutes chacun. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'argon. Dès l'introduction dans le réacteur, le pompage est déclenché jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire (environ 10^{-7} mbar en moins d'une demi-heure).

II.1.4 Injection des gaz

II.1.4.1 Précurseurs organosiliciés

Dans ce travail, nous avons utilisé le tétraméthylsilane (TMS) comme précurseur de silicium de carbone et d'hydrogène. Il est de formule chimique $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, et contient à la fois un atome de silicium, quatre atomes de carbone, et douze atomes d'hydrogène. Le modèle éclaté de cette molécule est présenté dans la Figure II-4.

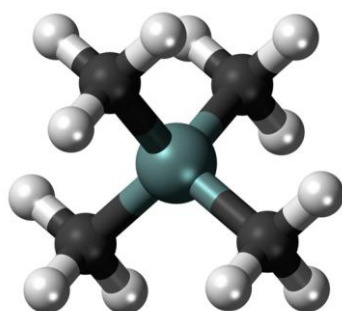


Figure II-4 : Modèle éclaté de la molécule de tétraméthylsilane TMS avec les atomes d'hydrogène en blanc, de carbone en noir et de silicium en vert.

Le TMS présente l'avantage d'être plus stable que le silane (SiH₄) à température ambiante. Le silane est très utilisé dans l'industrie de la microélectronique comme source gazeuse de silicium. Il est pyrophorique et peut donc s'enflammer facilement au contact de l'air. Son utilisation nécessite des mesures de sécurité appropriées. Le TMS réduit la dangerosité du procédé et les coûts de sécurité. Il ne s'oxyde pas au contact de l'air (ou très faiblement) et il est liquide à température ambiante. Sa température de fusion est de -99°C et sa température d'évaporation de 26,6°C. Il possède une masse molaire de 88,23 g/mol. Les énergies de liaison dans la molécule de TMS sont présentées dans le Tableau II-1.

Liaison	Énergie (eV)
Si-C	3,12
C-H	4,31

Tableau II-1 : Énergies de liaison dans la molécule de TMS [12].

Dans notre dispositif, le TMS est emmagasiné dans un flacon sous une pression réduite, équivalente approximativement à la pression dans le réacteur (quelques micro Bar). La pression de vapeur saturante de TMS est de 0,96 bar à 25°C. A une pression réduite le TMS est donc sous forme gazeuse ce qui nous permet de l'injecter dans le réacteur via un débitmètre gazeux standard.

Dès l'introduction de TMS dans ce flacon, il est mis sous vide, et ensuite solidifié dans l'azote liquide afin d'éliminer les traces d'oxygène dans le réservoir. Le débitmètre utilisé pour TMS est un modèle Aera FC-7700CU calibré pour N₂ à 20 sccm en pleine échelle. Pour connaître le vrai flux de TMS délivré par le débitmètre étalonné pour un autre gaz, il faut calculer le facteur de correction FC, dont la formule est ci-dessous :

$$FC = \sqrt{\frac{PS_{ref}}{PS_{nouv}} \times \frac{P_{nouv}}{P_{ref}} \times \frac{T_{ref}}{T_{nouv}}} \quad (II-1)$$

Avec PS_{ref} et PS_{nouv} les poids spécifiques des gaz, P_{ref} et P_{nouv} les pressions exercées par ces gaz, et T_{ref} et T_{nouv} les températures des gaz. Ici le gaz de référence est le diazote et le nouveau gaz est le TMS. On considère que les pressions et les températures des deux gaz sont les mêmes et seuls les poids spécifiques entrent en jeu.

Le poids spécifique d'un gaz n'est autre que sa densité relative par rapport à celle de l'air. Or, la densité ρ d'un gaz se calcule en effectuant le rapport de sa masse molaire m_{gaz} par la masse molaire de l'air (m_{air}=28.97 g/mol). Donc, PS_{gaz} = m_{gaz}/m_{air}, et l'équation ((II-1) devient :

$$FC = \sqrt{\frac{m_{ref}}{m_{nouv}}}$$

Comme $m_{N_2} = 28,01 \text{ g.mol}^{-1}$ et $m_{TMS} = 88,23 \text{ g.mol}^{-1}$, alors $FC = 0,563$. On peut considérer alors que le débitmètre, utilisé pour l'introduction de TMS, est calibré pour TMS avec 11,26 sccm comme valeur de la pleine échelle.

II.1.4.2 Autre gaz

L'hydrogène, l'azote et de l'argon sont également introduits pour la synthèse des couches minces de SiCN:H dans le cas du procédé hybride. L'azote et l'argon proviennent d'une alimentation centrale au sein de l'IJL, par contre l'hydrogène est généré par un générateur Parker Balston H2PEM-260 individuel. Les caractéristiques et les débitmètres utilisés pour l'injection de ces gaz sont détaillés dans le Tableau II-2.

L'argon est le gaz porteur du plasma, il joue le rôle d'un diluant sur les précurseurs. L'azote N_2 et l'hydrogène H_2 sont injectées dans le mélange plasmagène dans le but de la variation de la composition des dépôts ainsi de leurs caractéristiques.

Gaz	Provenance	Pureté	Modèle débitmètre - pleine échelle
H_2	Générateur Parker Balston H2PEM-260	99,9995 %	Aera FC-7700CD – 20 sccm
N_2	Alphagaz 2	99,9999 %	Aera FC-R7700CD – 20 sccm
Ar	Alphagaz 2	99,9999 %	Aera FC-7700CU – 100 sccm

Tableau II-2 : Caractéristiques des gaz et des débitmètres utilisés

II.1.5 Génération du plasma

Le réacteur utilisé dans ce travail permet de générer, séparément ou en même temps, deux types de plasma :

- Plasma ECR assuré par quatre antennes ou applicateurs alimentées en micro-onde (2,45 GHz). L'injection de précurseur comme le TMS dans ce type de plasma permet de réaliser des dépôts par PACVD.
- Plasma RF (à 13,56 MHz) assuré par un magnétron. Le magnétron est muni d'une cible de 2 pouces permet de réaliser des dépôts par PVD réactive, parfois avec injection de TMS. Ce procédé est appelé dans notre cas hybride précurseur. Dans le cas du couplage des deux plasmas, nous l'appelons hybride plasma. Dans les deux cas ce sont des procédés PACVD.

Le travail de la thèse s'appuie sur la combinaison de ces 2 types de plasma pour l'élaboration de films minces de SiCN:H. La partie suivante décrit les deux types de plasma utilisés.

II.1.5.1 Antenne ECR

Le Principe de la résonance cyclotronique électronique ECR (electron cyclotron resonance ou RCE résonance cyclotronique électronique en français) est le suivant. Le confinement d'électrons, à l'aide d'un champ électrique oscillant et d'un champ magnétique adapté à la fréquence de l'onde, conduit à la génération d'un plasma. La Figure II-5 présente une photo du plasma ECR dans notre réacteur.

Un champ magnétique statique déplace un électron selon une trajectoire hélicoïdale le long de la ligne de champ. Un champ électrique appliqué entraîne un électron dans la même direction du champ. La résonance survient lorsque la fréquence de rotation de l'électron est égale à la fréquence du champ électrique. Pour une fréquence de 2,45 GHz, il faut fournir un champ magnétique de 875 G.

Le confinement des électrons par RCE nécessite que ceux-ci ne soient pas freinés par des collisions, et bien évidemment nécessite une quantité suffisante d'électrons. Or, la fréquence de collisions est fixée par le nombre d'espèces et donc par la pression de travail. Ainsi, la pression de travail doit être comprise entre deux limites : une limite basse, car un minimum de collisions est nécessaire à l'amorçage du plasma, et une limite haute, car un excès de collisions empêche le confinement des électrons. La pression de travail est alors limitée, et en général elle est comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} mbar.

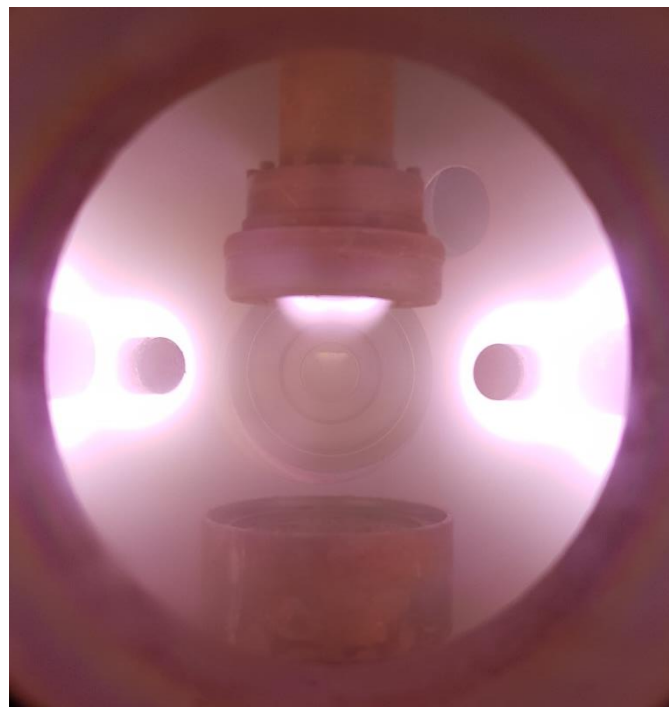


Figure II-5 : Photo d'un plasma ECR dans notre réacteur.

Dans notre cas, nous utilisons des sources dites IDECR pour *integrated distributed electron cyclotron resonance*. Ici le système aimant permanent et ligne coaxiale sont intégrés en une seule unité.

Le système est décrit sur le schéma présenté dans la Figure II-6. Chaque antenne est constituée d'un aimant permanent, en $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ produisant un champ magnétique de 875 G, placé au bout de l'antenne, et d'une ligne coaxiale qui amène l'onde électromagnétique. La puissance micro-onde à 2,45 GHz est amenée jusqu'au bout de l'antenne. L'impédance de chaque antenne peut être réglée indépendamment des autres dans le but de réduire au maximum l'absorption de l'onde dans l'antenne. Une bonne répartition des antennes dans le réacteur permet d'avoir un plasma homogène sur une grande surface de traitement.

Dans notre réacteur, quatre antennes ECR sont placées horizontalement à mi-hauteur de l'enceinte en acier au-dessus du porte échantillon ($d=12$ cm). Elles sont disposées à 90° l'une de l'autre. Ces antennes sont alimentées par un générateur micro-onde de la marque Sairem GMP 12 KE/D NUM pouvant délivrer une puissance de 1,2 kW à $2450 \text{ MHz} \pm 25 \text{ MHz}$. La puissance micro-onde est répartie en quatre parties grâce à un guide d'onde muni de 4 antennes. Elle est ensuite transférée aux applicateurs ECR par des câbles coaxiaux.

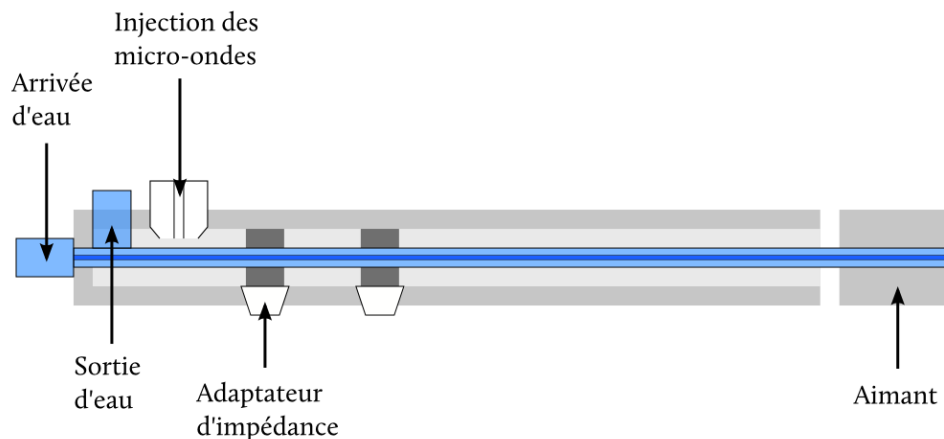


Figure II-6 : Schéma d'une antenne ECR

II.1.5.2 Pulvérisation cathodique magnétron RF

La pulvérisation cathodique consiste en l'établissement d'une décharge capacitive qui érode une cible produisant une vapeur. La vapeur produite (ou les particules pulvérisées) se condense et vient se déposer sur un substrat pour former des couches minces. Le substrat est généralement placé en face de la cathode. Dans le cas de décharge radiofréquence (RF) la cible peut être isolante. La décharge est dite asymétrique car la surface de l'anode (enceinte + porte échantillon) est beaucoup plus importante que celle de la cathode (la cible).

Dans notre réacteur la cathode est située à 10 cm au-dessus du porte échantillon. Le magnétron est de la marque MDC Caburn (voir Figure II-7), il est capable de recevoir une cible de diamètre de 2 pouces. Un générateur radiofréquence (13,56 MHz) de la

marque Advanced Energy type Dressler CESAR RF alimente le magnétron. Ce générateur peut délivrer une puissance allant jusqu'à 600 W.



Figure II-7 : Photo du magnétron utilisé dans cette étude

II.2 Diagnostics

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées et développées au cours de cette thèse. Les dépôts de couches minces obtenues sont caractérisés pendant la synthèse (in-situ) et à leur sortie du réacteur. Nous caractérisons également la décharge en cours du dépôt.

II.2.1 Diagnostics in/ex situ

Cette section regroupe les diagnostics effectués systématiquement pour chaque série d'échantillons. Ils ont été choisis pour leur utilité, disponibilité et facilité de mise en œuvre.

II.2.1.1 Spectroscopie infrarouge d'absorption à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR d'absorption est une technique d'analyse chimique non-destructive. La matière solide, liquide ou à l'état gazeux, peut être analysée par cette technique, du moment qu'il existe des liaisons présentant un moment dipolaire dans le matériau analysé. Un faisceau de photons IR, est envoyé sur la matière à analyser. L'absorption de ce faisceau est liée aux liaisons chimiques présentes dans la zone de matière sondée.

La partie suivante explique le fonctionnement de cette technique, et le phénomène d'absorption du faisceau IR par les liaisons chimiques.

Interaction onde-matière : L'énergie E d'une molécule peut être découpée en deux parties, l'énergie des électrons, l'énergie des noyaux. Ainsi, E peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{II-3}$$

Avec E_e l'énergie des *électrons*, E_v l'énergie provenant des *vibrations des noyaux* et E_r l'énergie provenant de la *rotation de la molécule*. Chaque type d'énergie est située dans une gamme d'énergie différente et nous avons $E_e > E_v > E_r$.

L'énergie d'une onde électromagnétique s'exprime par la relation $E=h\nu=hc/\lambda$, où h est la constante de Planck. Les longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique dans l'IR se situent entre 800 nm pour le proche IR et 1 mm pour l'IR lointain. Ce qui correspond à des énergies comprises entre 1,24 meV et 1,6 eV.

Par convention, les spectres d'absorption IR sont présentés en fonction du nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . Le domaine IR est divisé en 3 sous domaines spectraux : le

proche IR entre 12800 et 3330 cm^{-1} , l'IR moyen entre 3330 et 200 cm^{-1} et l'IR lointain entre 200 et 10 cm^{-1} . L'énergie de l'onde absorbée par un matériau correspond aux énergies de vibrations et de rotation des molécules.

Une liaison covalente peut être modélisée sous la forme d'un oscillateur mécanique. En prenant un cas simple de molécule diatomique, les 2 boules de masse m et M représentent les 2 atomes et le ressort de constante de raideur k représente la force de la liaison. La fréquence propre des oscillations de ce système ν_0 est définie par :

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

Avec μ est la masse réduite du système. On considère que ce système est anharmonique, l'énergie du système est alors quantifiée. Elle dépend d'un nombre quantique l (nombre entier) et d'un facteur d'anharmonicité X_e tel que :

$$E_v = \left(l + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 X_e h\nu_0 \quad (II-5)$$

L'équation $E_v = \left(l + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 X_e h\nu_0$ rend compte de l'énergie de dissociation et du rapprochement des niveaux vibrationnels avec l'augmentation de l'énergie.

Lorsqu'une onde électromagnétique de fréquence ν interagit avec une molécule, si l'énergie de l'onde est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels de la molécule ($h\nu = \Delta E$), alors l'onde est absorbée par la molécule. La molécule se met donc à vibrer. La gamme des énergies de vibration et de rotation des molécules correspond à celle des ondes IR. La spectroscopie IR d'absorption permet de sonder les niveaux vibrationnels et rotationnels des molécules. Elle permet donc d'identifier les liaisons covalentes présentes dans un matériau.

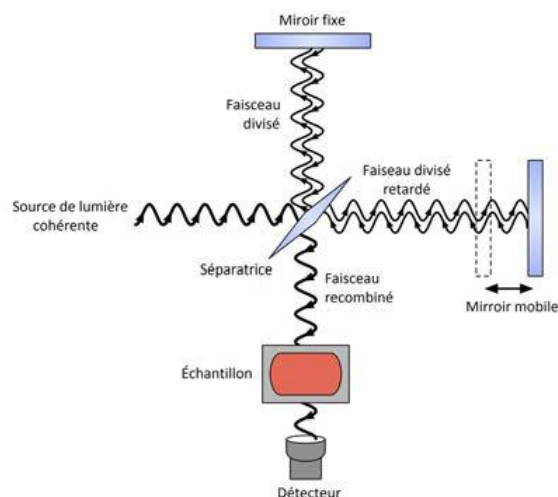


Figure II-8 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson pour la spectroscopie IR à transformée de Fourier

Spectromètre FTIR : Le principe du FT-IR repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson (voir Figure II-8). L'intérêt d'un tel dispositif se comprend en comparaison avec le fonctionnement d'un spectromètre IR dispersif. Un spectromètre dispersif exploite la séparation fréquentielle de l'énergie émise par une source IR à l'aide d'un prisme ou d'un réseau. Ce type d'appareil implique un dispositif mécanique complexe composé de nombreuses pièces mobiles, ce qui multiplie les risques de casse et de dérèglement. Un capteur recueille ensuite la quantité d'énergie transmise à travers l'échantillon pour chaque fréquence, entraînant des temps d'acquisition relativement longs.

Dans le cas d'un appareil à transformée de Fourier, une source IR produit un faisceau incident qui est modulée par un interféromètre de Michelson dont le principe de fonctionnement est résumé par la Figure II-8. Le faisceau passe ensuite à travers l'échantillon avant d'être recueilli sur le détecteur sous la forme d'un interférogramme. L'unique pièce mobile du montage est le miroir mobile de l'interféromètre. L'intensité I recueillie par le détecteur est donc fonction du déplacement du miroir mobile $I = f(\delta)$. Il est indispensable d'effectuer une transformée de Fourier inverse de l'intensité pour passer dans l'espace des nombres d'onde.

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



Figure II-9 : Photo du spectromètre FTIR *ThermoScientific Nicolet iS50*.

Appareillage L'appareil utilisé est un FT-IR *ThermoScientific Nicolet iS50* (voir Figure II-9). Ce spectromètre contient deux sources de faisceau de lumière blanche et de l'infrarouge, il permet de réaliser des mesures de 100 cm^{-1} jusqu'à 20000 cm^{-1} selon le détecteur et la séparatrice choisie. Pour les films de type SiCN :H, les bandes d'absorption sont dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} .

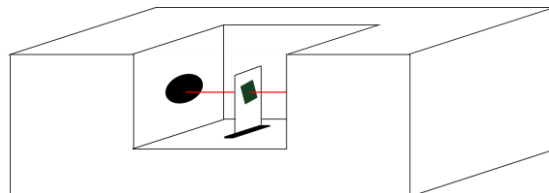


Figure II-10 : Schéma de la configuration permettant l'acquisition de mesures FTIR ex situ en transmission

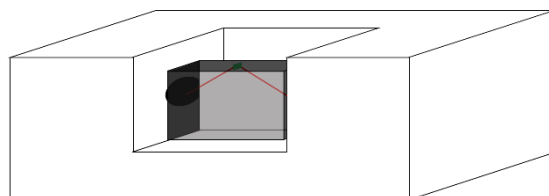


Figure II-11 : Schéma de la configuration permettant l'acquisition de mesures FTIR ex situ en réflexion

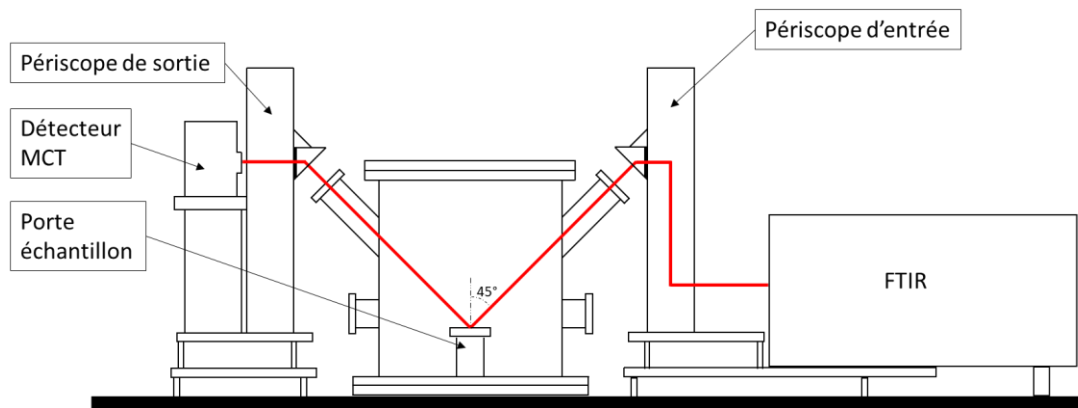


Figure II-12 : Schéma de la configuration permettant l'acquisition de mesures FTIR in situ en réflexion

Trois types de mesures ont été réalisées :

- Les mesures ex-situ en transmission consistent à acquérir le spectre FTIR en transmission d'un dépôt après sa sortie du réacteur (voir Figure II-10). Pour ces mesures, le faisceau IR arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence nul. Le faisceau transmis est détecté par un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) interne au spectromètre. Un spectre est constitué de 32 acquisitions moyennées avec une résolution de 4 cm^{-1} , ce qui évite les oscillations dans les spectres liées au substrat, en général d'une épaisseur de $500\text{ }\mu\text{m}$ dans notre cas.
- Les mesures ex-situ en réflexion consistent à acquérir le spectre FTIR en réflexion d'un dépôt après sa sortie du réacteur. Ces mesures sont réalisées grâce à un dispositif qui permet d'envoyer le faisceau IR avec un angle d'incidence donné et de récupérer ensuite le faisceau réfléchi (voir Figure II-11). Le faisceau réfléchi est, ensuite, détecté par un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) interne au spectromètre. L'angle d'incidence peut avoir une valeur allant de 30 jusqu'à 85° . Un spectre est constitué de 32 acquisitions moyennées avec une résolution de 4 cm^{-1} .
- Les mesures in-situ en réflexion consistent à acquérir le spectre FT-IR en réflexion lors de la croissance de la couche. Le faisceau IR, émis du spectromètre, passe à travers un périscope (voir Figure II-12) ensuite entre dans le réacteur par un hublot en ZnSe orienté à 45° . Ce faisceau arrive alors sur l'échantillon avec un angle d'incidence de 45° et il est récupéré, après réflexion, par un détecteur MCT. Le détecteur est situé, de l'autre côté du réacteur, à travers un deuxième périscope. Un spectre est constitué de 32 acquisitions moyennées avec une résolution de 4 cm^{-1} et un temps d'acquisition inférieur à 13 secondes.

II.2.1.2 Réflectométrie

La réflectométrie est une technique de diagnostic optique non destructif. Ce diagnostic est réalisé in-situ et il permet de suivre l'évolution de la croissance de la couche en cours du dépôt. Le dispositif est constitué d'une source lumineuse et d'un détecteur relié à un spectromètre opérant dans la même plage de longueur d'onde. La source lumineuse utilisée est une DH-2000-BAL (Ocean Optics) équipée de deux lampes, l'une au deutérium pour l'émission dans l'UV et l'autre halogène pour l'émission dans le visible. La plage d'émission de la lampe est comprise entre 200 et 1000 nm. Le spectromètre, recueillant la lumière réfléchi par le film en cours de croissance grâce à une fibre optique, est de marque Avantes, modèle AvaSpec-2048-USB2-RM (voir Figure II-13). Il couvre la même plage spectrale que la source lumineuse. Il est équipé de 3 caméras CCD couvrant tout le spectre visible et permettant l'acquisition de tout le spectre en une seule fois. Nous pouvons suivre toutes les parties du spectre visible et nous évitons celles dans lesquelles le plasma émet de la lumière.

La Figure II-14 schématise le fonctionnement de la réflectométrie sur une couche mince en cours de croissance. Le faisceau, émis par la source lumineuse UV-Visible, traverse un hublot en quartz orienté à 45°, par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. Ce faisceau est alors récupéré, après réflexion, par le spectromètre à l'aide d'une fibre optique placée également sur un hublot quartz situé à 45°.

La Figure II-14 montre, également, comment interagit le faisceau incident avec la couche mince et les conséquences sur le faisceau réfléchi. En effet, une couche mince possède 2 interfaces parallèles entre elles (air/film et film/substrat). Entre les deux interfaces, un phénomène d'interférence a lieu. Ce phénomène est lié directement au trajet optique du faisceau, qui dépend uniquement de l'indice de réfraction de la couche et de son épaisseur (produit n.d). Au cours du temps du dépôt, l'épaisseur de la couche augmente et le trajet optique est modifié par l'augmentation de l'épaisseur. Les calculs permettant d'obtenir le produit n.d sont développés dans le chapitre 3.



Figure II-13 : Photographie du spectromètre visible Avantes

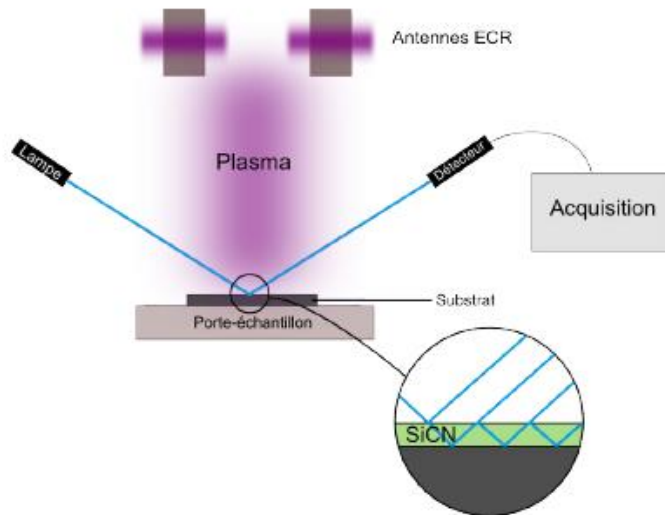


Figure II-14 : Schéma du dispositif de réflectométrie

II.2.1.3 Spectroscopie optique d'émission

La composition chimique et les propriétés du matériau du film déposé sont directement influencées par les espèces actives du plasma. La spectroscopie optique d'émission est un diagnostic utilisé pour la caractérisation des espèces émissives du plasma. La lumière due à l'émission des espèces excitées dans le plasma est récupérée par une fibre optique (UV-visible) placée à l'extérieur de l'enceinte, qui donne l'avantage de ne pas perturber le plasma.

Dans un plasma, suite à la collision ou bien à l'absorption d'un photon, une espèce peut passer dans un état électronique dit excité. Cela résulte de l'absorption d'énergie par un électron de valence qui migre alors vers un état de plus haute énergie. Une particule dans un état électronique i d'énergie E_i peut passer à un état j d'énergie inférieure E_j et cela s'accompagne de l'émission spontanée d'un photon. Un tel photon a une énergie $h\nu_{ij}$ égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques de la particule dont il est issu :

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

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

Les photons émis sont une caractéristique de la transition électronique concernée et du coup de l'espèce en question. On distingue plusieurs types d'espèce, les atomes et les radicaux et les molécules. Pour les atomes, le spectre d'émission de la transition électronique apparaît sous la forme d'une raie pour chaque transition, et avec une largeur spectrale très faible. Pour les radicaux et les molécules, la transition

électronique peut s'accompagner d'une variation d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, et le spectre apparaît dans ce cas sous forme de bandes.

Une raie ou bande d'émission donne une idée sur la population électronique du niveau supérieur de l'excitation.

Une raie d'émission est représentative du peuplement du niveau supérieur de la transition électronique à laquelle elle correspond. Si l'aspect qualitatif de la méthode apparaît immédiatement après identification des raies et des structures de bandes, il n'en va pas de même pour l'aspect quantitatif. En effet, la corrélation entre intensité I_{ji} de raie caractéristique et densité de l'espèce dans son état fondamental passe par la relation :

$$I_{ji} = C(v_{ji})A_{ji}[M_{ji}] \quad (II-7)$$

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

Les photons émis sont collectés par une fibre optique puis transmis au spectromètre. Le spectromètre utilisé est un Mechelle 5000 de la société Andor Technology. Il possède une gamme spectrale comprise entre 200 et 900 nm, et une résolution de $\lambda/\Delta\lambda=4000$. Une dizaine d'accumulations sont effectuées pour l'acquisition de chaque spectre dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit.

II.2.1.4 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage MEB permet de générer des images à partir des électrons secondaires éjectés par la surface analysée. Le principe de la technique consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon et récupérer les électrons éjectés par la surface après interaction. Les électrons sont produits par un canon à électrons comprenant une source (la cathode), un dispositif à haute tension accélérant les électrons à quelques keV (l'anode).

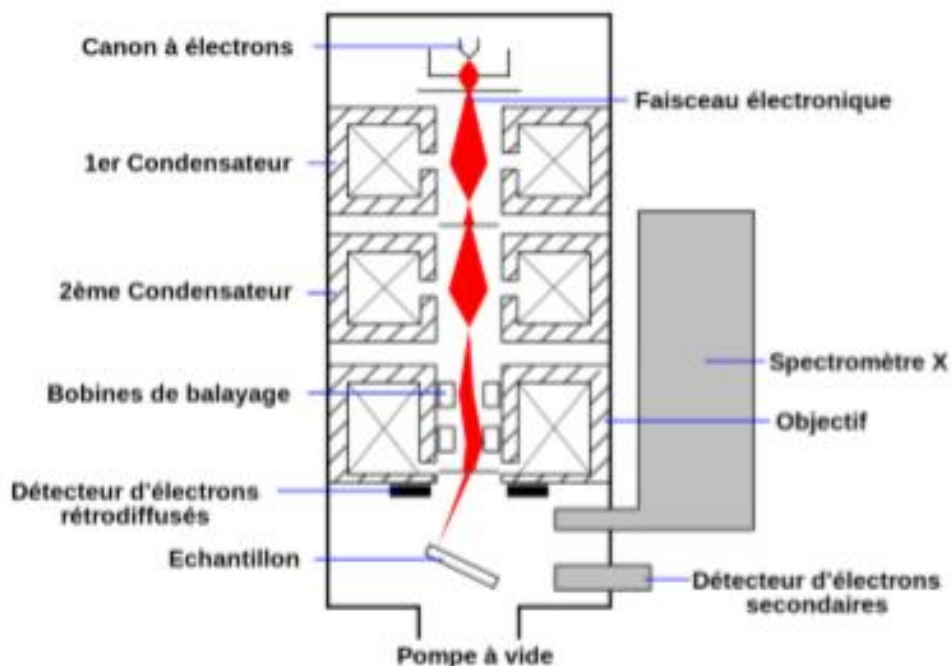


Figure II-15 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

A la sortie du canon, les électrons passent par un ensemble de lentilles électromagnétiques (des bobines) qui permet de focaliser le faisceau en un pinceau fin et intense. Ensuite, ce faisceau est concentré à la surface par un diaphragme de manière à obtenir des trajectoires parallèles d'électrons. Cette partie est comprise dans la colonne du MEB, qui est maintenue sous un vide poussé. Le diamètre du faisceau sortant de la colonne définit la résolution de l'appareil et finalement celle de l'image.

Lorsque le faisceau électronique entre en interaction avec la surface à analyser, plusieurs types d'émission se produisent. L'émission des électrons 'primaires' et 'secondaires'. Les électrons 'secondaires' sont les électrons éjectés des atomes du matériau. Ces électrons permettent la construction de l'image MEB. Les électrons 'primaires' restent sur la surface, ils peuvent avoir des énergies comparables à celle de des électrons secondaires, et par la suite ces électrons vont influencer la construction de l'image MEB. Il est donc important d'évacuer ces charges afin d'améliorer l'image. Dans le cas de matériaux isolants, la surface à analyser est métallisée à l'or ou au carbone afin de la rendre conductrice.

Le MEB utilisé dans ce travail est un *ZEISS GeminiSEM 500*, à canon à émission de champ. Les images ont été réalisées à une tension d'accélération de 1 kV pour l'ensemble de cette étude.

II.2.1.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible

A partir des spectres d'absorption UV-visible en transmission il est possible de déterminer le gap de Tauc, le gap d'Urbach, l'épaisseur et l'indice de réfraction dans la gamme allant du proche l'UV à tout le spectre visible[67]. La mesure est réalisée du proche UV au proche IR, entre 200 nm et 3000 nm (6,20 eV et 0,41 eV). Des substrats de silice fondue (Suprasil®) d'une épaisseur de 1 mm ont été choisis pour leur très faible absorption dans la gamme spectrale étudiée (UV et visible).

L'acquisition d'une mesure, commence par une mesure de la transmittance du substrat comme référence et puis par la mesure de la transmittance du substrat avec le film mince déposé.

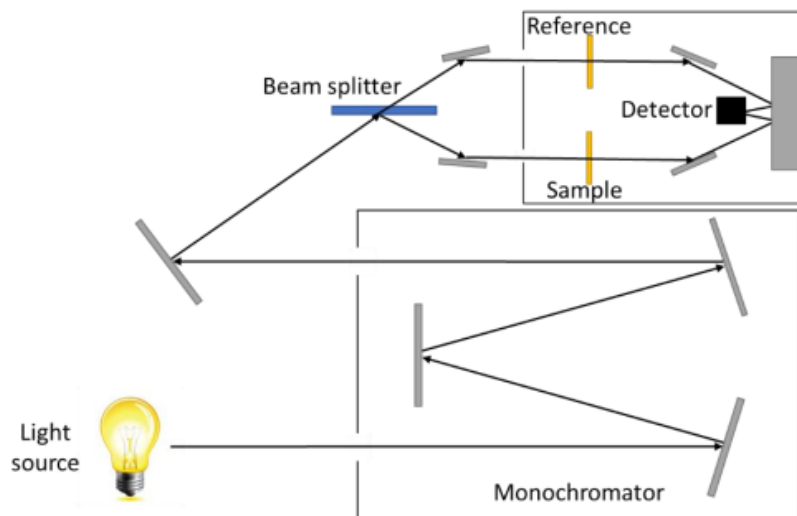


Figure II-16 : Schéma de principe de spectroscopie UV-visible en transmission à double faisceau

Le spectromètre VARIAN Cary 5000 a été utilisé pour effectuer les mesures spectroscopie d'absorption UV-visible en transmission. Dans la Figure II-16, nous présentons le schéma de fonctionnement de ce spectromètre. Une lumière UV-visible est envoyée dans un monochromateur. La séparatrice divise la lumière en deux faisceaux. Un faisceau passe dans le compartiment de référence et l'autre passe dans le compartiment de l'échantillon. Les deux faisceaux sont récupérés par le détecteur. Le faisceau qui traverse l'échantillon présente un chemin optique différent du faisceau de référence. C'est ce que nous mettons à profit pour caractériser optiquement nos échantillons.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le dispositif expérimental utilisé pendant le travail de cette thèse. Nous avons détaillé également les techniques de diagnostic du plasma et des films minces déposés.

Dans le chapitre III, nous présentons les calculs d'optique ondulatoire permettant d'accéder à la réflectance et transmittance des couches minces, puis leur application dans les techniques optiques que nous avons utilisées pour caractériser les couches minces développées. La mise au point du procédé plasma hybride de dépôt est présentée dans le chapitre IV, et les performances des différents procédés sont analysées à la lumière de ces diagnostics.

III. Chapitre III : Caractérisation de couches minces de SiCN :H
par méthodes optiques

III.1 Introduction

Ce chapitre est divisé en 2 parties. La première partie est un rappel de la théorie optique utilisée pour décrire le phénomène d'interférences de la lumière dans une couche mince et l'application de cette théorie à notre étude. La deuxième partie est dédiée à la présentation des différents diagnostics optiques, utilisés dans cette étude, pour déterminer le produit de l'épaisseur du film déposé par son indice optique « nd ».

Trois diagnostics ont été utilisés :

- la spectroscopie FTIR ex-situ en transmission.
- la spectroscopie FTIR in-situ en transmission et en réflexion résolue en temps.
- l'interférométrie dans le domaine proche ultraviolet visible résolue en temps.

L'interaction d'un faisceau lumineux avec une couche mince d'épaisseur voisine de la longueur d'onde du rayonnement peut donner naissance à différents phénomènes. Les deux aspects que l'on étudie dans cette thèse sont l'absorption du rayonnement par le matériau (vibrations des liaisons dans le cas du FTIR par exemple) et le phénomène d'interférences dû aux réflexions multiples dans la couche.

Dans ce chapitre, on s'intéresse uniquement à ce dernier phénomène. On suppose que le matériau est transparent au rayonnement incident. Cette hypothèse est évidemment fautive, elle nous permettra d'étudier simplement la structure en éliminant sur les spectres (IR par exemple) les effets caractéristiques des interférences de sorte à ne conserver que les effets liés à l'absorption du matériau comme on le verra dans le dernier chapitre.

III.2 Partie A :

III.2.1 Rappels généraux d'optique

Lorsqu'un champ électromagnétique passe d'un milieu à un autre (Figure III-1), une partie est transmise et une partie est réfléchiée. Les rapports entre le champ initial \vec{E}_i (direction de propagation \vec{k}_i) et le champ réfléchi \vec{E}_r (direction de propagation \vec{k}_r) et le champ transmis \vec{E}_t (direction \vec{k}_t) sont décrits par les coefficients de Fresnel.

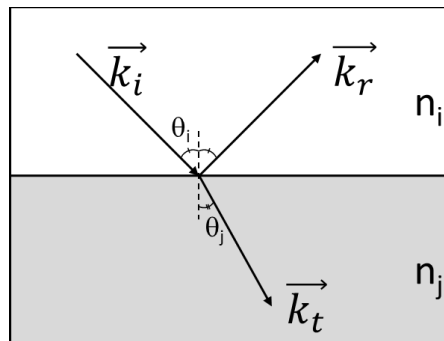


Figure III-1 : Schéma de la réflexion et de la transmission d'une onde électromagnétique à l'interface entre un milieu d'indice n_i et un milieu d'indice n_j .

Pour un faisceau incident passant d'un milieu i à un milieu j , on définit les coefficients de Fresnel en réflexion r_{ij} et en transmission t_{ij} à partir des amplitudes des champs électriques des ondes incidentes, réfléchiées et transmises.

Ces coefficients dépendent de la polarisation de la lumière incidente. L'onde polarisée perpendiculairement est notée par \perp et celle polarisée parallèlement par \parallel .

On définit alors les coefficients de réflexion et de transmission pour chaque polarisation.

$$r_{ij}^{\perp} = \frac{E_r^{\perp}}{E_i^{\perp}} ; t_{ij}^{\perp} = \frac{E_t^{\perp}}{E_i^{\perp}} \quad r_{ij}^{\parallel} = \frac{E_r^{\parallel}}{E_i^{\parallel}} ; t_{ij}^{\parallel} = \frac{E_t^{\parallel}}{E_i^{\parallel}}$$

III-1

En appliquant les conditions de continuité des vecteurs déplacement \vec{D} et induction \vec{H} pour une onde électromagnétique, on obtient les expressions usuelles des coefficients de Fresnel.

Les équations III-2 présentent ces coefficients en fonction des indices de réfraction des milieux (n_i et n_j) et des angles d'incidence (θ_i) et de réfraction (θ_j) [68 - 69]:

$$\begin{cases} r_{ij}^{\perp} = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \\ t_{ij}^{\perp} = \frac{2 n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_i) + n_j \cos(\theta_j)} \end{cases} \begin{cases} r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_i \cos(\theta_j) - n_j \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \\ t_{ij}^{\parallel} = \frac{2 n_i \cos(\theta_i)}{n_i \cos(\theta_j) + n_j \cos(\theta_i)} \end{cases}$$

III-2

La grandeur accessible à l'expérience est l'énergie de l'onde.

La grandeur I (équation III-3) exprime la puissance par unité de volume de l'onde.

$$I = cn \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \quad (Wm^{-3})$$

III-3

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide et n est l'indice du milieu.

Dans la suite de ce travail, les grandeurs utilisées seront la transmittance et la réflectance

- Réflectance :

La réflectance R est définie comme le rapport des puissances réfléchié et incidente de l'onde :

$$R_{\parallel, \perp} = \frac{I_r^{\parallel, \perp} \cos(\theta_i)}{I_i^{\parallel, \perp} \cos(\theta_i)} = \left(\frac{E_r^{\parallel, \perp}}{E_i^{\parallel, \perp}} \right)^2 = r_{\parallel, \perp}^2$$

III-4

- Transmittance :

La transmittance T est définie comme le rapport des puissances transmise et incidente du faisceau :

$$T_{\parallel,\perp} = \frac{I_t^{\parallel,\perp} \cos(\theta_j)}{I_i^{\parallel,\perp} \cos(\theta_i)} = \frac{n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i)} \left(\frac{E_t^{\parallel,\perp}}{E_i^{\parallel,\perp}} \right)^2 = \frac{n_j \cos(\theta_j)}{n_i \cos(\theta_i)} t_{\parallel,\perp}^2$$

III-5

Dans notre cas, quel que soit le diagnostic utilisé, le faisceau lumineux est non polarisé. On considèrera donc que la puissance est répartie équitablement entre les 2 polarisations :

$$R = \frac{R^\perp + R^\parallel}{2} ; T = \frac{T^\perp + T^\parallel}{2}$$

III-6

III.2.2 Système interférentiel à une couche mince sur un substrat non absorbant

Considérons une couche supposée non-absorbante et entourée par deux milieux semi-infinis (l'air d'indice n_0 et le substrat d'indice n_2) également non-absorbants. Les différentes interfaces sont considérées comme rectilignes et parallèles entre elles (Figure III-2). Nous allons alors déterminer la réflectance et la transmittance pour ce système.

Le faisceau lumineux de longueur d'onde λ se propage dans l'air d'indice $n_0=1$.

Au niveau de l'interface 1, une partie de ce faisceau est réfléchi, l'autre est transmise.

La partie transmise par l'interface 1 devient le faisceau incident pour l'interface 2. Ce faisceau va alors être en partie réfléchi et en partie transmis (Figure III-2).

L'ensemble des faisceaux réfléchis A_i (par l'interface 1) constitue un système interférentiel. L'intensité de ce système interférentiel permet de définir la réflectance. La transmittance totale est obtenue par l'intermédiaire de l'interférence de tous les faisceaux qui traversent l'interface 2 (du milieu 1 vers le milieu 2).

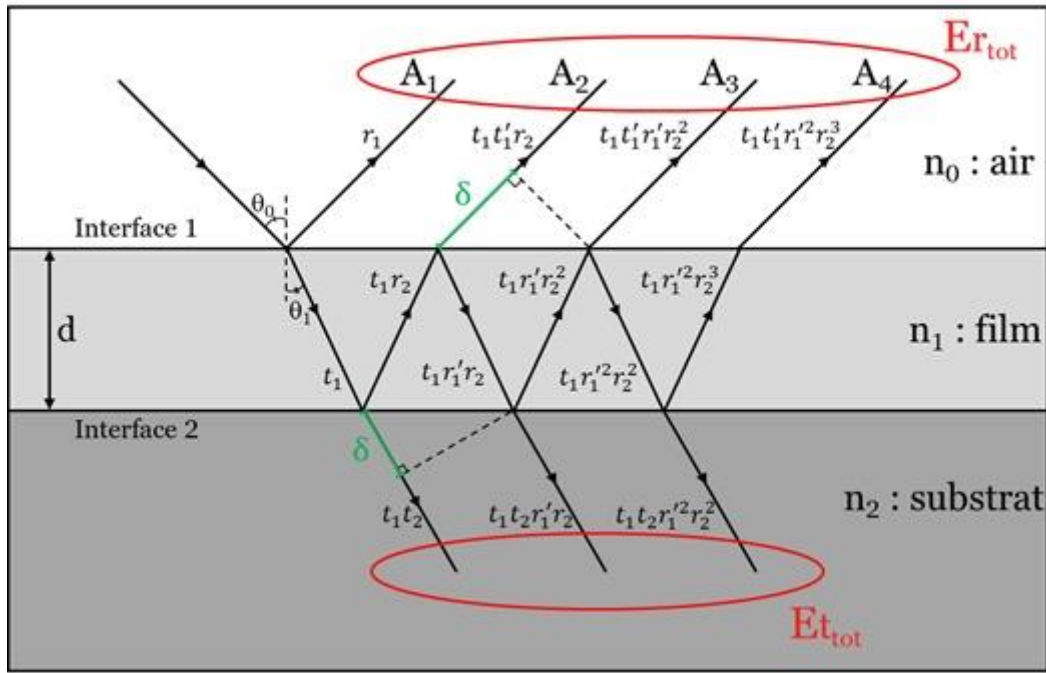


Figure III-2 : Schéma d'un système interférentiel à une couche homogène annoté des coefficients de Fresnel impliqués dans le calcul de la transmittance et réflectance.

Avec $r_1 = -r'_1 = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)}$ et $t'_1 = t_1 \cdot \frac{n_2}{n_1}$

Détermination de la réflectance et de la transmittance :

a. Réflectance :

Considérons l'ensemble des ondes émergeant dans le milieu 0. Le champ électrique total réfléchi $\vec{E}_{r_{tot}}$ est la somme de toutes les contributions \vec{E}_{r_i} correspondant aux rayons A_i avec $i=1,n$ (voir équation III-7).

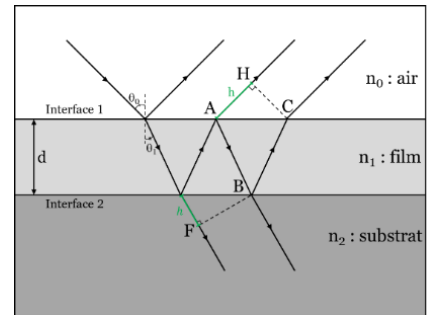
$$\vec{E}_{r_{tot}} = \sum_i \vec{E}_{r_i} \text{ et } \vec{E}_{t_{tot}} = \sum_i \vec{E}_{t_i}$$

La différence de marche entre deux faisceaux émergeants par réflexion sera donc :

$$\delta = n_1(AB + BC) - n_0(AH) = 2nd \cos(\theta_1)$$

On obtient donc : $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{4\pi}{\lambda} nd \cos(\theta_1)$

Cette différence de phase est la même entre deux faisceaux successifs.



III-7

$$\begin{cases} r_{tot} = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-i\Delta\varphi} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-i2\Delta\varphi} + t_1 t_1' r_1^2 r_2^3 e^{-i3\Delta\varphi} - \dots \\ r_{tot} = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-i\Delta\varphi} (1 - r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi} + r_1^2 r_2^2 e^{-i2\Delta\varphi} - \dots) \\ \text{posons } D = 1 - r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi} + r_1^2 r_2^2 e^{-i2\Delta\varphi} - \dots \end{cases}$$

III-8

Où D est la somme d'une suite géométrique de raison de $(-r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi})$. En remplaçant $t_1 t_1'$ par $1 - r_1^2$, la forme finale de r_{tot} est donnée par :

$$r_{tot} = \frac{r_1 + r_2 e^{-i\Delta\varphi}}{1 + r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi}}$$

III-9

b. Transmittance :

Dans le cas de la transmission de la couche 1 vers la couche 2 on obtient :

$$\begin{cases} t_{tot} = t_1 t_2 - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-i2\Delta\varphi} - \dots \\ t_{tot} = t_1 t_2 (1 - r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi} + r_1^2 r_2^2 e^{-i2\Delta\varphi} - \dots) \end{cases}$$

III-10

On obtient alors t_{tot} :

$$t_{tot} = \frac{t_1 t_2}{1 + r_1 r_2 e^{-i\Delta\varphi}}$$

III-11

La réflectance R et la transmittance T (équation III-5 et III-6) sont alors données par :

$$\begin{cases} R = r_{tot} \cdot r_{tot}^* = \frac{r_1^2 + 2 r_1 r_2 \cos(\Delta\varphi) + r_2^2}{1 + 2 r_1 r_2 \cos(\Delta\varphi) + r_1^2 r_2^2} \\ T = \frac{n_2}{n_0} t_{tot} \cdot t_{tot}^* = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2 r_1 r_2 \cos(\Delta\varphi) + r_1^2 r_2^2} \end{cases}$$

III-12

Nous avons réalisé une simulation pour étudier la variation de la réflectance R et de la transmittance T en fonction du nombre d'onde (Figure III 3). L'épaisseur de la couche a été fixée à $2 \mu\text{m}$ et de son indice à $n_1 = 2$. Cette couche repose sur un substrat de silicium (semi-infini) d'indice $n_2 = 3,5$.

Les fonctions R et T sont périodiques (Figure III 3). La période de R et T est :

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2nd\cos(\theta_1)}$$

Expérimentalement, il est donc possible de déterminer la valeur du produit nd à l'aide de la périodicité de R ou T.

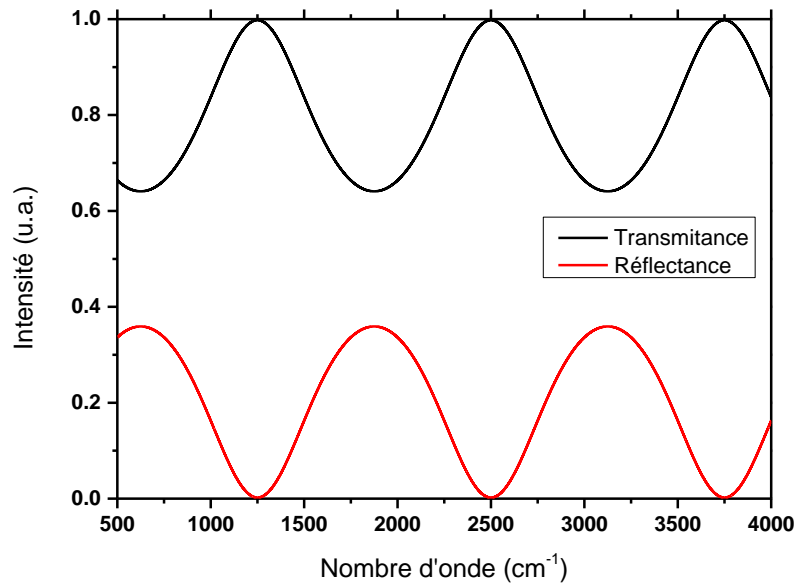


Figure III-3 : Réflectance et transmittance calculées (équation III-12) en fonction du nombre d'onde pour une couche d'épaisseur $d=2\mu\text{m}$ et d'indice optique $n=2$.

III.2.3 Cas particulier d'une couche autosupportée dans l'air

Ce cas correspond à $n_0=n_2=1$, étudions le cas de la transmittance pour ce couple d'indice particulier. L'indice de la couche sera noté n_1 .

A partir de l'équation III-12 donnant T, on peut aisément démontrer [69-70] que dans le cas particulier de deux milieux d'indice 1 entourant le milieu d'indice n_1 , la transmittance peut s'écrire :

$$T = \frac{I}{I_0} = K \frac{1}{1 + m \cdot \sin^2(\Delta\varphi/2)}$$

III-13

Avec I_0 : l'intensité lumineuse incidente et I : l'intensité transmise,

$$m = \frac{4R}{(1-R)^2}, \text{ et } K = \left(\frac{T}{1-R}\right)^2$$

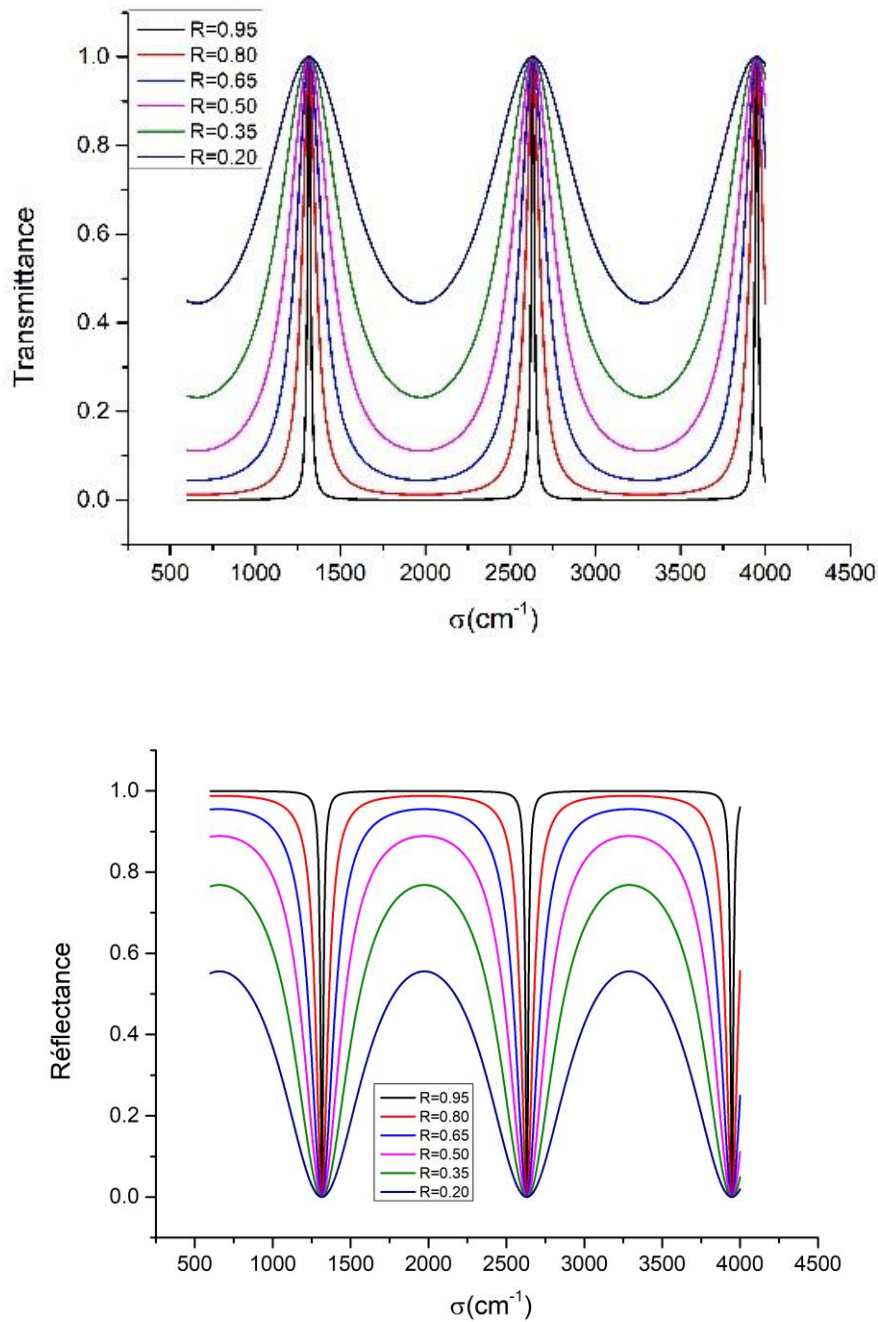


Figure III-4 : Calcul de de la transmittance et réflectance dans l'infrarouge pour une couche d'épaisseur $d=1\mu\text{m}$ et d'indice $n=1,9$ autosupportée.

La fonction T correspond à la transmission par un interféromètre de Pérot Fabry, on retrouve bien la fonction d'Airy (équation III-13). On retrouve alors les formules correspondant à cet interféromètre [69-70].

On peut voir que R et T sont affectées d'une façon opposée, c'est logique car nous travaillons avec l'hypothèse : $R+T=1$.

Ce calcul est valable pour une couche mince unique avec un indice optique donné. Dans le cas d'une couche mince avec un gradient d'indice ou un indice variable en fonction de l'épaisseur, le système peut être considéré comme un système multicouche. Dans le cas des multicouches on a évidemment le même phénomène d'interférence, mais le calcul devient plus compliqué. Dans la partie suivante nous développons la méthode de calcul dans le cas des structures multicouches en prenant en compte l'épaisseur et l'indice optique (d_i, n_i) des différentes monocouches.

III.2.4 Système interférentiel multicouches

Le schéma (Figure III-5) représente la propagation d'un faisceau dans un système multi couches. Ce qui a lieu pour une couche simple, se reproduit au niveau de chaque sous-couche, d'où la complexité de la formulation des coefficients R et T. Il n'est clairement pas possible (ou très difficile) de déterminer la transmittance et la réflectance pour un système avec plus de deux couches.

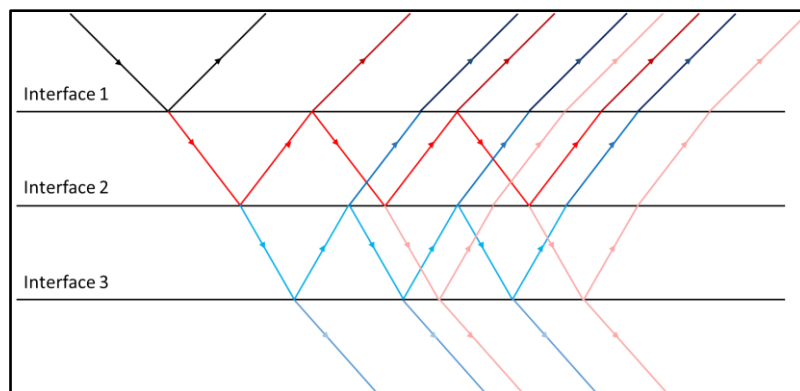


Figure III-5 : Schéma d'un système interférentiel constitué de plusieurs monocouches d'indice n_i et d'épaisseur d_i .

Pour faire ce calcul, une méthode matricielle est utilisée. Elle consiste à définir une matrice C_i pour chaque monocouche, ce qui va permettre de calculer une matrice de transformation globale C de la structure multicouche telle que :

$$C = \prod_i C_i$$

Le traitement de cette matrice permet alors de déterminer l'intensité des faisceaux lumineux transmis et réfléchis en fonction de l'intensité du faisceau incident. Cet algorithme est basé sur le détail des calculs développés dans le livre de Heavens [68].

Dans le programme ASUVIR réalisé au laboratoire, les différentes couches sont caractérisées par leur indice et leur épaisseur. On détermine alors la réflectance et la

transmittance qui donnent le meilleur résultat en comparant le signal calculé et les oscillations dans le spectre expérimental.

III.3 Partie B : Diagnostics optiques utilisés

Les diagnostics optiques que nous avons utilisés sont de deux types :

- Les diagnostics ex-situ réalisés une fois que le l'échantillon est sorti du réacteur.
- Les diagnostics in-situ résolus en temps réalisés pendant la croissance du film mince par plasma.

Ex-situ, nous avons utilisé la spectroscopie FTIR en transmission qui est classiquement utilisée pour déterminer la composition chimique d'un film (cf. chapitre 4). Grâce à la méthode que nous avons développée et qui sera présentée dans ce chapitre, ce diagnostic permet de déterminer l'indice (n) et l'épaisseur (d) du film. Cette méthode consiste à calculer la transmittance théorique d'un film qui aurait un indice et une épaisseur donnant les mêmes oscillations que la transmittance (ou l'absorbance) mesurée expérimentalement (on fait abstraction pour ce calcul des pics d'absorption dus au matériau, on ne s'intéresse qu'à la ligne de base). Cela permet de déterminer le déphasage $\Delta\varphi$ correspondant au film modèle et d'en déduire le produit de l'indice par l'épaisseur du film(nd).

In-situ, nous avons utilisé la réflectométrie visible et la spectroscopie FTIR, en transmission et en réflexion. La réflectométrie visible permet de suivre en temps réel la croissance du film et de déterminer le produit (nd). Cela s'obtient en calculant la réflectance pour une longueur d'onde donnée. (On prendra soin d'éviter les raies d'émission du plasma pour n'observer que les variations dues aux interférences dans la couche). Nous déterminons alors le déphasage $\Delta\varphi(\lambda)$ correspondant puis (nd).

La Figure III-6 représente le principe des différents diagnostics dont nous disposons lors de cette étude.

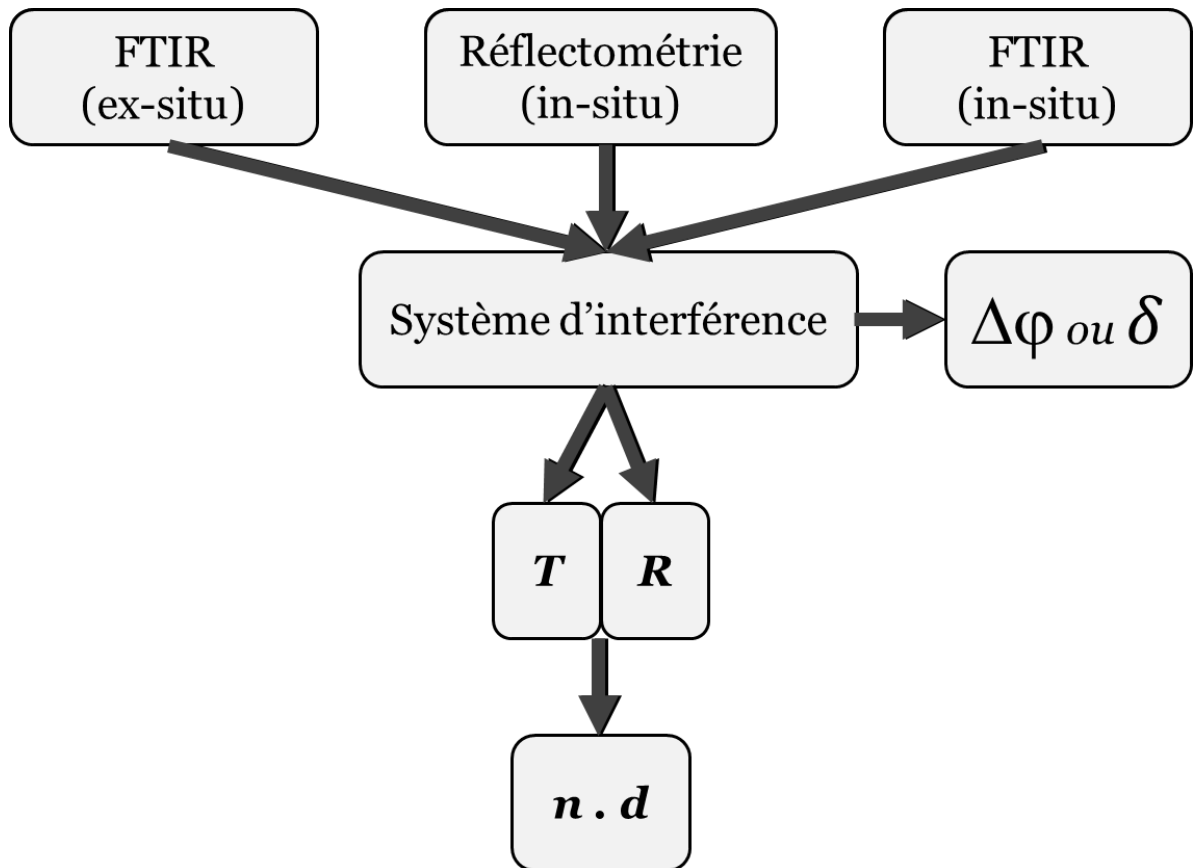


Figure III-6 : Principe des diagnostics optiques utilisés.

III.3.1 Spectroscopie FTIR ex-situ en transmission

III.3.1.1 La mesure

Le spectrométrie FTIR permet de déterminer l'absorbance A d'un milieu ou d'un film en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

où I_0 est l'intensité du faisceau infrarouge incident et I l'intensité du faisceau infrarouge transmis par le milieu.

La détermination de l'absorption d'un film déposé sur un substrat est réalisée en faisant la différence entre le spectre du film (substrat + film) et le spectre du substrat (substrat sans dépôt). Lorsque l'épaisseur du film déposé est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau sonde, les réflexions multiples dans la couche (ou dans les différentes couches) génèrent un système interférentiel.

La Figure III-7 montre un spectre FTIR d'absorption en transmission d'un film de SiCN :H en fonction du nombre d'onde.

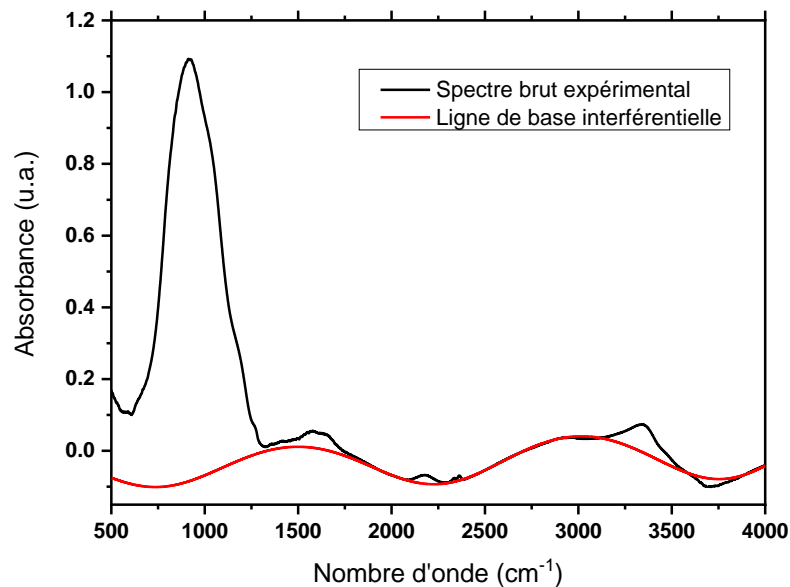


Figure III-7 Spectre de spectroscopie FTIR réalisée en transmission

La (Figure III-7) présente deux points particuliers à souligner :

- Le spectre FTIR brut (Figure III-7) présente des valeurs négatives, cela signifie que l'intensité de référence I_r transmise par le substrat Si est inférieure à l'intensité I transmise par l'échantillon (substrat Si + dépôt). Cette observation est probable dans le cas d'un dépôt antireflet dans l'IR.
- La ligne de base de ce spectre (voir Figure III-7) présente un caractère périodique. L'allure de cette ligne de base est similaire à celle de la transmittance simulée et présentée dans l
- Figure III-3. Ces oscillations observées sont naturellement dues aux phénomènes d'interférences. Grâce au logiciel ASUVIR, développé au laboratoire, il est possible par comparaison de la ligne de base expérimentale avec une ligne de base calculée de déterminer les valeurs de n et d du film. La comparaison se fait à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Le spectre brut expérimental est alors corrigé par soustraction de la ligne de base calculée, ce qui permet d'éliminer les effets dus aux interférences dans le film et donc d'obtenir un spectre sans valeurs négatives et dont la ligne de base est égale à zéro dans les zones où il n'y a pas de bandes d'absorption.

Dans le cas particulier des mesures en transmission, l'angle d'incidence et l'angle de réfraction sont nuls. On a vu précédemment que l'oscillation vérifie $\Delta\sigma = 2nd\cos(\theta_1)$ ce qui correspond, pour notre cas, à $\Delta\sigma = 2nd$ ($\Delta\sigma$ représentant la périodicité en σ du signal)

Une fois que les oscillations de la ligne de base sont soustraites, le spectre d'absorption est représentatif uniquement des liaisons chimiques présentes dans le dépôt. Nous appellerons ce spectre le spectre corrigé (voir Figure III-8). La correction du spectre assure une analyse plus pertinente des pics d'absorption des liaisons chimiques. Elle est nécessaire en particulier si on fait de la quantification à partir des mesures par FTIR. L'analyse du spectre corrigé et en particulier sa déconvolution est présentée dans le chapitre 4.

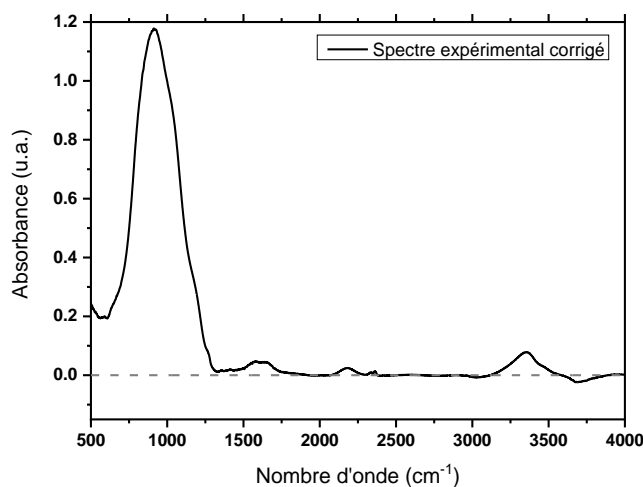


Figure III-8 : Spectre d'absorption FTIR en transmission d'un film mince de SiCN :H corrigé.

III.3.1.2 Le logiciel de traitement ASUVIR

Nous avons développé un logiciel sous Matlab nommé ASUVIR (Analyse Spectral UV-visible Infrarouge) qui permet la simulation de la ligne de base et la correction du spectre FTIR. Ce logiciel détermine la ligne de base pour des valeurs de n et d choisies par l'expérimentateur. Le résultat obtenu est comparé au spectre expérimental pour des parties de spectres ne présentant pas de bandes d'absorption du matériau. Le logiciel optimise les valeurs de n et de d à l'aide d'une méthode des moindres carrés.

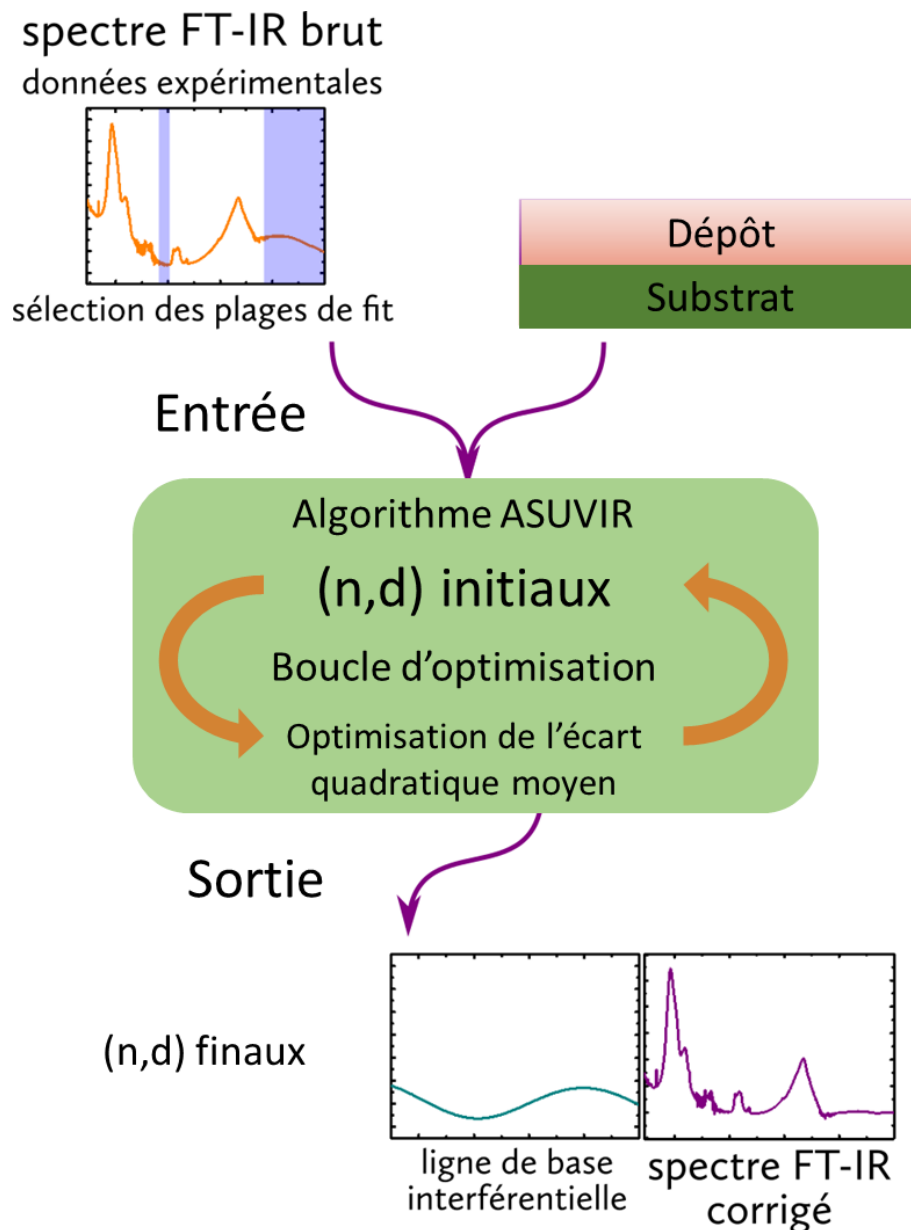


Figure III-9 : Principe de fonctionnement du programme ASUVIR dans le cas de la spectroscopie FTIR.

La transmittance ne présente alors plus de valeurs négatives. La Figure III-9 présente le principe de fonctionnement d'ASUVIR pour l'analyse des spectre FTIR en transmission.

Le spectroscopie FTIR ex-situ en transmission nous permet de déterminer la composition chimique, l'indice et l'épaisseur d'un film. Ce diagnostic est réalisé une fois le dépôt par plasma terminé.

Nous avons d'autre part développé deux diagnostics optiques in-situ permettant de faire un suivi temporel du dépôt et d'obtenir des données très importantes sur le procédé de dépôt en vue de son optimisation. Le premier est la réflectométrie visible, le second est la spectroscopie FTIR, d'abord en transmission puis en réflexion.

III.3.2 La réflectométrie visible

La réflectométrie visible in-situ est un diagnostic que nous utilisons de façon systématique lors de la synthèse de film. La Figure III-10 présente le schéma de ce diagnostic qui a été introduit dans le chapitre 2. La lumière incidente est envoyée avec un angle de 45° par rapport à la normale sur l'échantillon. Elle est réfléchi par ce dernier. L'augmentation au cours du dépôt de l'épaisseur génère une oscillation temporelle du signal réfléchi.

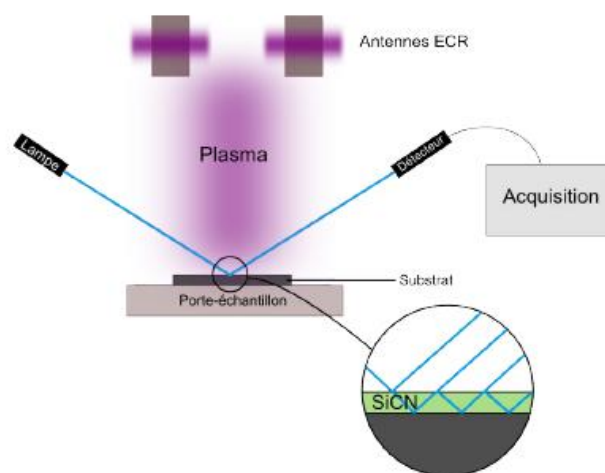


Figure III-10 : Schéma du dispositif de réflectométrie [12].

La Figure III-11 montre le signal de la réflectance mesurée à $\lambda = 600$ nm en fonction du temps de dépôt pour un échantillon donné. Le produit (nd) de la couche change en

fonction du temps. Ce changement induit la variation du déphasage $\Delta\varphi$ (équation III-7) qui traduit l'allure ondulatoire du signal de réflectance R (équation III-12).

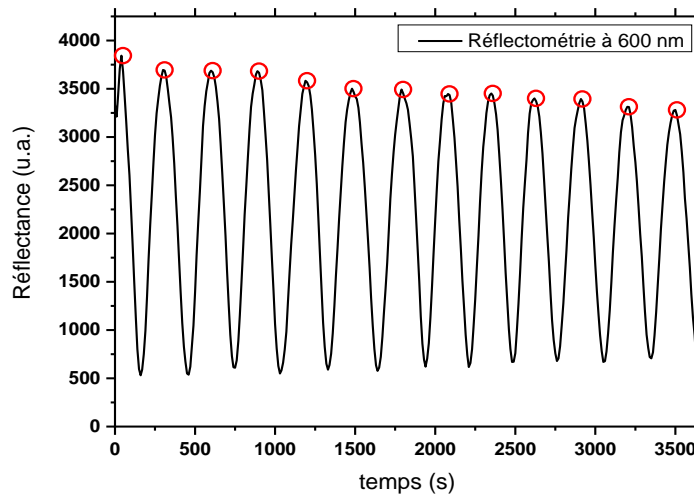


Figure III-11 : Exemple d'une courbe de réflectométrie enregistrée au cours du temps de dépôt à $\lambda = 600 \text{ nm}$ et un angle d'incidence $\theta_0 = 45^\circ$.

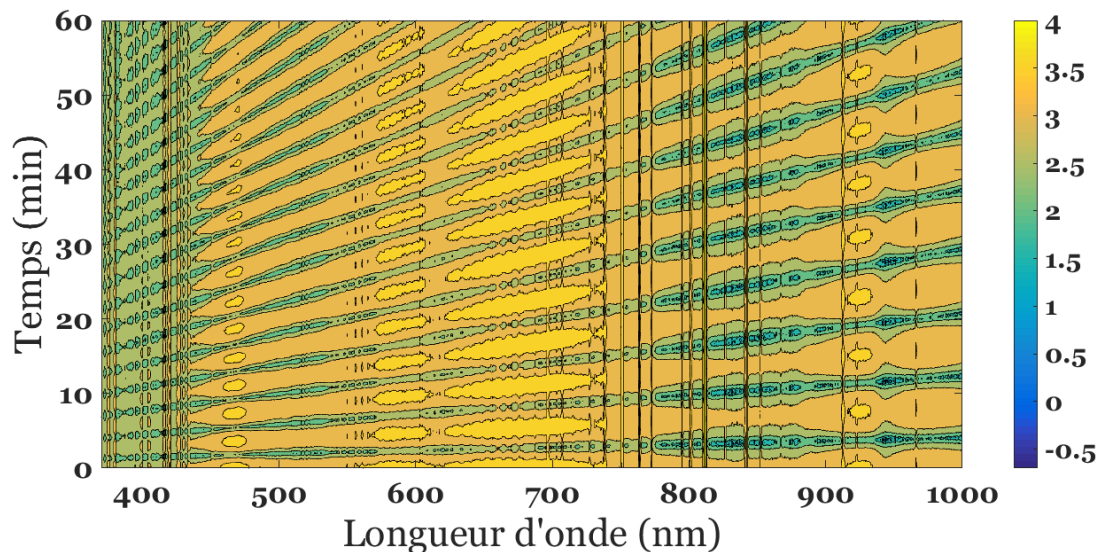


Figure III-12 : Courbes de niveau des spectres de réflectométrie au cours du temps de dépôt pour λ compris entre 370 nm et 1000 nm et un angle d'incidence $\theta_0 = 45^\circ$.

La Figure III-12 représente une courbe de niveau pour les spectres obtenus par réflectométrie au cours du temps dans la plage 370nm-1000nm. Cette figure permet une vision plus globale sur l'évolution des signaux au cours du temps. Nous pouvons y voir également les signaux correspondant à l'émission du plasma représentés par des lignes verticales. Nous choisissons des longueurs d'onde pour lesquelles le plasma n'émet pas de lumière, pour déterminer le produit nd .

III.3.2.1.1 Calcul du produit nd :

Entre 2 pics sur du signal de réflectance (Figure III-11), il y a une période. Ainsi l'équation III-7 devient :

$$2\pi = \frac{4\pi}{\lambda} n_1 d \cos(\theta_1)$$

III-14

Avec n_1 et d respectivement l'indice optique et l'épaisseur du film. θ_1 est l'angle du faisceau réfracté ou transmis.

Expérimentalement, nous avons accès à l'angle d'incident θ_0 et la période τ . Nous remplaçons alors θ_1 par θ_0 en utilisant l'équation $n_0 \sin(\theta_0) = n_1 \sin(\theta_1)$. n_0 étant l'indice de l'air égal à 1. Et nous remplaçons l'épaisseur d par $v \tau$. qui est le produit de la vitesse de dépôt par la pseudo-période.

La pseudo-période τ est alors donnée par l'équation :

$$\tau = \frac{\lambda}{2 \cdot n_1 \cdot v \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta_0)}{n_1}\right)^2}}$$

III-15

La Figure III-13 présente les pseudo-périodes du même échantillon que sur la figure précédente pour différentes longueurs d'ondes. Cette pseudo-période est quasi constante au cours du temps pour une longueur d'onde donnée. Le produit $n_1 \cdot v$ est donc presque constant au cours du temps.

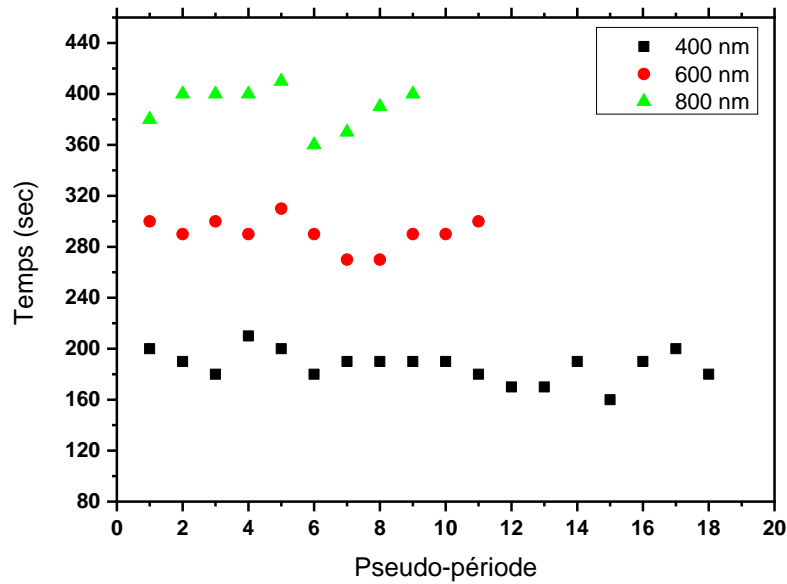


Figure III-13 : Evolution de la pseudo-période obtenue à partir des courbes de réflectométrie pour $\lambda = 400, 600$ et 800 nm du même échantillon.

Nous considérons une vitesse de dépôt constante au cours du traitement. Cette vitesse peut être obtenue par mesure de l'épaisseur du film par MEB divisée par le temps total de dépôt. Nous pouvons alors calculer l'indice de la couche avec l'équation III-16 :

$$n_1 = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4 \cdot \tau^2 \cdot v^2} + \sin(\theta_0)^2}$$

III-16

Ainsi, nous utilisons cette équation pour obtenir l'indice optique de la couche à une longueur d'onde donnée. A titre d'exemple, dans la Figure IV-19, nous montrons l'évolution de l'indice optique de films SiCN:H synthétisés en procédé couplage ECR/magnétron/TMS (cf. chapitre IV) en fonction de la tension d'autopolarisation du magnétron V_{Bias} .

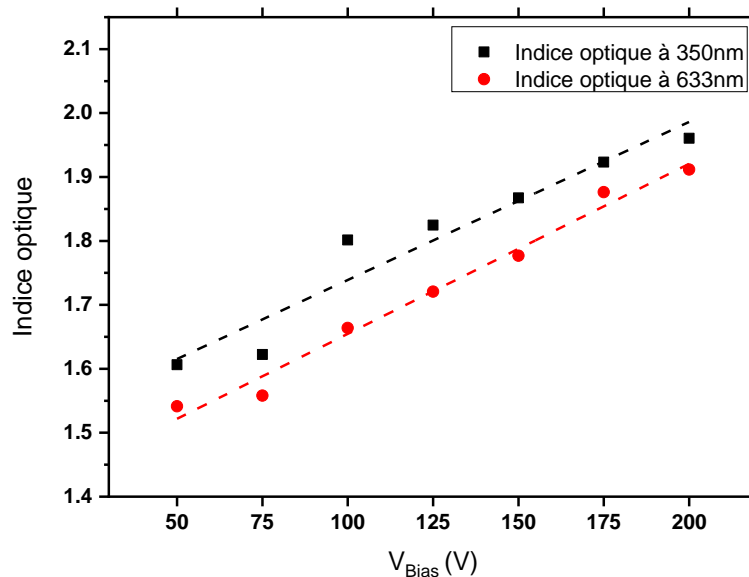


Figure III-14 : Evolution de l'indice optique d'un film SiCN :H obtenu par réflectométrie in-situ en fonction V_{bias} pour deux longueurs d'onde 350 et 633 nm (cf. chapitre IV).

III.3.3 FTIR in-situ

La spectroscopie FTIR in-situ en transmission a été introduite notre équipe en 2015. Dans cette partie je reprends quelques études obtenues par Mme A. Thouvenin [12] afin de présenter les développements réalisés dans ma thèse.

III.3.3.1 FTIR in-situ en transmission

a) Description de l'étude

Nous avons réalisé un dépôt de SiCN :H par plasma ECR. Les conditions du dépôt sont résumées dans le Tableau III-1. Ces conditions ont été maintenues inchangées pour la phase A qui correspond aux 26 premières minutes de dépôt. Dans la phase B, à partir de la 26ème minute et jusqu'à la fin du dépôt, un flux de 4 sccm de N_2 a été introduit dans le réacteur afin de modifier la composition du film déposé et la vitesse de dépôt et de pouvoir observer les conséquences sur les spectres FTIR in-situ.

Échantillon	Pression	P _{μ-onde}	Phase	T dépôt	F _{N2}	F _{Ar}	F _{HMDSN}
SiCN in situ	4,0 .10 ⁻³ mbar	800 W	A B	0 – 26 min 26 – 33 min	0 4 sccm	10 sccm	2,0 g/h

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des conditions de dépôt – influence de l’ajout d’azote [12].

b) Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé est présenté ci-dessous (cf Figure III-15). Nous avons mis en place un porte échantillon vertical, avec un support cylindrique pour permettre le passage du faisceau IR et permettant d’empêcher le dépôt sur la face arrière de l’échantillon (voir Figure III-15).

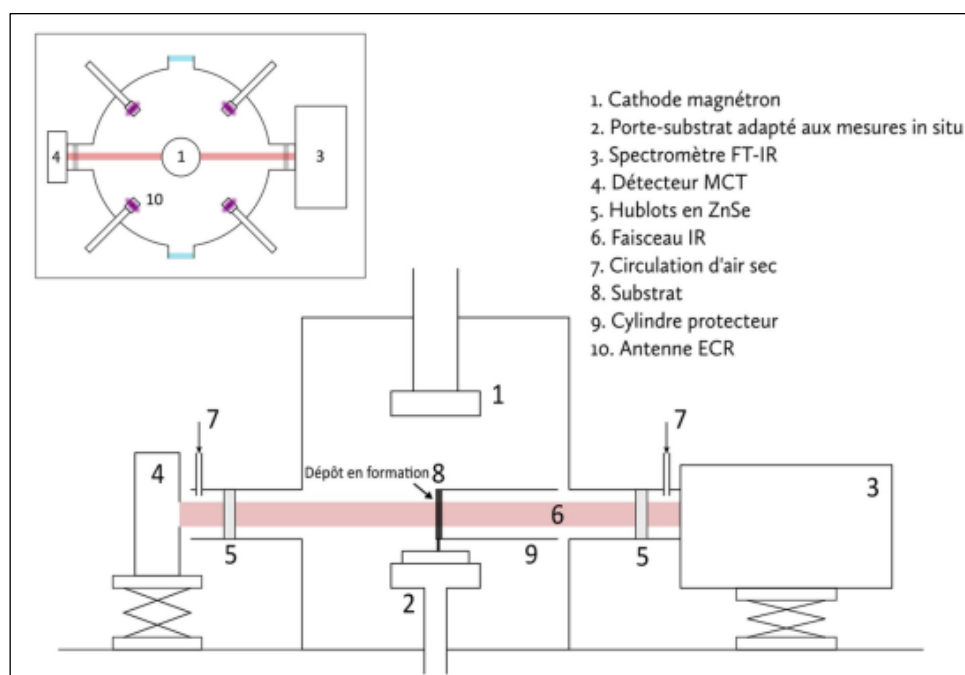
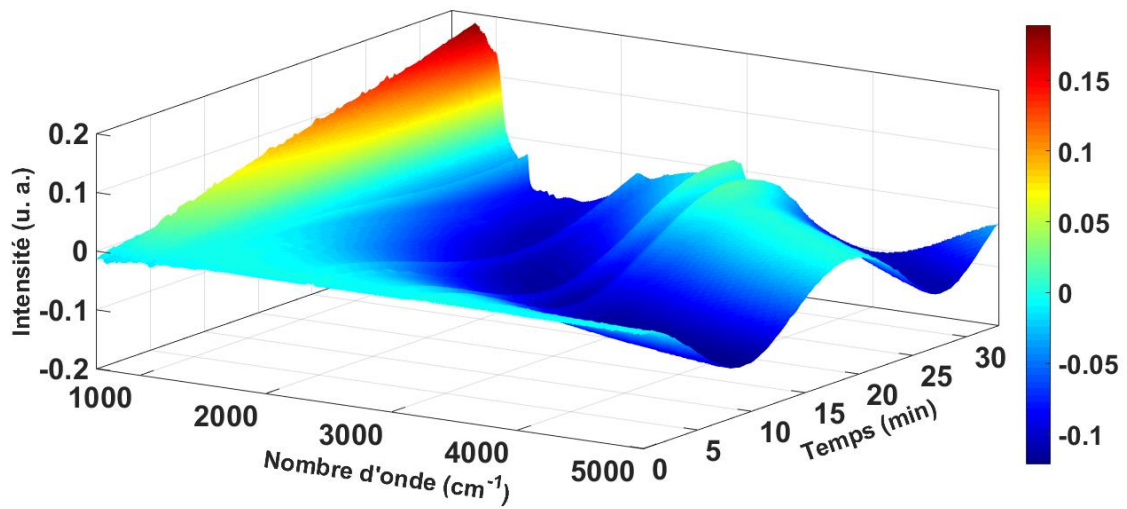


Figure III-15 : Configuration expérimentale permettant l’acquisition de mesures FTIR in situ en transmission [12].

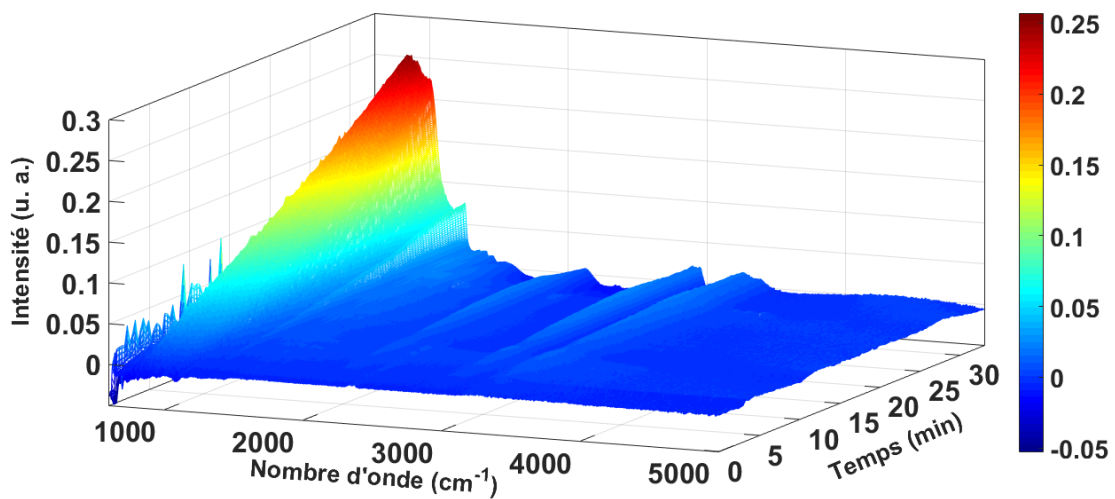
La Figure III-15 représente le schéma de la configuration expérimentale du réacteur utilisée pendant la thèse d’A. Thouvenin [12].

Le faisceau IR sort du spectromètre FTIR (3) et traverse le hublot en ZnSe (5). Il passe ensuite dans le cylindre protecteur (9) qui sert de support à l’échantillon fixé verticalement. Il traverse le plasma pour atteindre ensuite le hublot de sortie en ZnSe et enfin le détecteur MCT (4). Dans cette configuration l’échantillon est posé verticalement sur le porte échantillon (2).

c) Résultats FTIR en transmission in situ :



(a) Spectres FTIR bruts



(b) Spectres FTIR corrigés

Figure III-16 : Evolution des Spectres FTIR en 3D obtenus in situ en fonction du temps de dépôt pour l'échantillon réalisé dans les conditions de dépôt du Tableau III-1 [12].

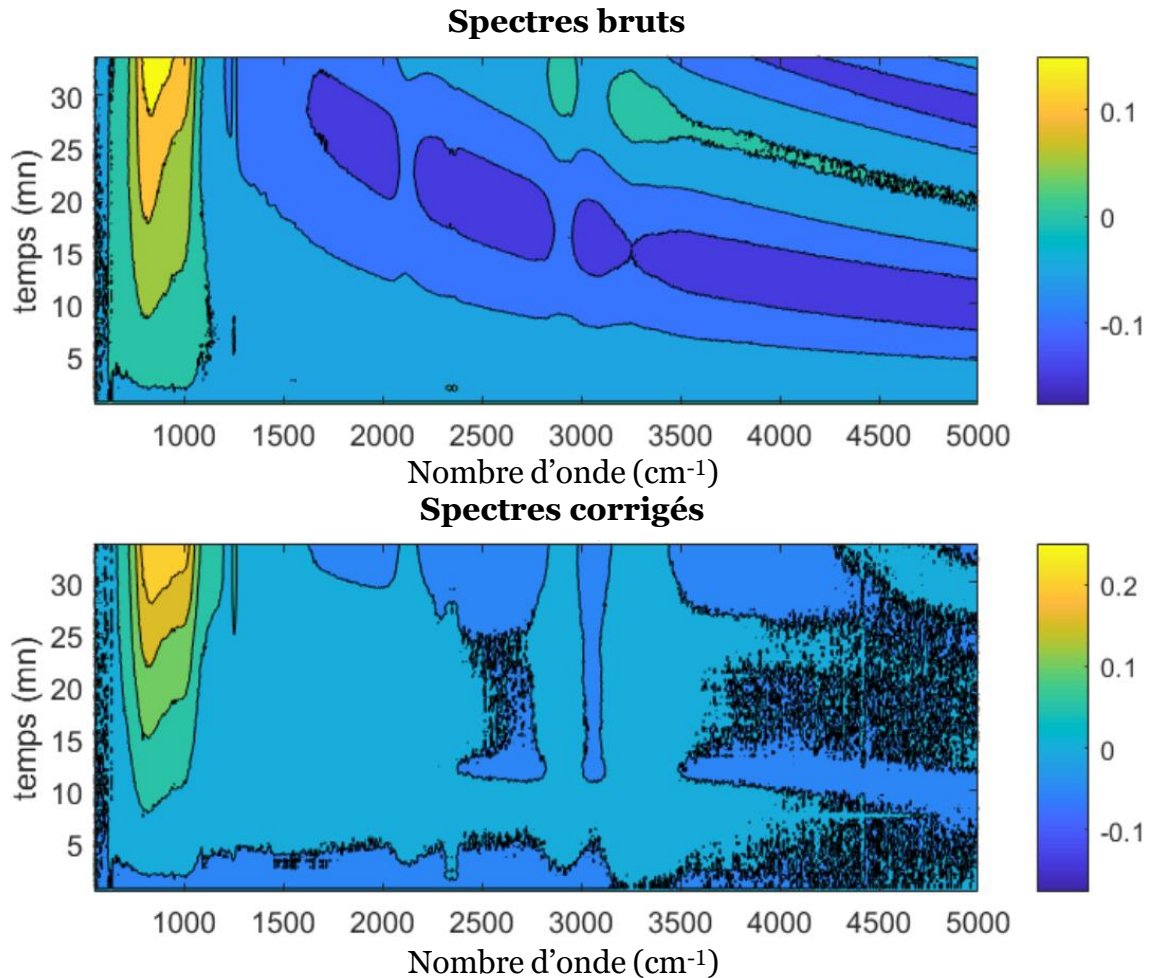


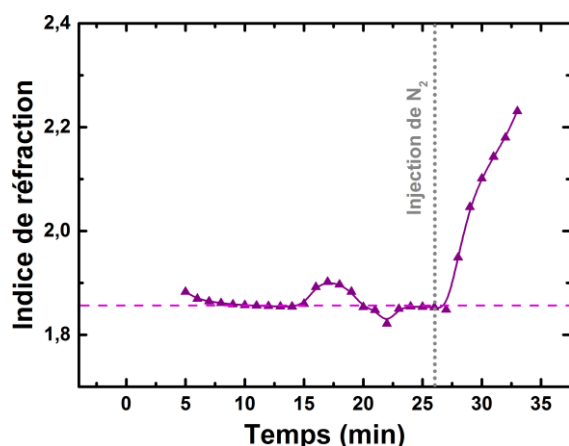
Figure III-17 : Evolution des Spectres FTIR en 2D obtenus in situ en fonction du temps de dépôt pour l'échantillon réalisé dans les conditions de dépôt du Tableau III 1.

On réalise une acquisition toutes les 20 secondes qui permet un bon compromis entre rapidité de la mesure et rapport signal/bruit. Les corrections des spectres FTIR ont été réalisées à l'aide du logiciel ASUVIR en considérant une seule couche homogène qui croît au cours du temps de dépôt.

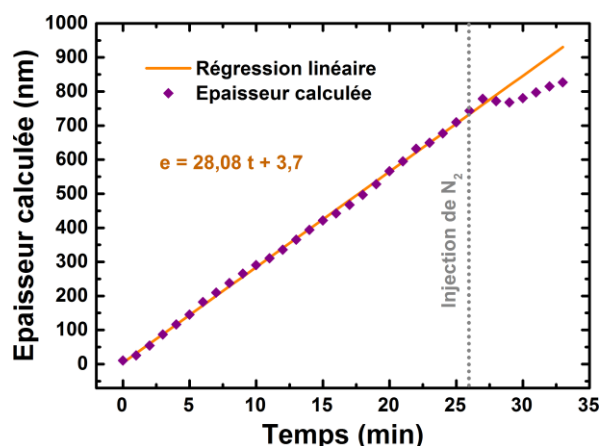
Les spectres FTIR bruts (a) et corrigés(b) en transmission en fonction du temps obtenus pour cet échantillon sont représentés sur la Figure III-16.

La Figure III-17 présente les courbes de niveau des spectres FTIR in-situ en transmission. Ces courbes permettent de voir plus clairement l'évolution des spectres en fonction du temps. Elles permettent également de se rendre compte de l'efficacité du traitement de la ligne de base.

La correction de la ligne de base des spectres nous permet de déterminer l'indice de réfraction n et l'épaisseur d de la couche. Les courbes de la Figure III-18(a) et Figure III-18(b) montrent les résultats des calculs de n et d obtenus par ASUVIR.



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



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

Figure III-18 : Evolution de l'indice et de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt extraits des calculs du logiciel ASUVIR grâce à un modèle monocouche pour l'échantillon réalisé dans les conditions du Tableau III-1 [12].

En dessous de 5 minutes l'épaisseur est trop faible pour qu'on puisse estimer correctement la position de la ligne de base. L'erreur sur n et d est donc très importante pour des temps de dépôt très petits.

La Figure III-18(a) montre qu'entre 5 et 26 minutes de dépôt correspondant à la phase A, l'indice du film est constant et prend une valeur de 1,85 environ. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par plusieurs équipes (par exemple [71]). Entre 15 et 23 minutes, une légère dispersion est constatée autour de cette valeur qui pourrait être liée à la variation de la vitesse de pompage, induisant une variation de la pression autour de la consigne. Par ailleurs, l'épaisseur suit une variation linéaire dans la phase A (voir Figure III-18(b)).

Entre 26 et 33 minutes de dépôt (la phase B), nous injectons de l'azote. La modification de la composition gazeuse va induire une modification de la composition chimique de la couche. La Figure III-18(a) montre que l'indice de la couche commence à augmenter dès le début de la phase B, de 1,8 jusqu'à 2,23 environ. Cette modification de l'indice et les valeurs obtenues devraient être corrigées avec un modèle à deux couches, ce qui permettrait d'obtenir des valeurs correctes pour les indices. Nous constatons également que l'épaisseur augmente avec une pente différente. Notre modèle doit être corrigé afin de déterminer la nouvelle vitesse de dépôt.

Dans la Figure III-19 nous avons tracé l'évolution du maximum de l'intensité brute et corrigée du pic d'absorption correspondant à la région « fingerprint ». Il y a un écart remarquable entre ces 2 intensités d'où la nécessité de corriger les spectres avant d'aller plus loin dans l'exploitation données FTIR pour déterminer la composition chimique.

L'évolution linéaire de l'intensité maximale du pic de la « fingerprint » dont la position varie très peu de 4 à 26 minutes, montre qu'on dépose le même matériau pendant cette durée, et que son épaisseur augmente linéairement avec le temps. Cela montre que le modèle monocouche est suffisant pour déterminer les paramètres optiques de la couche. Au-delà des 26 min de dépôt, un modèle bicouche est nécessaire.

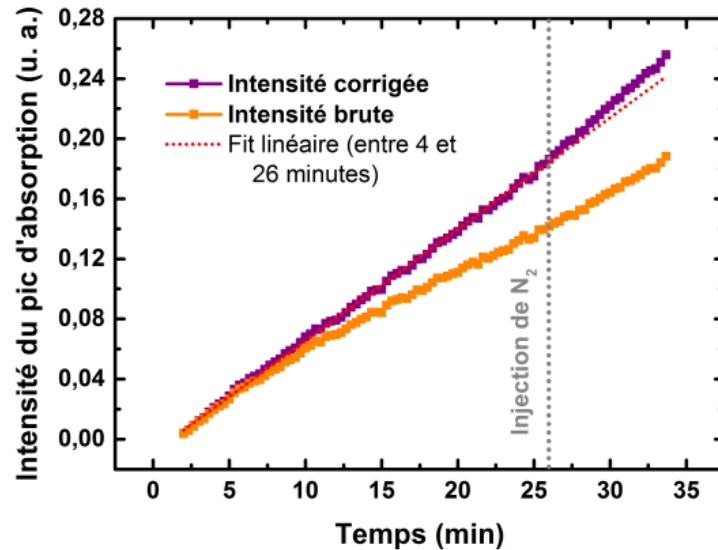


Figure III-19 : Intensités brute et corrigée du pic d'absorption de la région fingerprint [12].

d) Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer le suivi in situ de l'évolution de la croissance d'un dépôt de type SiCN :H par FTIR. Les oscillations de la ligne de base des spectres sont utilisées pour déterminer l'épaisseur et l'indice. La correction du spectre FTIR permet d'éviter des erreurs dans la composition chimique du film.

Le dispositif expérimental précédant peut être largement amélioré. En effet, comme nous ne pouvons pas travailler à haute température de dépôt (moins de 100°C apportée par le plasma), cela a des conséquences sur la qualité des films déposés. De plus la position verticale de l'échantillon induit des inhomogénéités dans l'épaisseur des films. De ce fait, nous avons modifié le dispositif expérimental afin de supprimer ces défauts.

III.3.3.2 Conception d'un nouveau dispositif expérimental de mesures par FTIR in situ

Afin de résoudre les problèmes que nous avons évoqués dans la section précédente, nous avons modifié le réacteur afin de pouvoir faire des mesures FTIR en réflexion. Cette réalisation a nécessité de grandes modifications du réacteur et a été développée pendant ma thèse.

Le résultat de notre travail est le dispositif expérimental présenté dans le chapitre 2. Dans la Figure III-21, nous montrons le schéma de ce nouveau dispositif. Nous avons ajouté 4 nouveaux piquages avec un angle de 45° dirigés vers le porte échantillon. Deux piquages sont utilisés pour le réflectométrie visible et sont équipés de hublots quartz. Deux autres pour le FTIR in situ en réflexion et sont équipés de hublots ZnSe. Deux périscoopes ont été installés afin de faire arriver le faisceau sur la surface du porte échantillon et également sur le détecteur MCT externe (cf. Figure III-20). Nous avons également modifié le porte échantillon pour avoir une possibilité de chauffage jusqu'à 600°C et une polarisation DC. Un nouveau spectromètre FTIR qui permet de réaliser des mesures plus rapidement avec un bon rapport signal/ bruit a également été mis en place. Ce spectromètre possède une plage de mesure de 100 à 20000 cm^{-1} .

Ce nouvel ensemble fut opérationnel au début de l'année 2019.

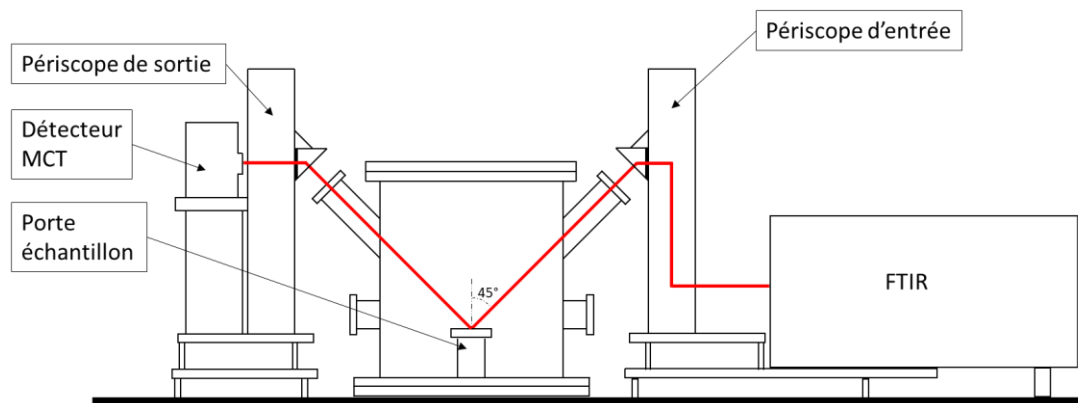


Figure III-21 : Schéma de la configuration permettant l'acquisition de mesures FTIR in situ en réflexion

Dans la partie suivante je vais détailler les différentes étapes et problèmes concernant la mise en place de ce dispositif.

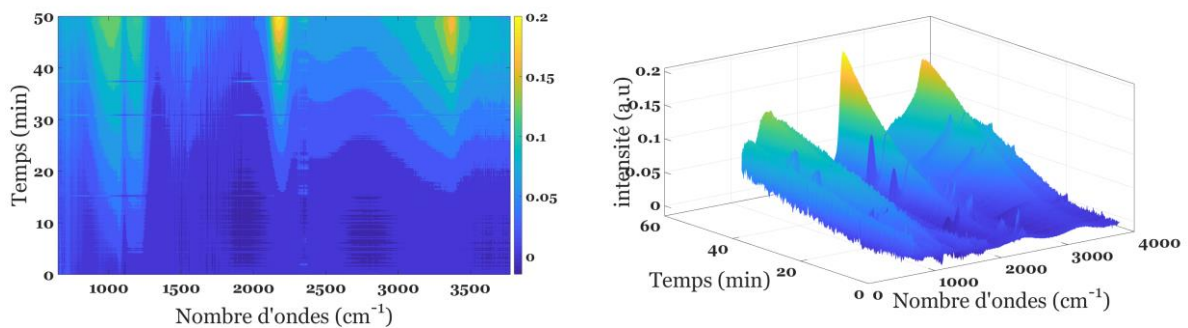
III.3.3.3 Mise en place du diagnostic et effet du substrat

La température de dépôt a une grande influence sur le signal FTIR, et il faut prendre comme référence le dernier spectre FTIR, lorsque la température est stabilisée à la consigne souhaitée, soit 400°C dans les expériences que nous avons menées. C'est à ce moment-là, que nous pouvons allumer le plasma, pour commencer un dépôt.

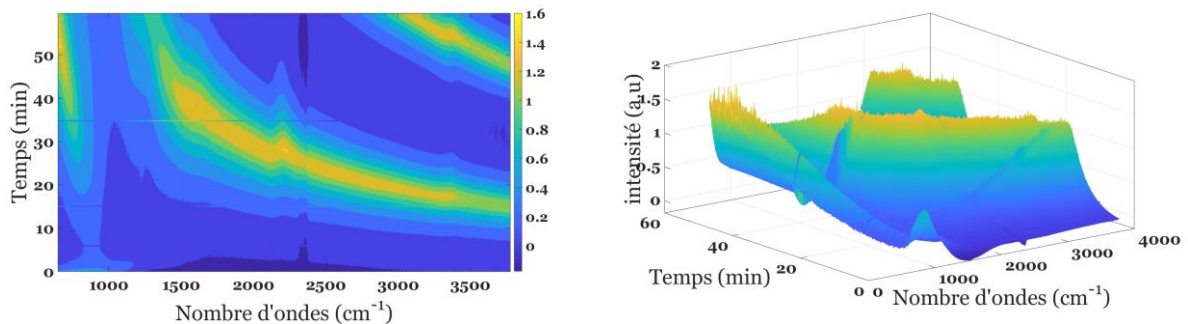
Les substrats de Si non dopé intentionnellement sont transparents dans l'IR, ce qui permet une l'analyse du films SiCN :H par FTIR en transmission. Cependant lors de mesures in-situ par réflexion, la contribution de la fonction d'Airy sur le signal devient prépondérante. Nous avons également fait des tests avec des substrats très fortement dopés, et qui du coup ont un comportement quasi métallique. Les courbes que nous obtenons sont présentées sur la Figure III-22-a.

L'exploitation de ces résultats n'est pas immédiate et exige de tenir compte de la fonction d'Airy, faute de temps, ce travail n'a pas été entrepris.

Nous avons également des signaux complètement différents en utilisant un substrat fortement dopé au bore. Le résultat attendu est une augmentation de la réflectance. Les résultats sont présentés dans la Figure III-22-b.



(a) Mesures FTIR in-situ pour substrat Si non dopé



(b) Mesures FTIR in-situ pour substrat Si dopé

Figure III-22 : Mesures FTIR in-situ représentées en 3D pour un substrat de Si non dopé (a) et Si dopé (b).

La contribution de la fonction d'Airy n'est pas la même, dans les deux cas. Les calculs doivent être menés afin de choisir le type de substrat le plus approprié pour ce type de dépôt.

III.3.3.4 Simulation de la fonction d'Airy

Dans le cas d'un interféromètre Fabry Péro, la fonction d'Airy peut être écrite sous la forme :

$$\frac{I}{I_0} = K \frac{1}{1 + m \cdot \sin(2\pi n \cdot d)}$$

III-17

Avec I_0 : l'intensité lumineuse incidente,

I : l'intensité transmise,

$$m = \frac{4R}{(1-R)^2},$$

$$K = \left(\frac{T}{1-R}\right)^2,$$

Ici entre les deux miroirs nous avons de l'air. Dans notre cas, nous avons successivement de l'air, la couche mince, et le substrat.

La simulation de la fonction d'Airy en considérant l'épaisseur croissante est présentée dans la Figure III-23(a).

La mesure FTIR in situ (Figure III-23(b)) a la même allure que la simulation. Dans la mesure expérimentale on observe les raies d'absorption des liaisons chimiques, ce qui perturbe les lignes de base de la fonction d'Airy. Nous pouvons conclure alors que en utilisant les bonnes valeurs d'indice et d'épaisseur de notre systèmes substrat Si/couche mince, il sera possible de simuler la ligne de base qui est due à l'interférence et d'obtenir correctement la signature chimique (bandes d'absorption) du film. Ces travaux sont en cours de développement.

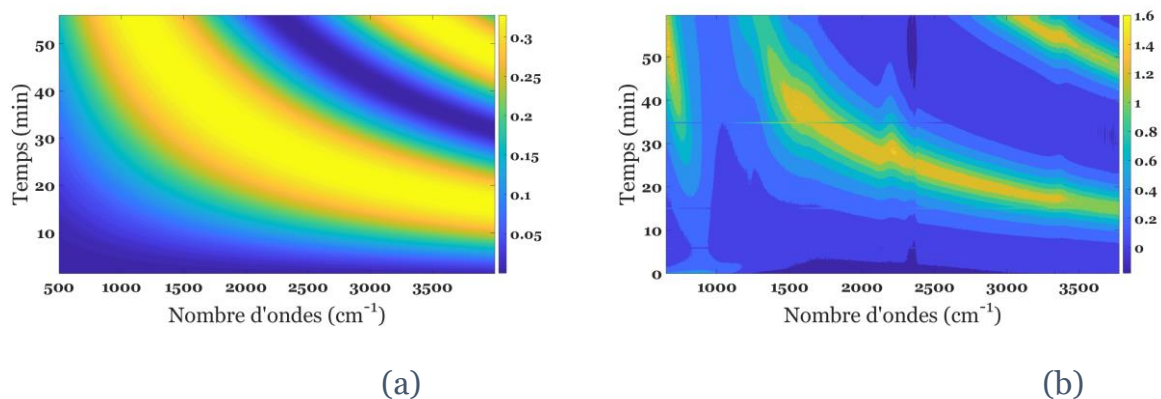


Figure III-23 : (a) Simulation de la ligne de base due à la fonction d'Airy, (b) le signal FTIR obtenu in-situ en réflexion.

III.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons rappelé les principes de base de l'optique ondulatoire des couches minces et calculé la réflectance et la transmittance de ces couches minces, dans le cas d'une monocouche puis dans le cas d'un système multicouche, en considérant une absorbance nulle. Dans le cas du calcul numérique, nous utilisons préférentiellement le calcul matriciel.

Dans la deuxième partie, nous avons montré que les diagnostics utilisés in-situ ou ex-situ permettent de remonter au produit $n \cdot d$ et dans les conditions d'une vitesse de croissance constante d'obtenir n . Dans tous les cas, ces diagnostics sont très puissants pour optimiser le procédé de dépôt.

Dans la 3^{ème} partie, nous avons appliqué la spectroscopie FTIR en transmission à l'étude de la croissance de films minces par plasma. Dans ce cas, nous avons montré l'importance de la suppression des interférences de la ligne de base pour obtenir l'épaisseur et l'indice du film, et montré les écarts possibles dans la quantification des liaisons chimiques.

Nous avons enfin montré les modifications apportées au réacteur de dépôt par plasma afin de pouvoir chauffer l'échantillon pendant le dépôt. Dans ce cas, le choix du substrat est crucial, lorsque l'étude in-situ se fait par FTIR, en réflexion. En effet la contribution des interférences sur le signal peut être très grande. Pour le moment dans certaines conditions, nous pouvons accéder aux paramètres optiques du film. Par contre, il reste à corriger les spectres ce qui permettra d'observer clairement les liaisons chimiques mises en jeu dans le film.

IV. Chapitre IV : Dépôt de films minces de SiCN :H par procédés plasma hybrides

Ce chapitre est dédié à l'étude de nouveaux procédés de dépôt par plasma à basse pression de films minces SiCN :H pour des applications dédiées. Nous recherchons des propriétés optiques particulières telles que des applications antireflets, couches de passivation transparentes dans le proche UV, pour le photovoltaïque par exemple. Ces procédés utilisent le TMS de formule chimique $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ au lieu du silane pyrophorique, et doivent permettre d'obtenir des films homogènes sur des grandes surfaces, avec des vitesses de dépôt acceptables. Le contrôle du procédé par méthode optiques in-situ est crucial, car il est possible d'avoir une rétroaction immédiate, ce qui peut être très efficace dans l'étude de ces procédés plasma prometteurs.

Ce travail est la suite du travail de thèse de Madame Amanda Thouvenin [12] qui a montré que la synthèse des films de types SiCN :H par procédé plasma PACVD avec un précurseur organosilicié HMDSN de formule chimique $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ou TMS, donnent des films pauvres en Si. Cela est dû au manque de Si dans le mélange gazeux. Par ailleurs, une étude du vieillissement a été faite sur ces films et montre que l'oxydation de ces derniers après quelques heures de contact avec l'air ambiant est due à la grande porosité de ces films. Celle-ci apparaissait aux forts pourcentages d'azote dans le mélange gazeux HMDSN (ou TMS)/ N_2 /Ar utilisé.

Nous avons commencé cette étude par une série de dépôts obtenus en plasma ECR micro-onde, en utilisant le mélange gazeux N_2 /Ar/TMS en faisant varier le taux d'azote. Il nous faut trouver des conditions de dépôt satisfaisantes compte tenu des modifications apportées au système de pompage, à l'écoulement du gaz dans le réacteur ainsi que la position du porte substrat. Ensuite nous avons étudié l'effet de l'ajout de silicium dans le mélange en modifiant la tension d'autopolarisation de la cathode magnétron, enfin en dernière partie nous avons coupé le plasma ECR et étudié l'effet du couplage de TMS à une décharge magnétron RF avec une cible de silicium en gardant le même mélange gazeux.

Les films obtenus précédemment [12] en plasma ECR sont pauvres en Si parce que dans TMS, il y a 1 atome de Si pour 4 atomes de C et 12 atomes de H d'où l'intérêt d'introduire une source additionnelle de Si qui permet de varier le taux de cet élément par rapport aux autres. Dans un premier temps, en plasma ECR, nous allons faire varier le taux d'azote, permettant de fixer les proportions de gaz injectés afin d'aborder l'étude des couplages soit plasma ECR/Magnétron/TMS soit plasma magnétron/TMS.

IV.1 Synthèse de films de SiCN :H par plasma ECR : effet de l'azote

Dans cette partie, nous travaillons dans le mélange gazeux N₂/Ar/TMS et nous faisons varier le taux d'azote dans le mélange gazeux.

Nous avons réalisé une série de 8 échantillons en faisant varier le débit relatif de N₂ de 0 à 33% du débit total qui est maintenu constant égal à 40 sccm. Le débit de N₂ est compensé par Ar. Le taux de TMS est fixé à 17% et du coup nous gardons le même rapport entre Si et C. La pression de travail, la température et le temps de dépôt sont fixés respectivement à 1,3.10⁻² mbar, 400°C et une heure. Le Tableau IV-1 résume les conditions expérimentales de cette étude.

Nom de l'échantillon.	Taux de N ₂ (%)	Taux de Ar (%)	Taux de TMS (%)	P _{μ-onde}	Pression de travail	T _{dépôt}	Temps de dépôt
N0	0	83	17	800 W	1,3.10 ⁻² mbar	400°C	1 h
N2	2	81					
N3	3	80					
N5	5	78					
N7	7	76					
N8	8	75					
N17	17	66					
N33	33	50					

Tableau IV-1 : Conditions expérimentales de dépôt de films minces de SiCN :H en plasma ECR en faisant varier le taux relatif de N₂.

IV.1.1 Observation des films par MEB

La microscopie MEB nous permet à la fois de faire des images de la surface, et également en découpant les films de mesurer l'épaisseur en observant la coupe transversale de l'échantillon.

Comme on peut le voir, cette épaisseur ne dépasse pas les 50 nm (voir Figure IV-1), elle varie légèrement avec le taux de N₂. Cette épaisseur est faible et son observation et sa mesure par MEB ne sont pas faciles, d'autant plus que le film est isolant, et des effets de charges sont inévitables sans métallisation des surfaces à observer. Sur la Figure IV-2, nous avons mis quelques photographies des tranches observées.

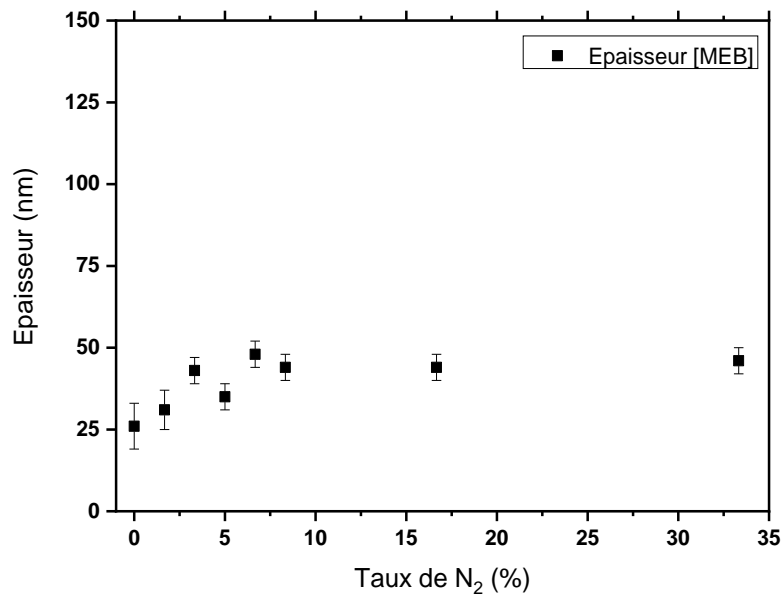


Figure IV-1 : Epaisseur des couches minces mesurée par MEB et réalisées dans les conditions du tableau IV-1 en fonction du taux de N₂.

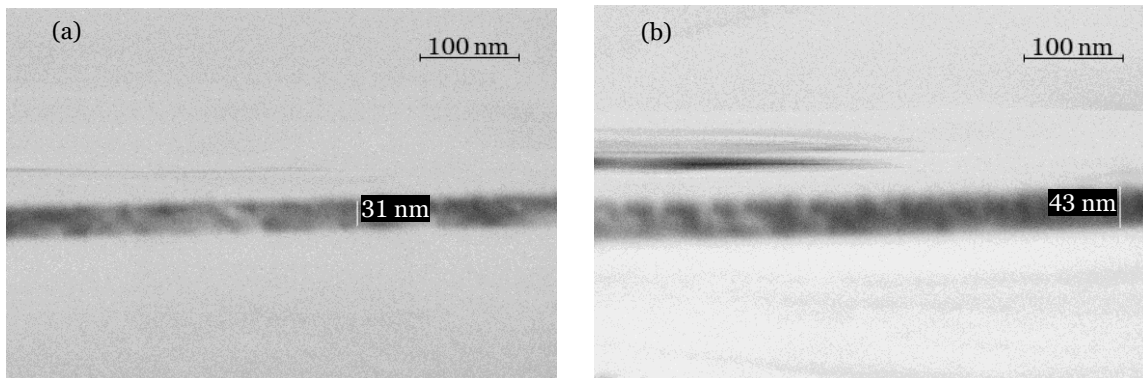


Figure IV-2 : Images obtenues par MEB de deux échantillons dont les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau IV-1. a) échantillon N0, b) échantillon N8.

IV.1.2 Caractérisation des films par FTIR

La spectroscopie d'absorption FTIR en transmission ou en réflexion et une technique de choix pour caractériser chimiquement les films minces de SiCN :H. Les liaisons chimiques présentes dans un film sont résumées dans la Figure IV-3 et comme on peut le voir, leur position varie d'un auteur à l'autre [72] car elle dépend de l'environnement chimique de chaque oscillateur considéré.

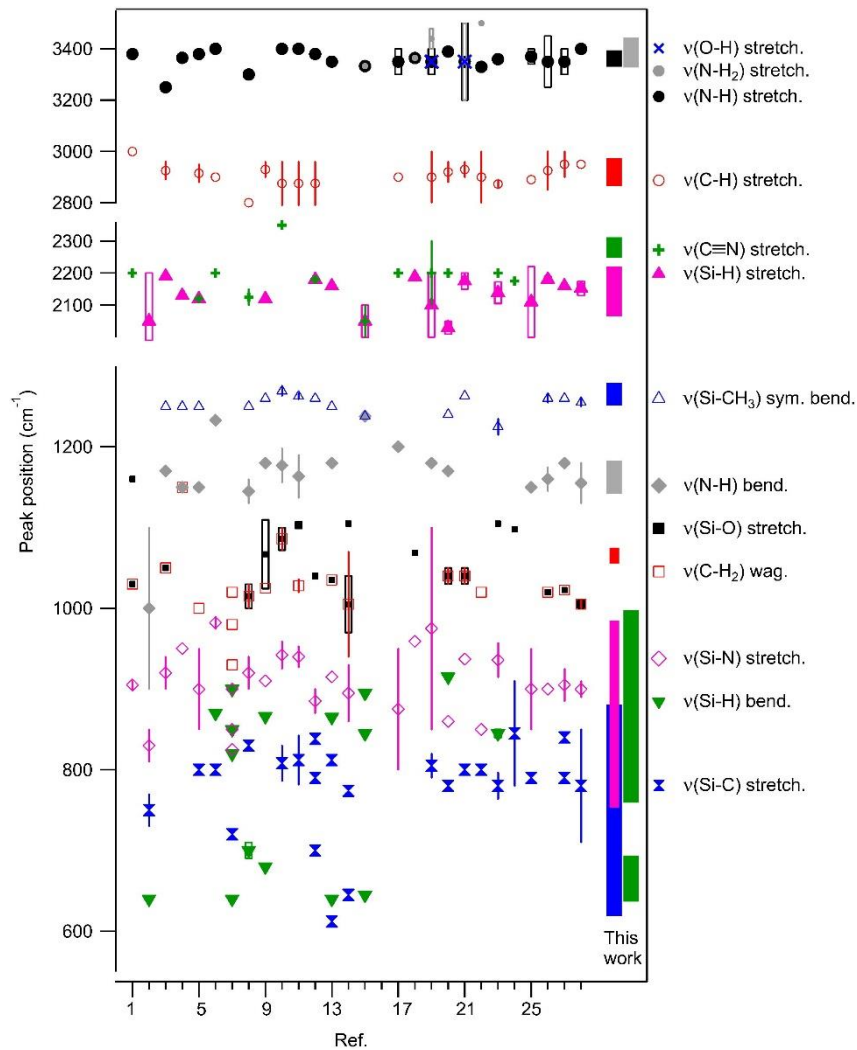


Figure IV-3 : Les différentes liaisons chimiques observées par FTIR de films minces SiCN :H. En abscisse nous avons le numéro de la publication citée dans la référence [72], en ordonnée la position des liaisons chimiques.

La Figure IV-4 présente un spectre d'absorption FTIR corrigé, obtenu en éliminant la ligne de base grâce au logiciel ASUVIR que nous avons développé. On peut y distinguer plusieurs zones d'absorption correspondant aux liaisons OH, SiH, NH et une zone de forte absorption qui est nommée la *finger-print* (entre 700 cm^{-1} et 1300 cm^{-1}). Cette zone est caractéristique du type de matériau synthétisé. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons donc plus particulièrement à cette zone. L'utilisation de la déconvolution de la *finger-print* permet de déterminer les pics caractéristiques de chaque liaison présentes dans le film.

Dans notre étude, les spectres FTIR sont normalisés à l'épaisseur. Nous observons alors la densité des liaisons chimiques. En utilisant cette normalisation, il est possible de comparer la densité en valeur relative d'une liaison chimique donnée dans différents dépôts.

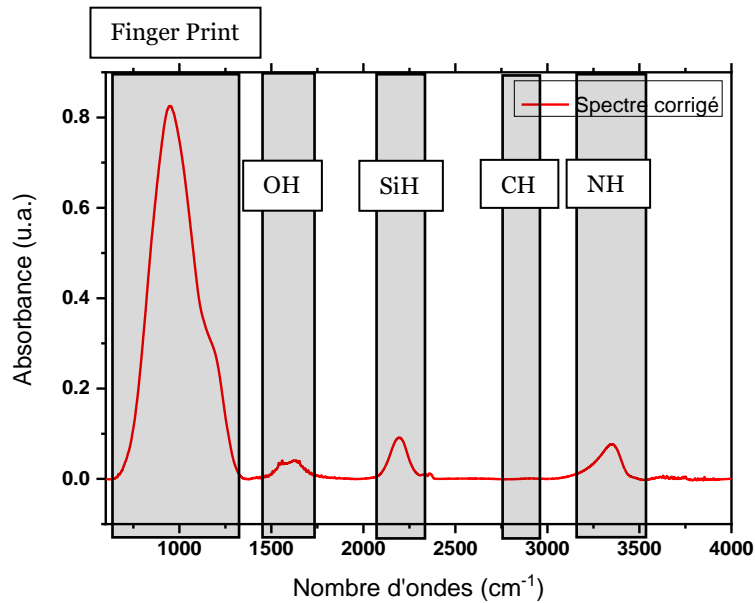


Figure IV-4 : Exemple de spectre d'absorption FTIR corrigé obtenu ex-situ en transmission.

La Figure IV-5 présente le spectre d'absorption FTIR obtenu ex-situ en transmission normalisé à l'épaisseur, et sa déconvolution selon le nombre le plus petit de pics possible, ici seulement 4 tout en ayant une bonne représentation de l'ensemble des liaisons chimiques présentes dans le film. Les affectations des pics sont résumées dans le Tableau IV-2.

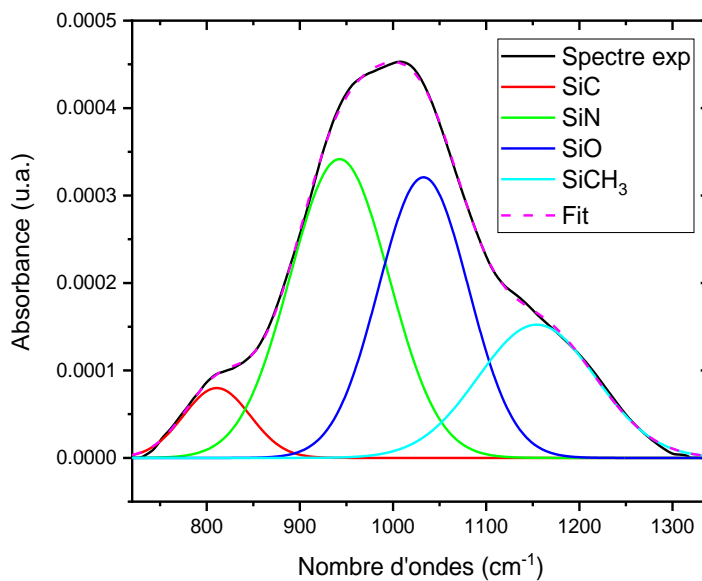


Figure IV-5 : Exemple de déconvolution de la zone *finger-print*.

Liaison chimique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
SiC (strech.)	800 à 860
SiH (bend.)	900 à 970
SiN (strech.)	970 à 1100
SiO (strech.)	1100 à 1150
NH (bend.)	1150 à 1200
SiCH ₃ (sym. bend.)	1225 à 1280

Tableau IV-2 : liaisons chimiques et les nombres d'onde correspondants utilisés pour la déconvolution de la *finger-print* des spectres FTIR [12, 20, 72].

La Figure IV-6 présente le spectre d'absorption FTIR obtenu ex-situ en transmission normalisé à l'épaisseur pour les échantillons de cette série. Nous observons que le sommet de la *finger-print* se déplace vers les nombres d'ondes plus petits en augmentant le taux de N₂ et passe de 1050 cm⁻¹ pour 0% de N₂ à 940 cm⁻¹ pour 33% de N₂. Ce déplacement s'explique par le changement de la composition chimique de notre film notamment la concentration en SiO et SiN ce qui peut être déterminé par la déconvolution de ces spectres.

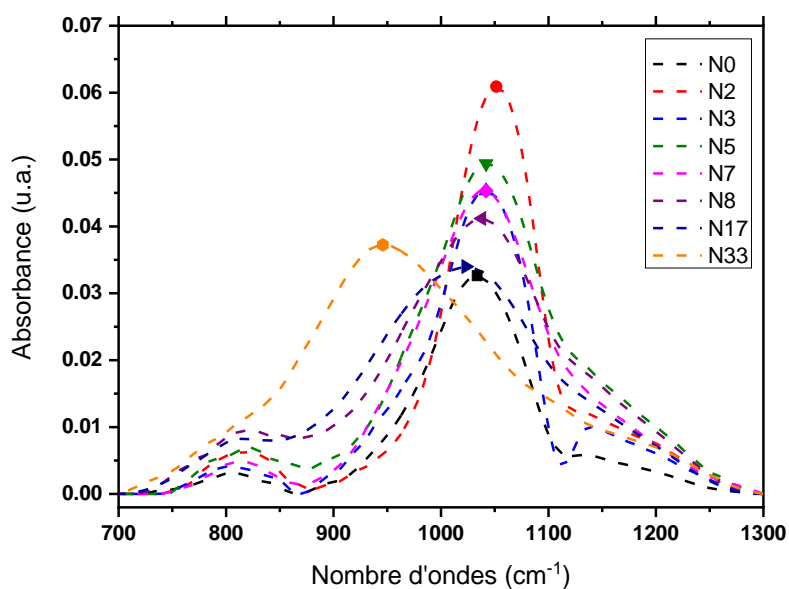


Figure IV-6 : Spectres d'absorption FTIR obtenus ex-situ en transmission de la zone *finger-print* pour les échantillons de la série du tableau IV-1 en fonction du taux de N₂ dans le mélange gazeux.

La Figure IV-7 présente la déconvolution de la zone finger-print des spectres de la Figure IV-6. Nous y voyons l'évolution de la densité de liaisons correspondants à SiN (920 cm^{-1}) et SiO (1050 cm^{-1}) en fonction du taux de N_2 . A faible taux de N_2 , la présence de SiO est plus importante et cela est expliqué par la porosité relative de ces films [Thèses Thouvenin, Plujat], ce qui favorise leur oxydation à la remise à l'air. Plus le taux de N_2 augmente dans le mélange, plus la contribution de la liaison SiN devient importante au détriment de SiO.

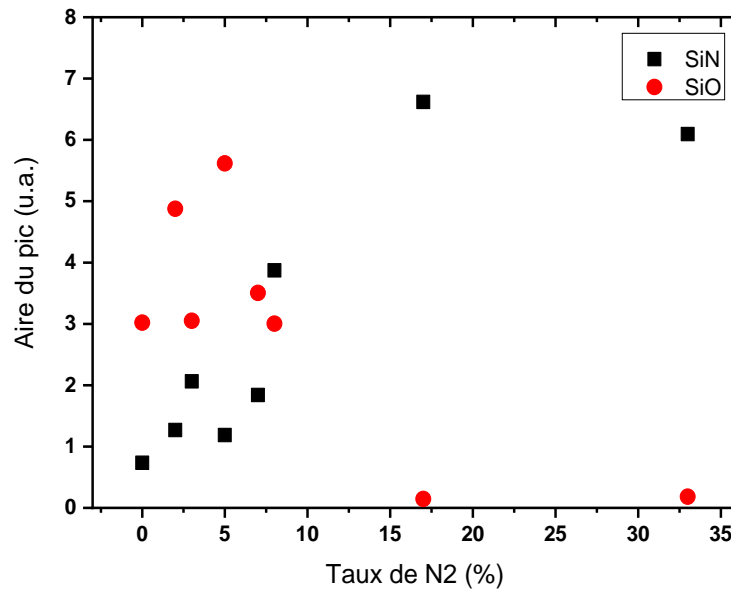


Figure IV-7 : Evolution de la densité des liaisons SiN et SiO dans les films réalisés selon les conditions expérimentales du tableau IV-1.

IV.1.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les films de cette série sont relativement transparents dans le domaine allant de l'ultraviolet au visible et proche IR, soit précisément de 215 à 1000 nm. La Figure IV-8 présente les spectres de transmission UV-visible des échantillons de cette série. L'échantillon N33 réalisé pour un taux de N_2 de 33% est le plus absorbant, avec une transmittance de 93% à 215 nm. A 970 nm le spectromètre change de détecteur, d'où la petite oscillation des intensités à cette longueur d'onde. Nous les avons tracés jusqu'à cette valeur.

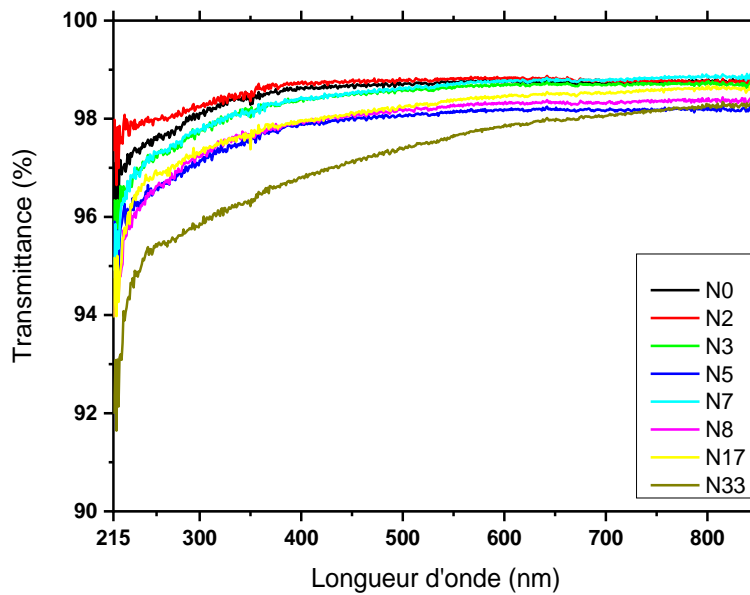


Figure IV-8 : Spectres de transmission UV-visible pour la série réalisée selon les conditions du tableau IV-1 pour différents taux de N_2 .

Ainsi nous constatons que ce procédé de dépôt assisté par plasma ECR nous a permis de synthétiser des films minces transparents dans le domaine UV-visible (de 215 nm jusqu'à 850 nm). Pour tous les taux de N_2 , la transmission est supérieure à 90% dans la gamme étudiée (Figure IV-8). Cette transparence, en particulier en UV, semble intéressante pour de nombreuses applications. La vitesse de dépôt est faible, l'épaisseur obtenue après une heure de traitement est de l'ordre de 50 nm. Nous avons donc réalisé un échantillon, pour lequel le temps de dépôt est de 7h, dans les mêmes conditions que celle du tableau IV-1 (échantillon N8) afin d'étudier l'effet de l'épaisseur sur la transmission.

IV.1.4 Effet du temps de dépôt

Nous avons réalisé un échantillon de nom N8H7 avec un taux de N_2 de 8% pendant 7h (conditions identiques à celle de N8). L'objectif premier est de voir comment évolue la transmission UV-visible de ce film en augmentant l'épaisseur.

IV.1.4.1 Observation par MEB

La photographie MEB de la section de cet échantillon (Figure IV-9) montre un film dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 μm et qui présente une structure colonaire. Les colonnes sont présentes sur la hauteur complète du dépôt. Au premier plan de la Figure

IV-9, nous observons des petites colonnes, qui ont été cassées lors du clivage de l'échantillon.

Pour des temps de synthèse d'une heure, la vitesse de croissance est d'environ 50 nm/h. Pour cet échantillon de 7 heures la vitesse de croissance est de l'ordre de 150 nm/h, ce qui est 3 fois plus important. Un suivi de la croissance du dépôt est alors nécessaire pour mieux comprendre ce phénomène.

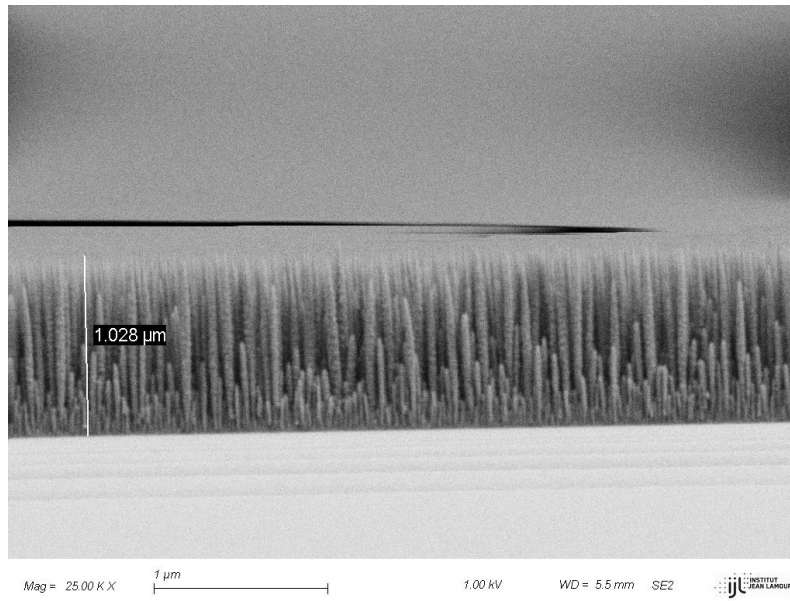


Figure IV-9 : Image obtenue par MEB de la tranche de l'échantillon N8H7.

IV.1.4.2 Réflectométrie in-situ

Le diagnostic in-situ par réflectométrie, à 45° pour une longueur d'onde de 600 nm, permet de suivre l'évolution de la croissance du film en temps réel au cours du dépôt (voir Figure IV-10) et il permet d'avoir une idée de la vitesse de dépôt grâce à l'évolution de la pseudo-période τ au cours du temps (voir chapitre III).

La première pseudo-période est de 3h environ, les 2 pseudo-périodes suivantes valent 1,5 h chacune. Si nous considérons que l'indice de la couche est quasi constant, la diminution de la pseudo-période montre une augmentation de la vitesse de dépôt.

La vitesse de dépôt est tout d'abord très lente correspondant au temps nécessaire pour la structuration du film, permettant l'obtention des colonnes. Ensuite, les colonnes poursuivent leur croissance avec une vitesse de dépôt plus grande.

Nous remarquons également une forte absorption du faisceau réfléchi au-delà de 3.3 h de dépôt qui peut être due à la structure de notre film.

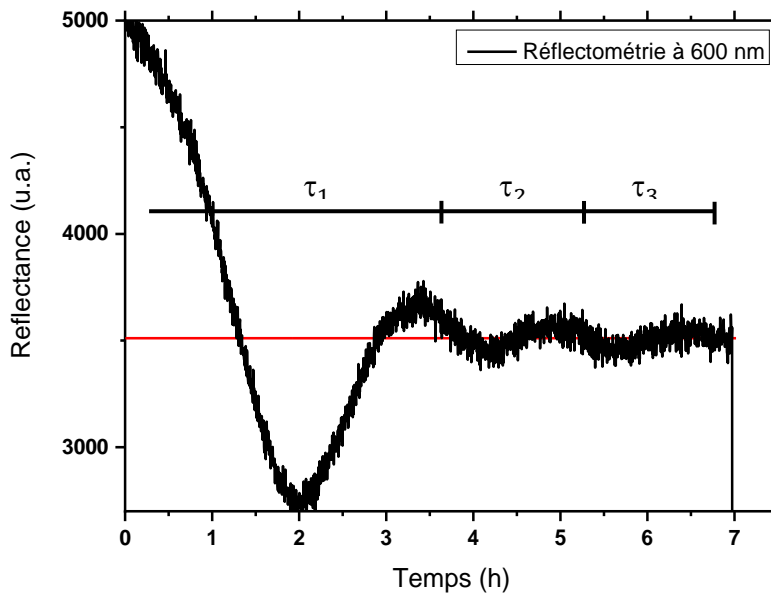


Figure IV-10 : Evolution du signal de réflectométrie in-situ au cours de la croissance de l'échantillon N8H7 à $\lambda = 600\text{nm}$.

IV.1.4.3 Transmission UV-visible

Une fois le film synthétisé, une mesure en transmission UV-visible avec une d'incidence normale a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-11 où nous présentons le spectre de cet échantillon (N8H7) et celui de l'échantillon réalisé dans les mêmes conditions pour 1h de dépôt (N8). Pour une longueur d'onde de 350 nm le film N8H7 possède une transmittance supérieure à 90%. A 215 nm, la transmittance est encore de 30%.

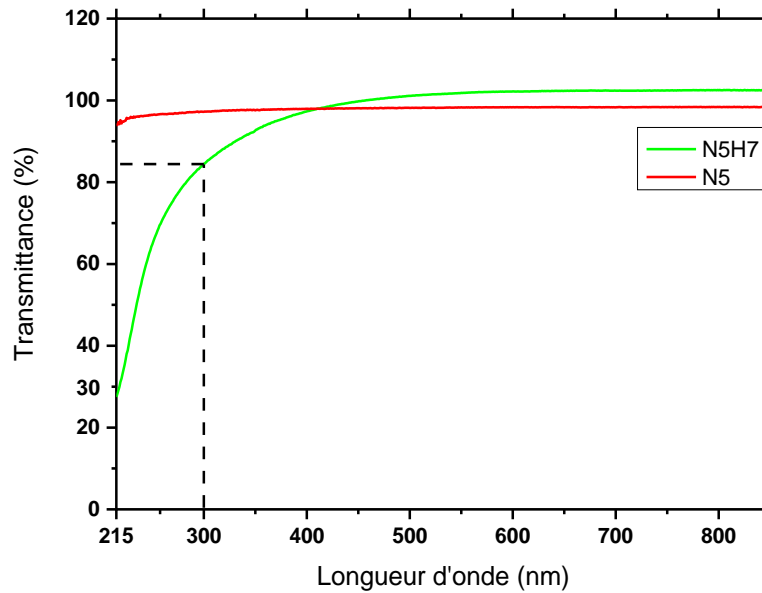


Figure IV-11 : Spectres d'absorption UV-visible en transmission pour deux échantillons réalisés à 8% de N_2 , en vert l'échantillon épais N8H7 (temps de dépôt 7h,) et en rouge l'échantillon N8 (temps de dépôt 1h).

A une longueur d'onde de 600 nm le film est totalement transparent en transmission pour une incidence normale à la surface. Il est absorbant en réflexion pour un angle de 45° (cf. Figure IV-10). Cela peut être dû à la structure colonnaire du film. Un faisceau incident normal qui traverse dans la même direction des colonnes, ne serait pas absorbé. Tandis qu'un faisceau incident avec un angle de 45° serait absorbé par les colonnes. Notons toutefois que la transmittance du film épais est très légèrement supérieure à celle du film mince au-delà de 400 nm.

IV.1.5 Spectroscopie optique d'émission, et choix du taux de N_2

La composition du film obtenu par procédé plasma est directement dépendante de l'énergie des espèces réactives et de leurs concentrations dans la décharge. La spectroscopie optique d'émission (SOE) nous permet d'observer les espèces excitées présentes dans le plasma. Le tableau IV-3 résume les principales raies d'émission et les bandes rotationnelles que nous observons dans nos décharges.

Les mesures SOE ont été réalisés en variant le taux de N_2 de 0 à 33% avec un pas de 1,67% dans le mélange de TMS/ N_2 /Ar pour une pression totale de $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar de façon à encadrer les conditions des dépôts du tableau IV-1. Nous gardons le débit total constant. Nous utilisons une fibre optique qui permet une visée au-dessus du porte

échantillon de façon à être le plus proche possible de l'échantillon, et mesurer dans les conditions du dépôt.

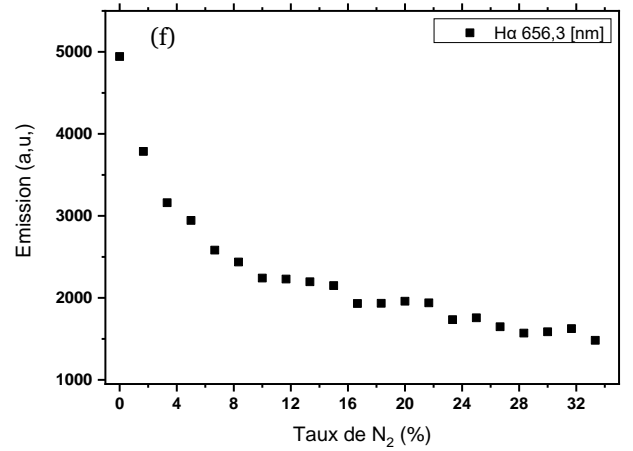
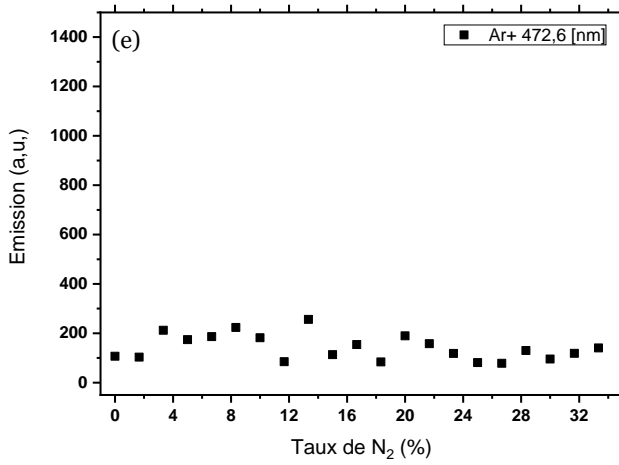
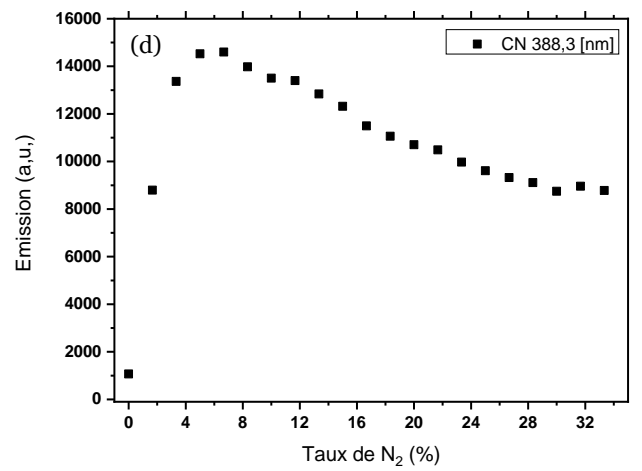
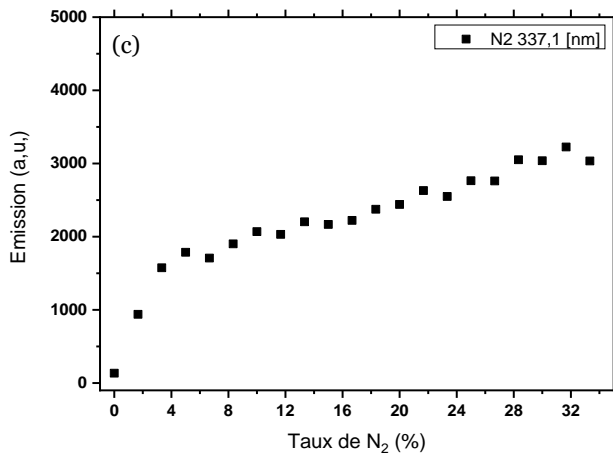
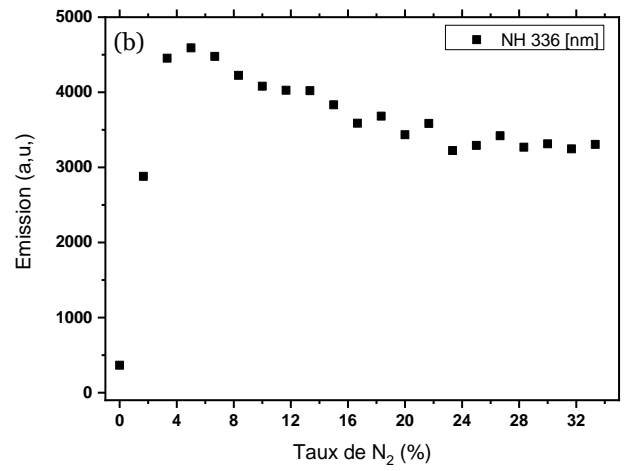
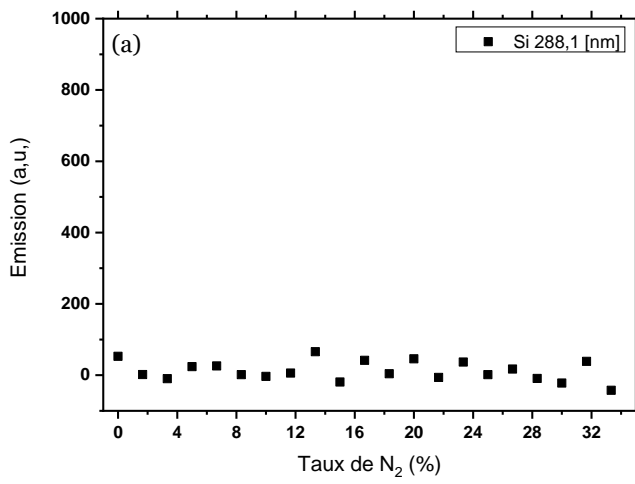
Position spectrale λ (nm)	Espèce	Transitions
251,4	Si	$^3P \rightarrow ^3P_0$
288,1	Si	$^1D \rightarrow ^1P_0$
336,0	NH	$A^3 \Pi \rightarrow X^3 \Sigma^-$
337,1	N ₂	$B^3 \Pi_g \rightarrow C^3 \Pi_u$
384,0 - 388,4	CN	$B^2 \Sigma \rightarrow X^2 \Sigma$
431,4	CH	$A^2 \Delta \rightarrow X^2 \Pi$
472,5	Ar ⁺	$^2D_0 \rightarrow ^2P$
656,3	H $_{\alpha}$	$n' = 3 \rightarrow n = 2$
696,5	Ar	$4s \rightarrow 4p$
811,5	Ar	$4s \rightarrow 5p$

Tableau IV-3 : Longueur d'onde d'émission des espèces présentes dans le plasma.

L'évolution de l'émission de notre plasma en fonction de taux de N₂ est présentée sur la Figure IV-12. L'émission de Ar (Figure IV-12 g) diminue quand on augmente le taux N₂ dans le mélange gazeux parce que nous compensons le taux de N₂ avec le taux de Ar et le plasma est alors moins dilué. La densité électronique devrait aussi diminuer ce qui est cohérent avec la diminution de l'émission de la raie de Ar⁺ (Figure IV-12 f).

L'émission de NH et de CN (Figure IV-12 b et d) croît rapidement dès l'injection de N₂, puis elle atteint un maximum pour un taux de 5%. La décroissance de cette émission peut être expliquée par le fait que la densité électronique diminue et que C et H (provenant du TMS) dans notre plasma sont saturés. Nous pouvons constater que la molécule de TMS est de moins en moins dissociée. Ce qui est cohérent aussi avec la diminution de l'émission de H $_{\alpha}$ (Figure IV-12 e).

Nous ne remarquons pas la présence de Si atomique excité (Figure IV-12 a), nous pouvons en déduire que la molécule de TMS (source de Si) n'est pas assez dissociée.



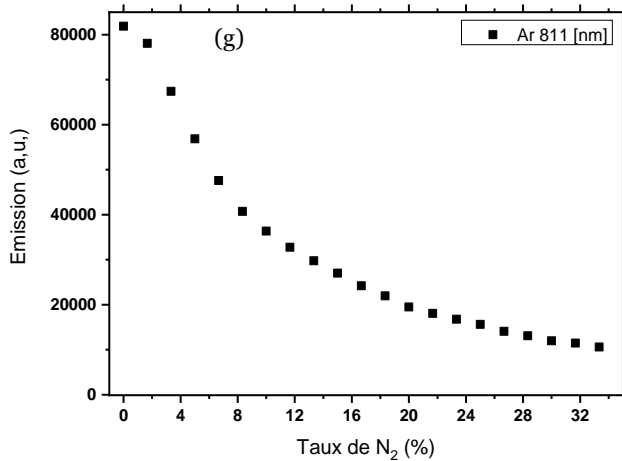


Figure IV-12 : Evolution des raies d'émission du plasma ECR en fonction de taux de N₂ en % dans le mélange gazeux TMS/N₂/Ar.

Les résultats de SOE montrent un maximum d'émission (assez plat) pour le N₂^{*}, CN^{*} et NH^{*} pour un taux de N₂ de l'ordre de 6%. C'est la raison pour laquelle le reste des études sera réalisée avec un taux de 8% pour N₂ légèrement supérieur au maximum observé.

L'absence de détection du Si^{*} semble vouloir dire que le TMS est faiblement dissocié ce qui est cohérent avec une faible vitesse de dépôt.

Nous avons cherché une autre source de Si. Une possibilité est l'utilisation d'une décharge magnétron avec une cible en Si. Lors de sa thèse, Mme. Thouvenin [12] a réalisé des films en PVD classique utilisant une cible de SiC dans un mélange Ar/N₂. Cette étude a montré que le procédé PVD classique a une faible vitesse de dépôt et que les films obtenus sont opaques. En ajoutant de l'hydrogène dans le mélange gazeux, elle a obtenu des films présentant une meilleure transparence au rayonnement UV-visible.

Deux types de procédé de dépôt, permettant de modifier le taux de Si dans le mélange gazeux et la transparence des films obtenus, sont proposés pour la suite de ce chapitre :

- Procédé de couplage ECR/Magnétron/TMS qui combine le plasma ECR et le plasma magnétron RF avec une cible de Si. Nous pouvons alors varier le taux de silicium pulvérisé en agissant sur la puissance RF appliquée dans le mélange Ar/N₂.
- Procédé de couplage magnétron/TMS qui combine la pulvérisation d'une cible de Si et la dissociation d'une molécule de TMS par l'utilisation uniquement du plasma magnétron RF dans le mélange Ar/N₂.

La variation du taux de Si est assurée par la variation du taux de pulvérisation de la cible. L'utilisation du TMS se justifie par l'apport du Si, C (augmentation de la vitesse de croissance) et H (amélioration de la transparence).

IV.1.6 Conclusion :

Par le procédé plasma ECR nous avons fait la synthèse de films de SiCN :H dans le mélange gazeux TMS/N₂/Ar en faisant varier le taux de N₂ dans le mélange. Les films obtenus sont peu épais (50 nm environ pour 1h de dépôt) et transparents dans le domaine UV-visible (de 215 nm jusqu'à 850 nm) et cela pour tous les taux de N₂. Cela peut présenter un grand intérêt pour ces films pour des applications optiques dédiées.

Cependant, ce procédé est caractérisé par une faible vitesse de dépôt. Nous avons réalisé un film pendant 7 h et montré que la vitesse de dépôt n'est pas constante au cours du temps. Les deux premières heures, nous observons la structuration de colonnes, qui ensuite favorisent la formation un film colonnaire avec une plus grande vitesse de dépôt.

Ce procédé est caractérisé par une faible décomposition du précurseur TMS, donnant des films pauvres en silicium. Deux types de procédés hybrides vont être étudiés dans la suite de ce chapitre.

IV.2 Synthèse de films de SiCN :H par plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS

Ce procédé de dépôt plasma par couplage ECR/Magnétron/TMS est basé sur l'utilisation des applicateurs ECR, couplés avec un plasma magnétron RF avec une cible de silicium et également avec TMS comme gaz dans le mélange Ar/N₂. Dans ces conditions TMS est source de Si, C et H, et le plasma magnétron est une source supplémentaire de silicium atomique.

Nous avons réalisé une série de 8 échantillons pour étudier l'influence de l'apport du Si atomique sur les films SiCN :H. Le taux de Si pulvérisé dépend naturellement de la tension d'autopolarisation de la cathode en plasma RF, que nous appelons V_{bias} . L'énergie des ions Ar⁺ qui vont bombarder la cathode en vue de pulvériser le silicium est directement proportionnelle à cette tension.

Dans cette étude, nous avons varié la tension V_{bias} de 5 V à 200 V. Tous les autres paramètres, comme le montre le Tableau IV-4, sont maintenus constants pour cette étude. Le débit total de gaz est égal à 40 sccm avec 17% de TMS, 8% de N₂ et 75% de Ar. La pression de travail, la température et le temps de dépôt sont fixés respectivement à $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 400°C et une heure. Ces conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau IV-4.

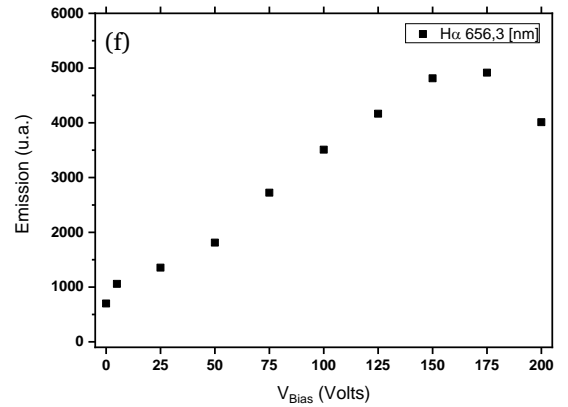
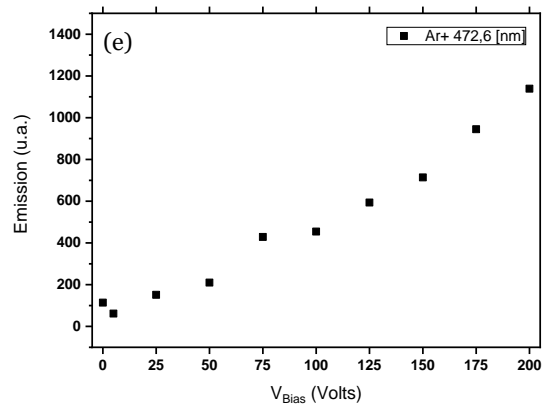
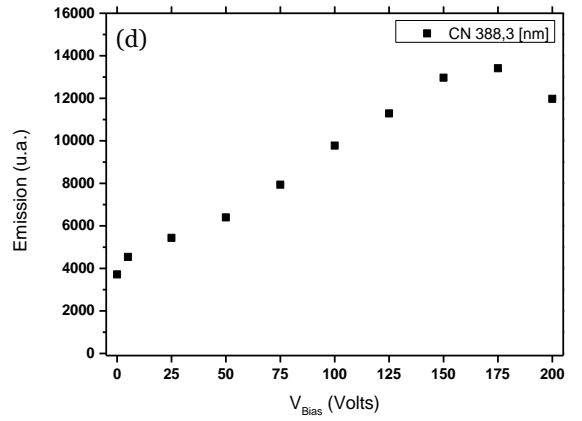
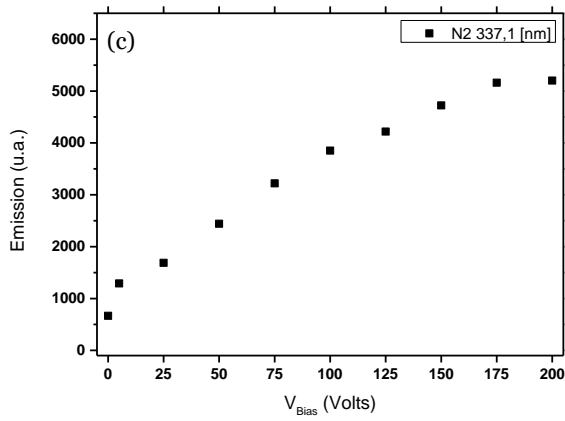
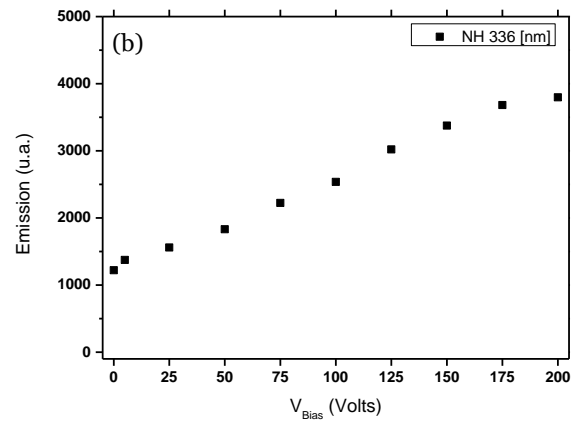
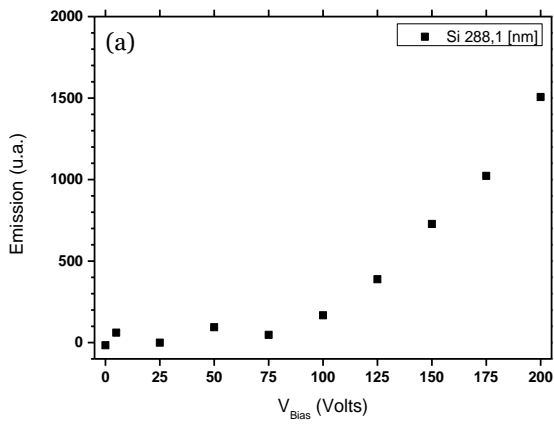
Nom de l'éch.	V _{Bias} (V)	P _{μ-onde}	Taux de N ₂	Taux de Ar	Taux de TMS	Pression de travail	T _{dépôt}	Temps de dépôt
V5	5	800 W	8 %	75 %	17 %	1,3.10 ⁻² mbar	400°C	1 h
V50	50							
V75	75							
V100	100							
V125	125							
V150	150							
V175	175							
V200	200							

Tableau IV-4 : Conditions expérimentales d'élaboration de films de SiCN :H avec le procédé plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS.

IV.2.1 Etude du plasma par SOE

La Figure IV-13a montre l'évolution de l'émission du Si atomique en fonction de V_{bias} du magnétron. Cette émission est négligeable jusqu'à environ 100 V, au-delà de 100 V elle suit une croissance parabolique qui est expliquée par l'augmentation des atomes de Si excités et de la densité électronique ce qui est cohérent avec l'augmentation linéaire de l'émission de Ar et Ar⁺ (Figure IV-13f et g). La croissance légèrement parabolique de NH, CN et H_α nous permettent de dire qu'il y a une meilleure dissociation du TMS qui est la source unique de C et H.

Le point V_{bias}=200V présente une très légère décroissance pour toutes les raies, ceci s'explique par le fait que la boîte d'accord est à la limite de ses capacités pour cette valeur de tension et du coup la régulation de la tension d'autopolarisation, n'est pas très stable.



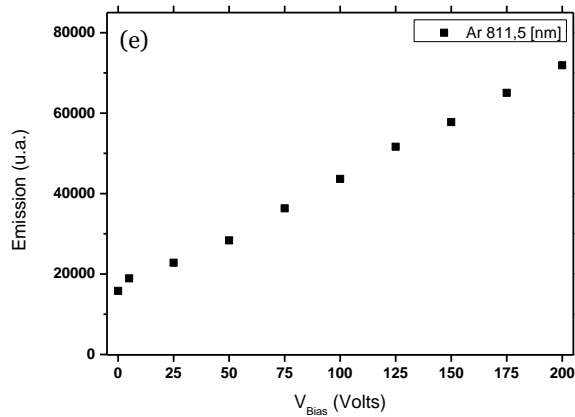


Figure IV-13 : Evolution des raies d'émission du plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS en fonction de la tension d'autopolarisation du magnétron V_{bias} .

IV.2.2 Observations par MEB

La Figure IV-14 présente les images obtenues par MEB des différents films synthétisés dans les conditions du tableau IV-4. Pour l'échantillon réalisé avec un V_{bias} de 5V l'épaisseur est très faible (Figure IV-14 a), ce qui entraîne une erreur de mesure importante de l'épaisseur.

Pour un V_{bias} plus élevé, l'épaisseur est plus importante et une structure colonnaire peut être observée sur les images MEB (Figure IV-14 b et c).

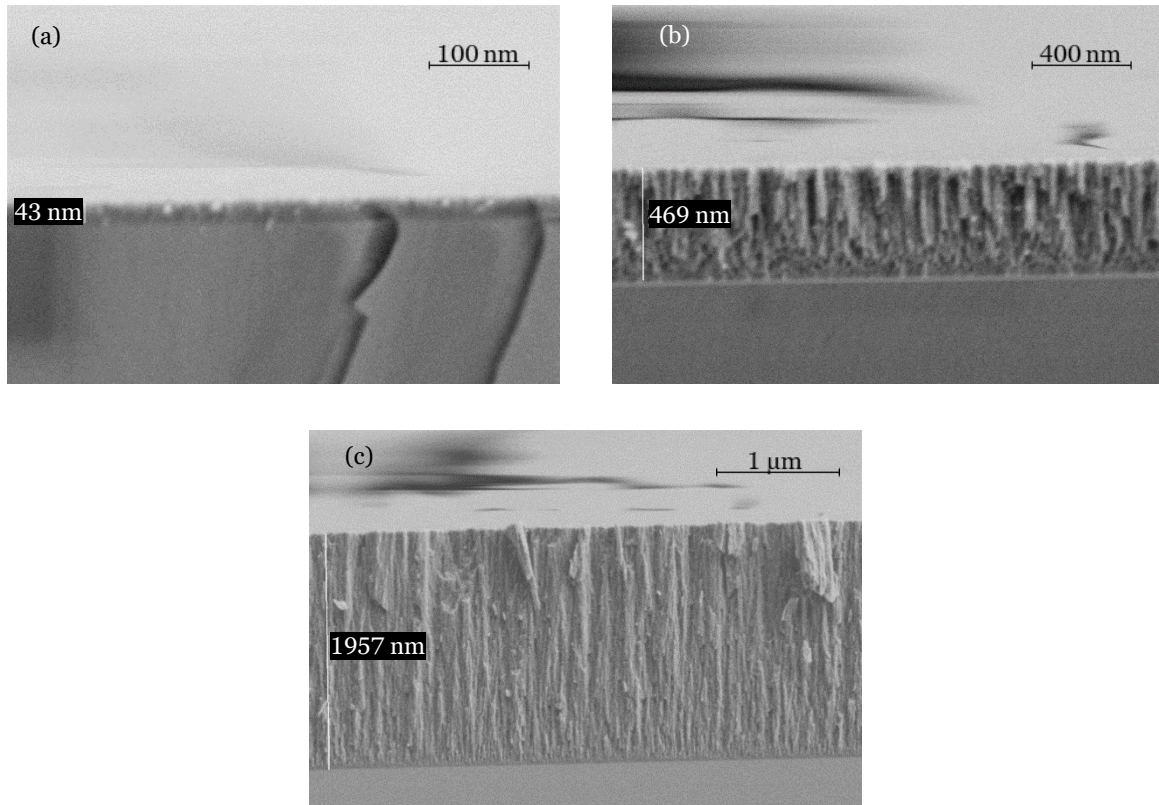


Figure IV-14 : Images obtenues par MEB des échantillons de la série du tableau IV-4 réalisés en plasma ECR/Magnétron/TMS en fonction de V_{Bias} . (a) échantillon V5, (b) échantillon V75, (c) échantillon V175.

L'épaisseur pour un V_{bias} de 5 V est comparable à celles obtenues dans la série précédente correspondant au dépôt en plasma ECR sans utilisation du magnétron où nous avons obtenu des épaisseurs de l'ordre de 50 nm pour un temps de dépôt de 1 heure.

Comme le montre la Figure IV-15, l'épaisseur augmente en fonction de V_{bias} pour atteindre 2500 nm à $V_{\text{bias}} = 200$ V.

L'augmentation de l'épaisseur avec le V_{bias} est vraisemblablement due à 2 phénomènes :

- Apport de matière grâce au Si pulvérisé (voir Figure IV-13 a)
- Meilleure dissociation du TMS par l'ajout de la décharge magnétron.

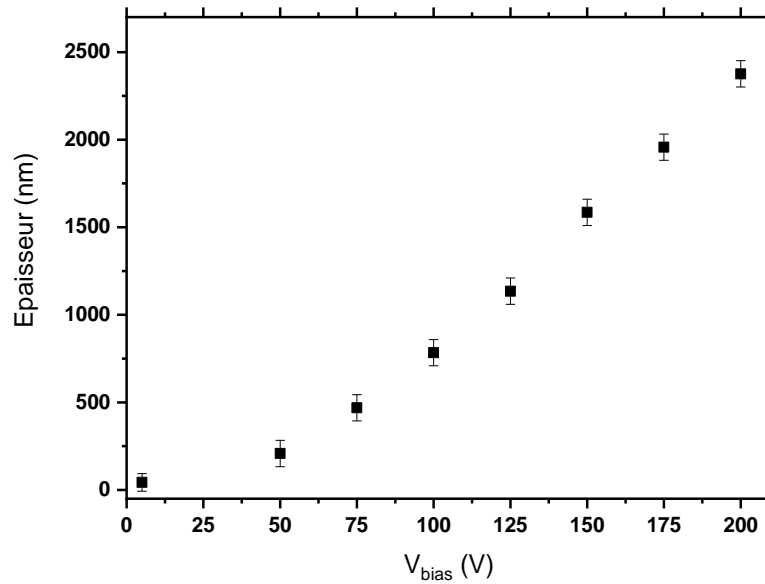


Figure IV-15 : Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la tension V_{bias} appliquée au magnétron pour un temps de dépôt de 1h en plasma de couplage ECR/Magnetron/TMS.

IV.2.3 Réflectométrie in-situ :

La réflectométrie permet de suivre l'évolution de la croissance du film en temps réel au cours de dépôt. Dans cette étude l'angle d'incidence a été fixé à 45° et la gamme de longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 1000 nm. La Figure IV-16 représente le signal de réflectométrie pour une longueur d'onde de 633 nm. L'échantillon sondé est celui réalisé avec un V_{bias} de 150V ce qui correspond à une épaisseur totale de 1600 nm. Notons que les minimas et les maxima sont quasi-constants, ce qui montre que l'absorption par la couche est négligeable à cette longueur d'onde.

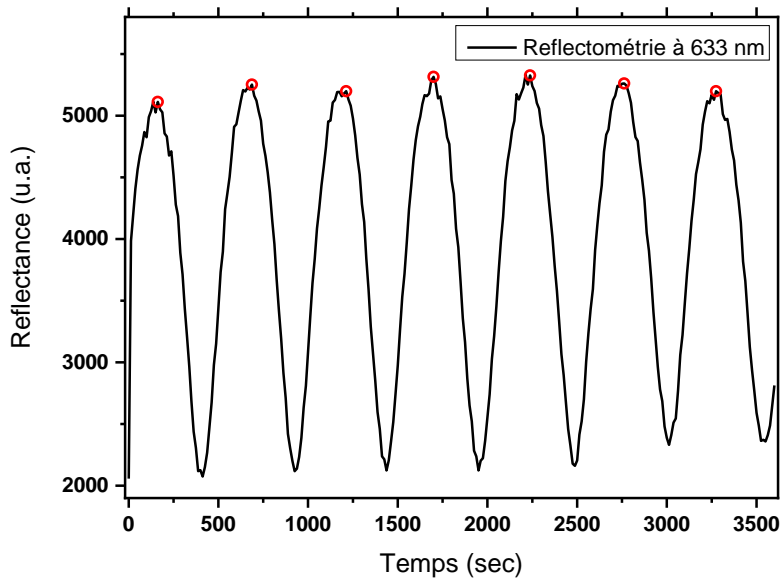


Figure IV-16 : Evolution du signal de réflectométrie in-situ de l'échantillon V150 au cours du temps (voir Tableau IV-4) pour $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Comme il a été expliqué au chapitre 3, la (pseudo) fréquence du signal de réflectométrie est proportionnelle au produit $(n \cdot v)$ de l'indice optique par la vitesse de dépôt.

IV.2.3.1 Etude en fonction de temps pour un échantillon donné

La Figure IV-17 présente l'évolution des pseudo-fréquences au cours du dépôt pour chaque échantillon. Pour un échantillon donné, la pseudo-fréquence est constante tout au long du traitement. Si on considère que l'indice optique « n » est constant à la longueur d'onde utilisée, alors la vitesse de dépôt est également constante.

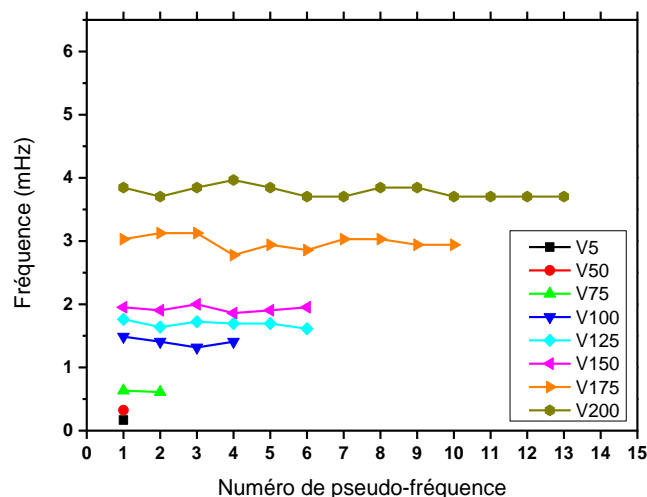


Figure IV-17 : Evolution de la pseudo-fréquence de chaque échantillon de la série du tableau IV-4 en fonction de temps de dépôt pour $\lambda=633 \text{ nm}$.

IV.2.3.2 Etude en fonction du V_{Bias}

La pseudo-fréquence moyenne en fonction du V_{Bias} est présentée sur la Figure IV 18. Elle croît de la même manière que l'épaisseur mesurée par MEB dans la Figure IV 15.

Comme il est expliqué dans le chapitre 3, la pseudo-fréquence s'écrit :

$$f = \frac{2 \cdot n_1 \cdot v \cdot \cos(\theta_1)}{\lambda}$$

La vitesse de croissance v est égale à l'épaisseur totale mesurée par MEB divisée par le temps de dépôt. La mesure de f permet donc de déterminer l'indice pour une longueur d'onde λ donnée.

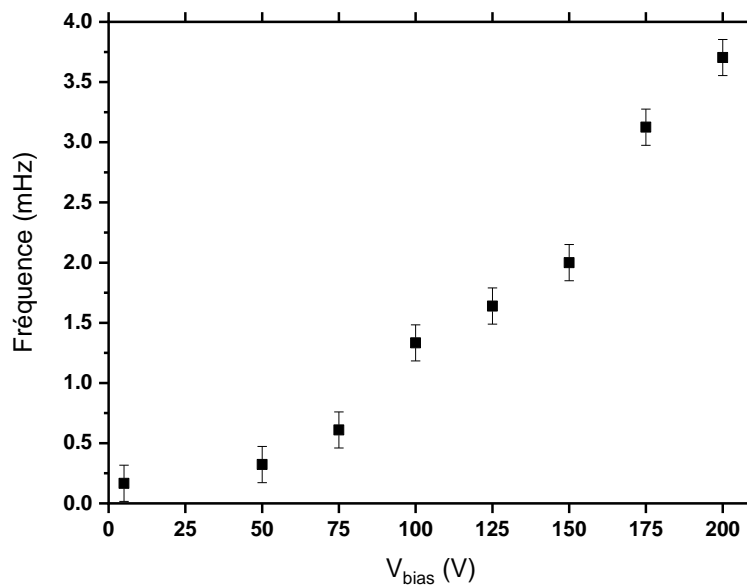


Figure IV-18 : Evolution de la pseudo-fréquence en fonction du V_{bias} du magnétron pour $\lambda=600$ nm.

La Figure IV-19 présente l'évolution de l'indice à 350 nm et à 600 nm pour les différentes valeurs de V_{bias} étudiées. L'indice augmente en fonction de V_{bias} . Cela peut être dû à la variation de la composition chimique du film et/ou de sa densité.

Le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si_3N_4) ont respectivement des indices de l'ordre de 2,3 à 2,6 selon les auteurs pour SiC [15, 73 - 74] et qui peut aller jusqu'à 1,9 pour SiN, type Si_3N_4 selon [75 - 76] pour une longueur d'onde de 633 nm ($n[SiC] > n[Si_3N_4]$). Les mesures réalisées sur nos films amorphes donnent un indice qui varie de façon quasi linéaire de 1,5 à 1,9. On peut donc supposer qu'en augmentant V_{bias} les films deviennent de plus en plus denses, et leurs paramètres optiques se

rapprochent de ceux du carbure de silicium. Pour les faibles valeurs d'indice, les films ont un comportement de type nitrure de silicium.

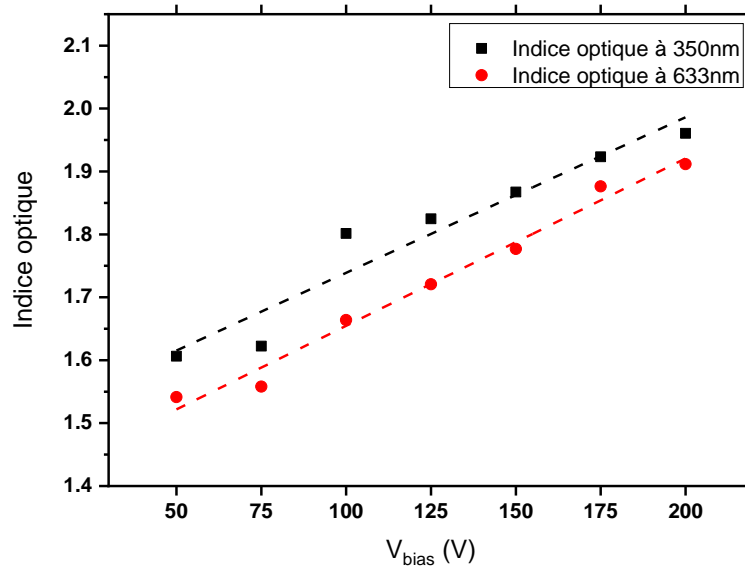


Figure IV-19 : Evolution de l'indice optique du dépôt en fonction V_{bias} pour deux longueurs d'onde

IV.2.4 Transmission UV-visible

La Figure IV-20 présente les spectres de transmission UV-visible en fonction de la longueur d'onde pour différents films synthétisés avec différentes valeurs de V_{bias} selon le tableau IV-4. Nous constatons que plus la tension V_{bias} augmente plus la transmission des films diminue pour une longueur d'onde donnée inférieure à 500 nm (Figure IV-20).

La Figure IV-21 montre l'évolution de la transmission des films pour une longueur d'onde $\lambda=300$ nm, en fonction de V_{bias} .

La diminution de la transmission peut être due à l'augmentation de l'épaisseur ou au changement de la composition chimique en fonction de V_{bias} . Dans le paragraphe suivant nous allons déterminer le gap optique caractéristique du film déposé pour évaluer le changement éventuel du type de matériau lorsque le V_{bias} augmente.

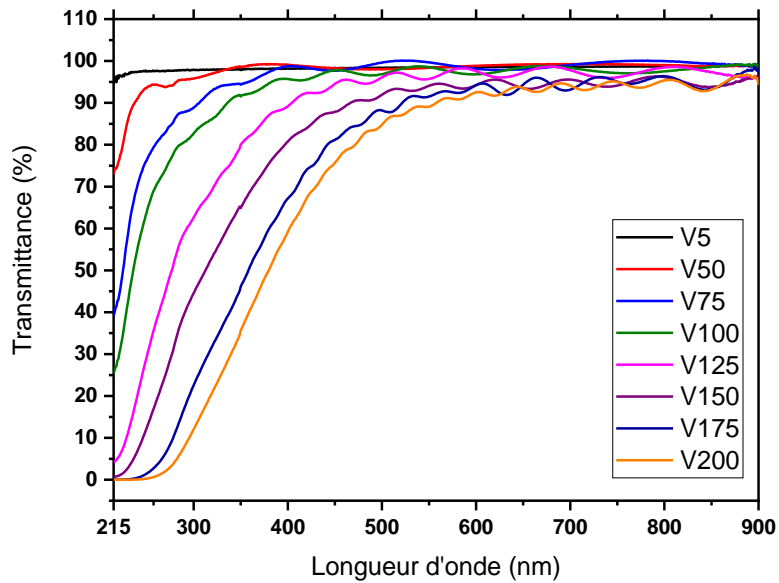


Figure IV-20 : Spectres de transmission UV-visible pour tous les échantillons de la série du tableau IV-4.

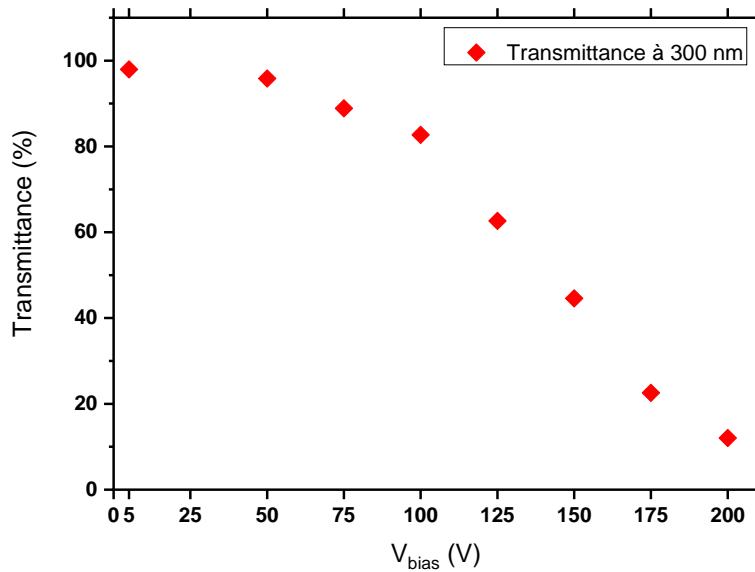


Figure IV-21 : Evolution de la transmittance en fonction de V_{bias} pour la longueur d'onde $\lambda= 300$ nm.

La pente d'absorption des spectres de la Figure IV-20 permet de calculer le gap de Tauc et le gap d'Urbach [58, 67]. Le gap de Tauc pour les matériaux de type nitrure de silicium est élevé (de l'ordre de 5 eV) et il est plus faible pour les matériaux de type carbure de silicium (de l'ordre de 2.5 eV). Le gap d'Urbach permet de caractériser le désordre dans le matériau.

Nous supposons que les films de SiCN :H présentent un gap optique indirect. Cette hypothèse a déjà été introduite par d'autres auteurs [58, 71, 74, 77].

Dans notre étude le gap de Tauc varie de 5,2 à 3,4 eV pour une augmentation de V_{bias} de 5 à 200 V (voir Figure IV-22) de façon quasi linéaire. Le film déposé est de type nitrure de silicium pour $V_{\text{bias}}=5\text{V}$ et devient de type carbure de silicium à 200V.

La faible valeur du gap d'Urbach indique une structure amorphe avec peu de désordre et cette valeur varie peu pour toutes les valeurs de V_{bias} .

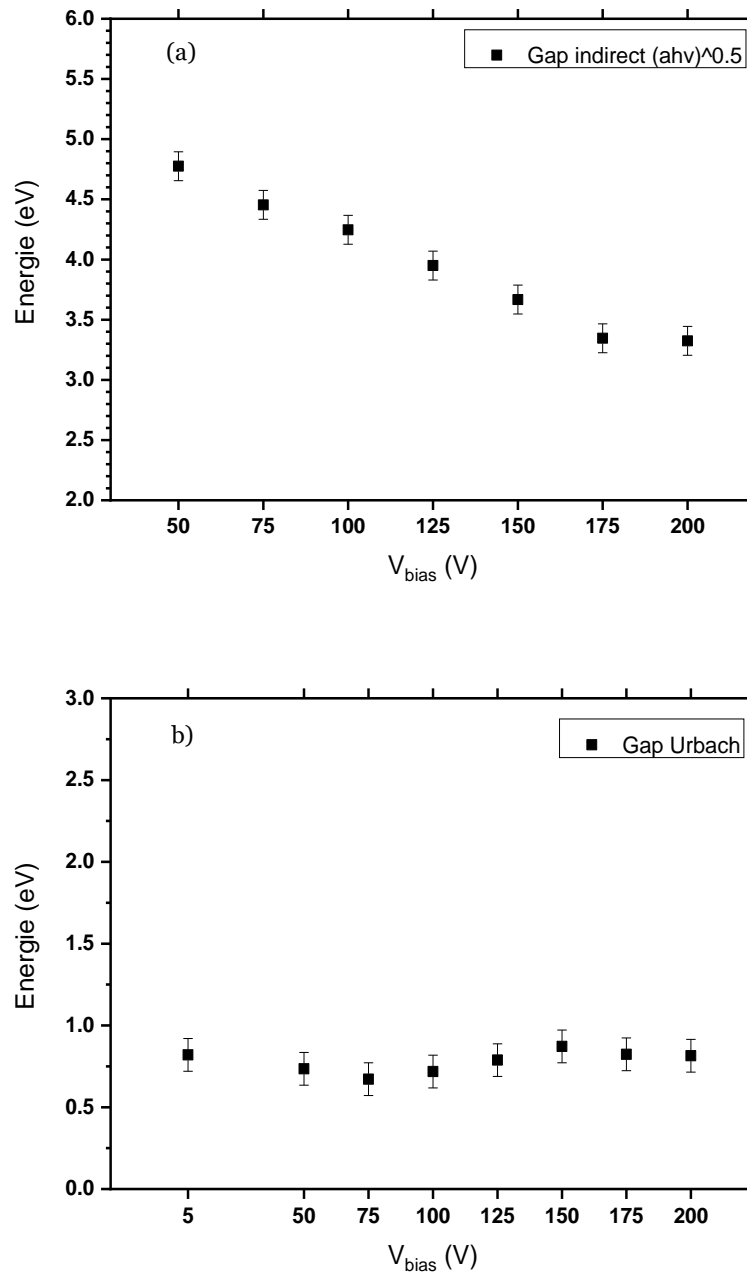


Figure IV-22 : Gap de Tauc (a) et gap d'Urbach (b) en fonction de V_{bias} pour les films correspondant au tableau IV-4.

IV.2.5 FTIR en transmission :

La spectroscopie d'absorption FTIR en transmission permet de déterminer les liaisons chimiques présentes dans une couche. La Figure IV-23 représente les *finger-print* des spectres d'absorption FTIR ex-situ en transmission corrigés² et normalisés à l'épaisseur pour les échantillons réalisés en plasma de couplage ECR/magnétron/TMS.

Nous remarquons que l'échantillon réalisé à $V_{\text{bias}}=5 \text{ V}$ a une densité de liaisons plus élevée que les autres échantillons. La *finger-print* a une intensité maximale à 1050 cm^{-1} qui implique qu'il y a une grande concentration de SiO dans ce film. Cet échantillon a une faible épaisseur et une forte concentration en liaisons SiO. Cette densité est comparable à celle des échantillons réalisés en plasma ECR (Figure IV-6). L'effet de V_{bias} peut alors être négligé dans ce cas.

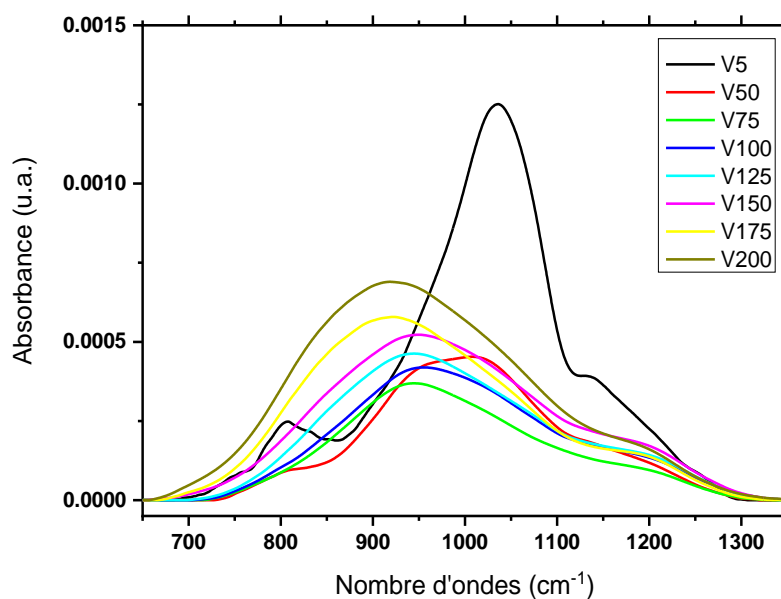


Figure IV-23 : Les *finger-print* des spectres d'absorption FTIR ex-situ en transmission corrigés et normalisés à l'épaisseur pour les échantillons réalisés en plasma de couplage ECR/magnétron/TMS.

² Spectre corrigé en enlevant la ligne de base due aux interférences dans le film.

Dans La Figure IV-24 nous avons repris la Figure IV-23 en retirant la courbe correspondant à $V_{\text{bias}} = 5\text{V}$, afin d'avoir une meilleure visualisation des spectres FTIR.

Sur cette figure, nous remarquons un déplacement du sommet des *finger-prints* vers les bas nombres d'onde. Ce décalage pourrait être dû à l'augmentation de la concentration des films en SiC avec l'augmentation de V_{bias} . Pour étudier cette hypothèse, une étude plus fine par déconvolution des *finger-print*, est nécessaire. Le résultat est présenté sur la Figure IV-25.

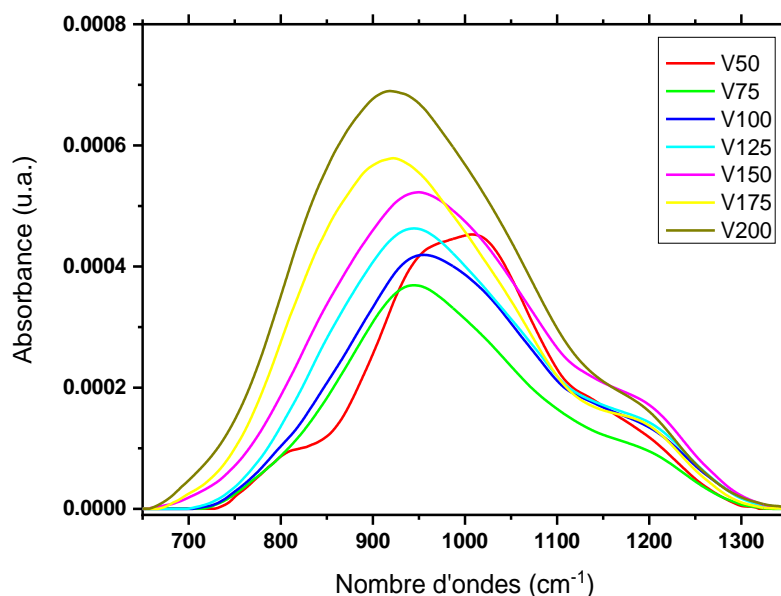


Figure IV-24 : Evolution de la *finger-print* des spectres d'absorption FTIR obtenus ex-situ en transmission, corrigés et normalisés à l'épaisseur pour V_{bias} allant de 50V à 200V.

L'évolution de la contribution des densités des liaisons SiN, SiC, SiO et SiCH₃ dans les films pour un V_{bias} allant de 50 V jusqu'à 200 V est présentée sur la Figure IV-25. La contribution de SiN, SiO et SiCH₃ est quasi-constante. Cela peut être dû à la faible concentration de N₂ dans le mélange gazeux. La contribution des liaisons SiC est quasi constante pour un V_{bias} inférieur ou égal à 100V. Pour des tensions supérieures, la densité des liaisons SiC augmente fortement. Cette forte augmentation correspond à l'augmentation du taux de pulvérisation de la cible Si (voir les spectres de la SOE Figure IV-13 a).

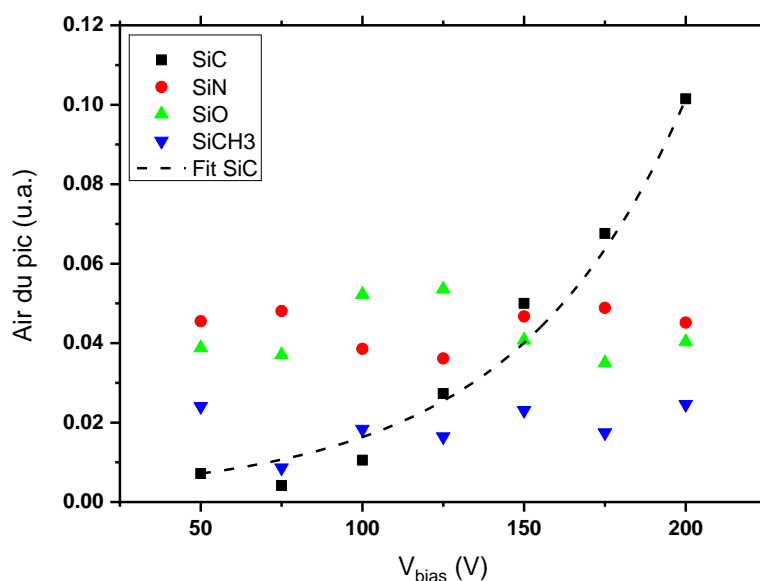


Figure IV-25 : Densité des liaisons SiC, SiN, SiO et SiCH₃ obtenues par déconvolution des *finger-print* de la Figure IV-24.

Sur la Figure IV-26, nous avons tracé l'évolution de la densité des liaisons SiH pour les échantillons obtenus pour V_{bias} allant de 50 à 200 V. L'échantillon à 200 V présente la plus faible densité. Cela peut être dû au problème de stabilité du générateur RF et la boîte d'accord, qui ne peut pas correctement faire l'adaptation d'impédance. Nous observons un léger décalage du maximum de 2250 cm^{-1} pour les échantillons obtenus pour $V_{\text{bias}} > 100 \text{ V}$, vers pour les échantillons obtenus pour $V_{\text{bias}} < 100 \text{ V}$. L'environnement des liaisons SiH change bien avec l'augmentation de V_{bias} , en passant d'une situation où les films sont plus riches en silicium vers des films plus pauvres en Si. Cela peut être interprété par la diminution de la contribution des SiH₂ vers 2275 cm^{-1} [71] Cela peut également être lié à la source de formation des SiH provenant soit de la dissociation de TMS, soit l'attachement d'hydrogène sur le silicium provenant de la cathode

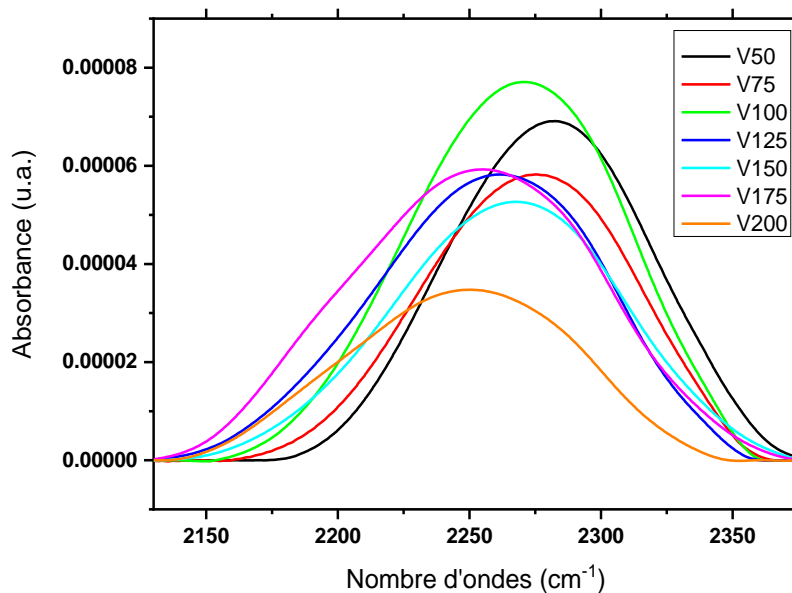


Figure IV-26 : Evolution de la densité des liaisons SiH pour différents échantillons obtenus à V_{bias} allant de 50 à 200V.

Sur la Figure IV-27, nous avons tracé l'évolution de la densité des liaisons NH pour les échantillons obtenus pour V_{bias} allant de 50 à 200 V. Le spectre des échantillons à 175 et 200 V présentent un épaulement au-delà de 3450 cm^{-1} . Il s'agit de la contribution des liaisons OH dû à la présence d'humidité dans la pièce au moment de la mesure. En supprimant cette contribution, nous avons le même type de spectre pour l'ensemble de la série. L'ensemble des pics sont asymétriques, laissant attendre une autre contribution à plus faible nombre d'onde. Celle-ci peut être due à NH_2 , aux environs de 3300 cm^{-1} . La contribution principale des NH présente un léger décalage allant de 3380 cm^{-1} pour l'échantillon obtenu à $V_{\text{bias}}=50\text{V}$, vers 3350 cm^{-1} pour l'échantillon obtenu à $V_{\text{bias}}=175 \text{ V}$. L'environnement chimique des liaisons NH évolue bien avec l'ajout de silicium dans la phase gazeuse et sa participation au dépôt. La densité totale augmente avec V_{bias} . Une déconvolution devrait permettre d'y voir plus clair.

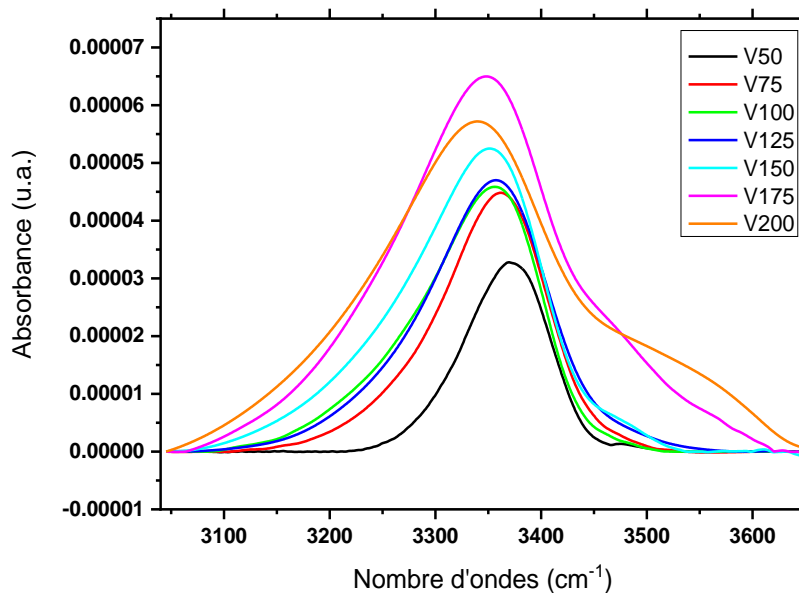


Figure IV-27 : Evolution de la densité des liaisons NH pour différents échantillons obtenus à V_{bias} allant de 50 à 200V.

IV.2.6 Conclusion de l'étude sur le couplage ECR/magnétron/TMS

Par SOE, nous avons montré que l'augmentation de V_{bias} entraîne une augmentation de taux de pulvérisation de la cible de Si pour un V_{bias} supérieur à 100 V. La dissociation du TMS s'améliore également avec l'augmentation du V_{bias} .

L'épaisseur du dépôt, mesurée par MEB, est plus importante que lors du dépôt en plasma ECR et elle varie de 50 nm pour un V_{bias} de 5 V pour atteindre 2350 nm pour un V_{bias} de 200 V. Cette variation peut être due à l'apport du Si et à l'augmentation de la dissociation de TMS par le magnétron.

L'échantillon réalisé à un V_{bias} de 5 V est similaire aux échantillons synthétisés par le procédé ECR (cf. § IV.1). L'influence du magnétron est alors négligeable pour des faibles valeurs de V_{bias} .

La réflectométrie in-situ permet de déterminer le produit $n.v$, l'indice optique par la vitesse de dépôt, au cours du traitement.

En calculant la vitesse de dépôt à partir des mesures de l'épaisseur, il est possible de déterminer l'indice optique de la couche. Cet indice croît avec le V_{bias} en allant de 1,5 jusqu'à 1,9 à 633 nm. Une augmentation des liaisons SiC peut expliquer cette augmentation.

La transmission UV-visible montre que les films sont transparents dans le proche UV. La transmittance des films diminue avec l'augmentation de V_{bias} . Le calcul du gap de

Tauc diminue avec le V_{bias} . Cela peut être une indication de l'augmentation de la contribution des liaisons SiC.

La composition chimique de nos films, par FTIR, montre que la contribution de la densité de liaisons SiC augmente en fonction du V_{bias} . Également l'environnement chimique des liaisons SiH et NH change avec l'ajout de silicium et évolue en sens inverse.

IV.3 Synthèse de films de SiCN :H par plasma de couplage Magnétron/TMS

Le 3^{ème} procédé que nous allons présenter dans ce qui suit est l'utilisation d'un plasma magnétron RF avec une cible de silicium, dans le mélange TMS/Ar/N₂. Dans ce procédé, seul le générateur RF est utilisé. Nous faisons varier la puissance RF imposée à la cathode magnétron de silicium, et par conséquent la tension d'autopolarisation V_{bias} .

Ce procédé se distingue du procédé PVD classique par l'addition de TMS dans la phase gazeuse. La dissociation du TMS permet l'augmentation du taux d'espèces réactives en particulier les radicaux issus de la molécule de TMS. C'est la raison pour laquelle dans la littérature ce type de plasma de couplage est également appelé procédé Dual qui combine un plasma magnétron RF et un précurseur organosilicié (cf. chapitre 1).

Des travaux antérieurs dans notre groupe, ont montré que les films obtenus par PVD réactive dans le mélange Ar/N₂ avec une cible Si, sont peu transparents dans le visible et encore moins dans l'UV. Par contre, l'ajout de H₂ dans la phase gazeuse, permet d'avoir des transparences comparables à celles des films obtenus en plasma micro-onde [12].

Une série de quatre échantillons, pour étudier l'influence de l'apport du Si atomique sur les films de type SiCN :H, a été réalisée. Nous faisons varier V_{bias} de 50 à 200 V. Les autres paramètres de dépôt ont été choisis identiques à ceux utilisés pour la synthèse de l'échantillon N8 (voir Tableau IV-1) dans la première étude réalisée en plasma ECR. Le débit total de gaz est fixé à 40 sccm avec 17% de TMS, 8% de N₂ et 75% de Ar. La pression de travail, la température et le temps de dépôt sont fixés respectivement à $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 400°C et une heure. L'ensemble de ces paramètres est présenté dans le Tableau IV-5.

Nom de l'éch.	V _{Bias} (V)	Taux de N ₂	Taux de Ar	Taux de TMS	Pression de travail	T _{dépôt}	Temps de dépôt
HV50	50	8 %	75 %	17 %	1,3.10 ⁻² mbar	400°C	1 h
HV100	100						
HV150	150						
HV200	200						

Tableau IV-5 : Paramètres de l'étude réalisée en plasma de couplage Magnétron/TMS pour plusieurs tensions d'autopolarisation V_{bias}.

IV.3.1 Etude du plasma par SOE

La tension V_{bias} joue un rôle important et unique sur la densité électronique, la dissociation de TMS et la pulvérisation de notre cible Si. Cela peut être observé sur l'évolution de l'émission des espèces excitées dans le plasma et mesurées par SOE. Nous avons varié la tension V_{bias} de 40 V jusqu'à 200 V en gardant le même mélange gazeux Ar/N₂/TMS avec 8% de N₂, et une pression de travail de 1,3.10⁻² mbar. Nous remarquons sur la Figure IV-28 que l'émission de Si jusqu'à 100 V n'est pas négligeable ce qui peut être dû à l'augmentation de la densité électronique. Cette remarque appuie le fait qu'une augmentation sensible de l'émission de toutes les espèces présentes dans la décharge. L'augmentation de Ne est illustrée par l'augmentation de la raie de Ar⁺.

Toutes les raies ont la même tendance de croissance (cf Figure IV-28). Cela est dû à l'augmentation de la densité électronique dans la décharge avec l'augmentation de V_{bias}. Une pente plus importante est observée au-delà de 100V pour plusieurs raies d'émission.

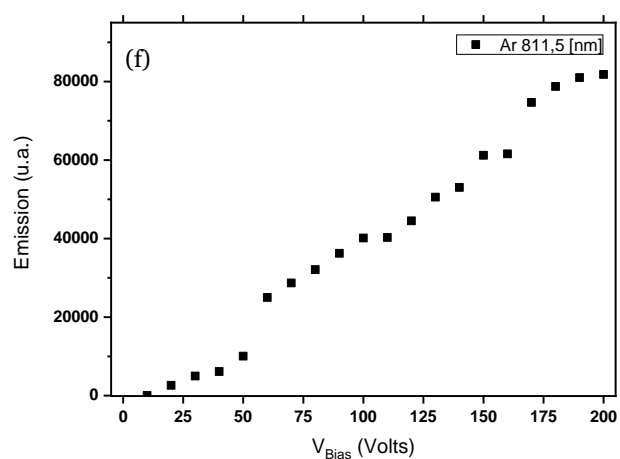
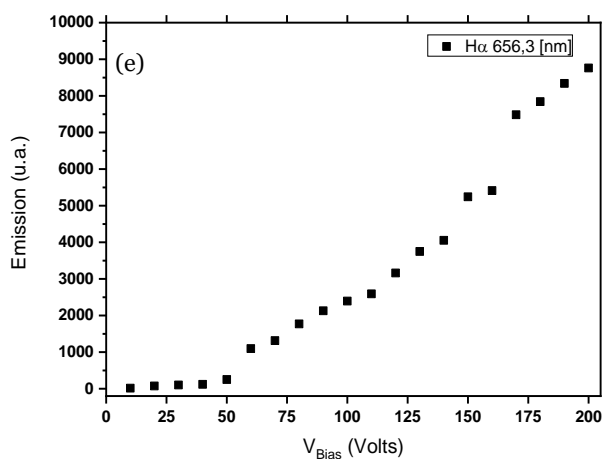
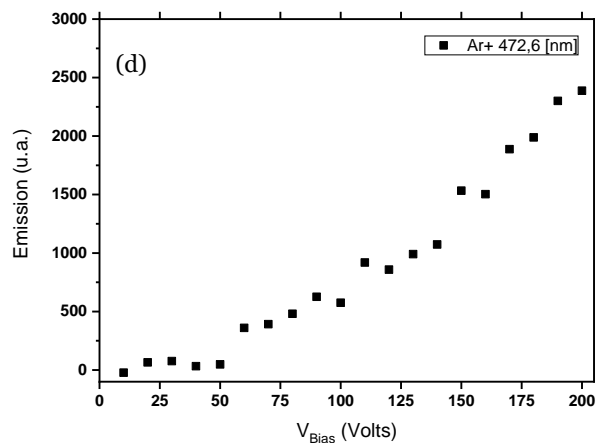
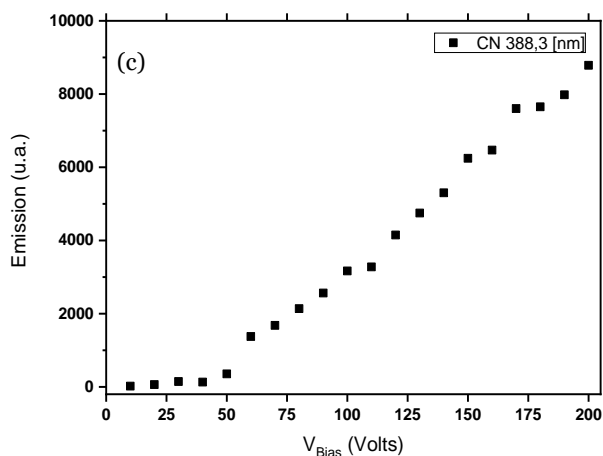
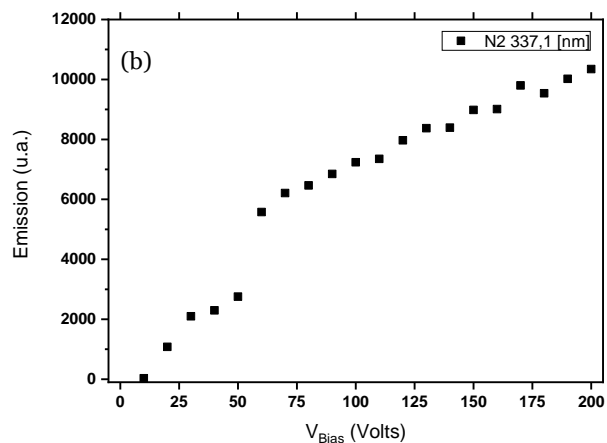
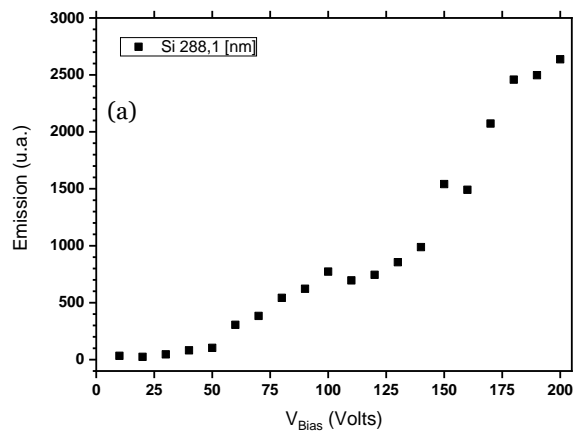


Figure IV-28 : Evolution des raies d'émission du plasma de couplage magnétron/TMS en fonction de la tension d'autopolarisation du magnétron V_{bias} .

IV.3.2 Observation par MEB

L'observation de la section transverse des films par MEB montre une structure colonnaire pour tous les échantillons. En augmentant V_{bias} les colonnes sont de plus en plus marquées (voir Figure IV-29). Des particules ou des colonnes de dimension micrométrique apparaissent pour un V_{bias} supérieur à 100 V (Figure IV-30). Ces particules observées par MEB sont réparties régulièrement sur la section du film.

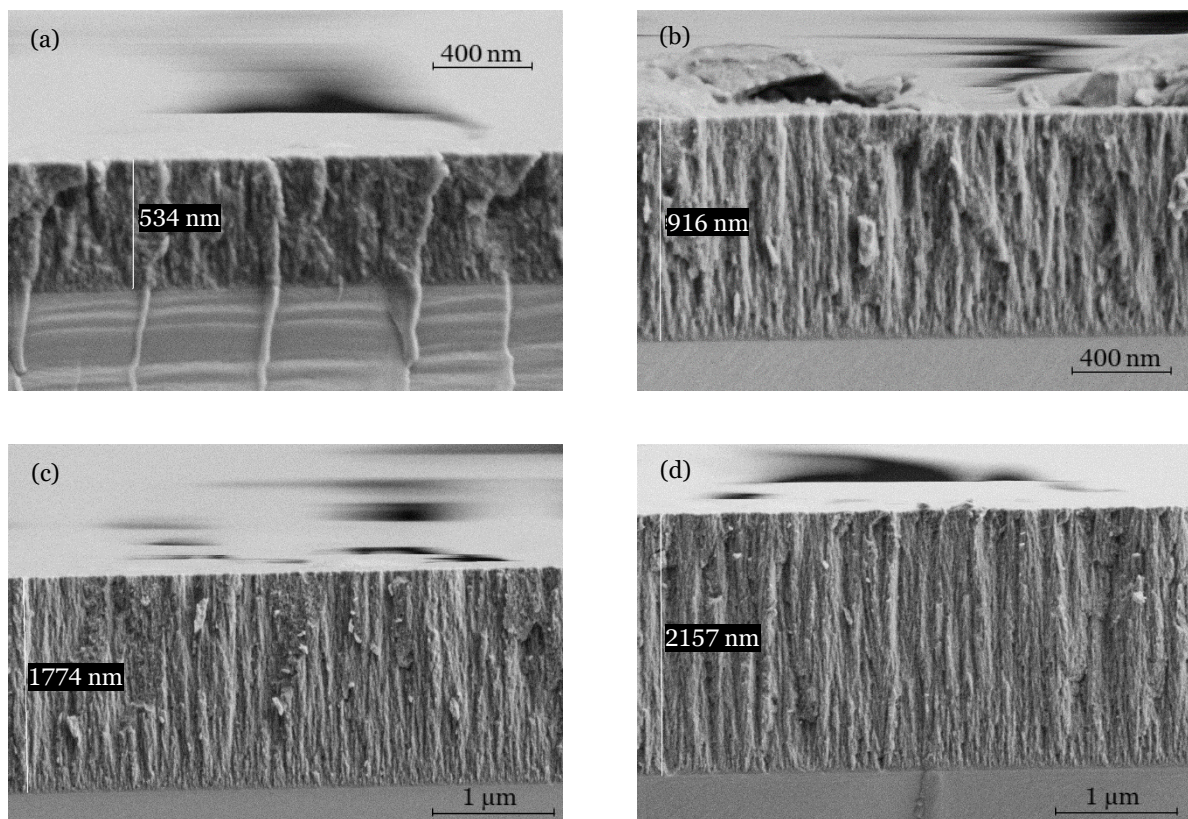


Figure IV-29 : Images³ MEB des échantillons correspondant au tableau IV-5 pour différentes valeurs de V_{bias} en plasma de couplage magnétron/TMS : a) 50V, b) 100V, c) 150V et d) 200V (voir Tableau IV-5).

³ Remarque : le grandissement des images MEB n'est pas le même pour toutes les images.

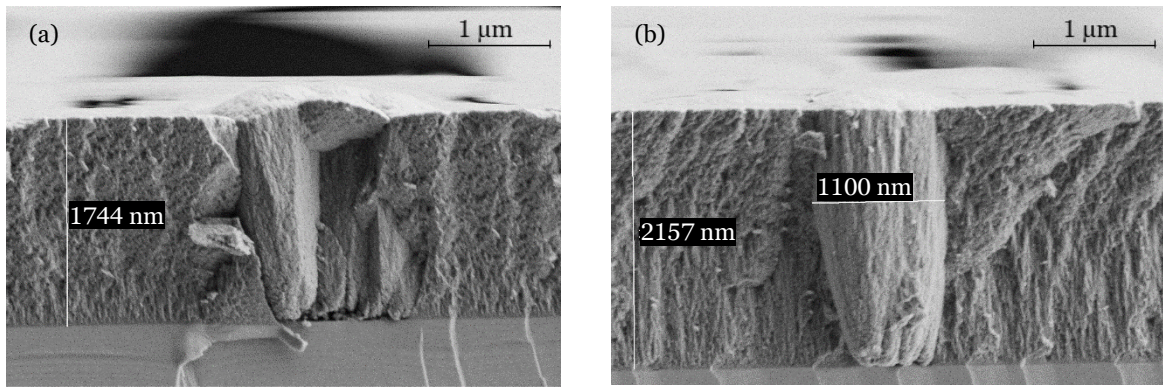


Figure IV-30 : Images⁴ MEB des échantillons correspondant au tableau IV-5 pour différentes valeurs de V_{bias} supérieures à 100V: a) 150V, b) 200V.

Pour un V_{bias} plus élevé, l'épaisseur est plus importante et une structure colonnaire avec des colonnes plus denses peut être observée sur les images MEB (Figure IV-31).

La Figure IV-31 montre une augmentation quasi-linéaire de l'épaisseur du dépôt en fonction de V_{bias} . Cette épaisseur a une valeur de 530 nm pour un V_{bias} de 50 V et elle atteint une valeur de 2160 nm pour un V_{bias} de 200 V.

Comme dans le cas du couplage ECR/Magnétron/TMS, l'augmentation de l'épaisseur avec V_{bias} est vraisemblablement due à 2 effets combinés. Le premier est l'apport de matière grâce au silicium atomique pulvérisé, et le second est obtenu par une bonne dissociation du TMS dans le plasma magnétron.

⁴ Remarque : le grandissement des images MEB n'est pas le même pour toutes les images.

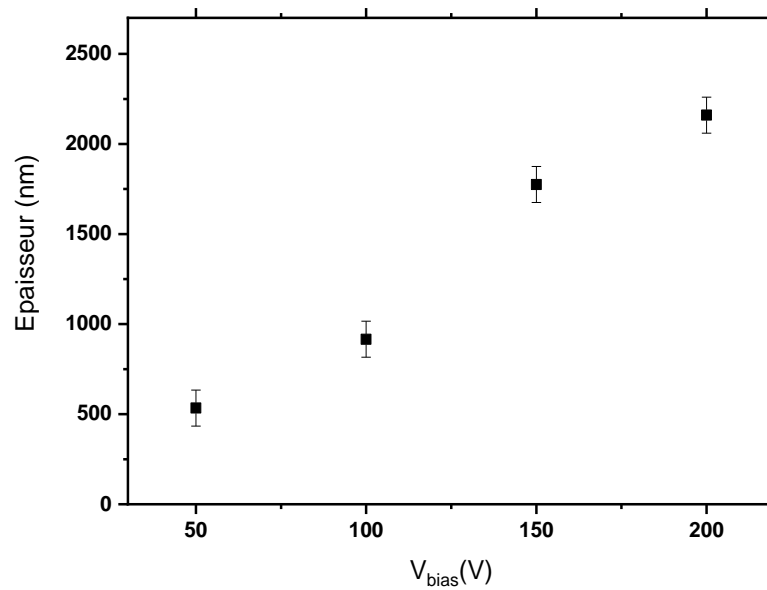


Figure IV-31 : Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la tension V_{bias} appliquée au magnétron des échantillons obtenus selon les conditions du tableau IV-5.

IV.3.3 Réflectométrie in-situ

La réflectométrie permet de suivre l'évolution de la croissance du film en temps réel au cours du dépôt. La Figure IV-32 représente le signal de réflectométrie pour une longueur d'onde $\lambda=633$ nm. L'échantillon suivi est celui réalisé à $V_{\text{bias}} = 200$ V ce qui correspond à une épaisseur totale de 2160 nm. Cette figure montre que l'absorption en fonction du temps est très faible.

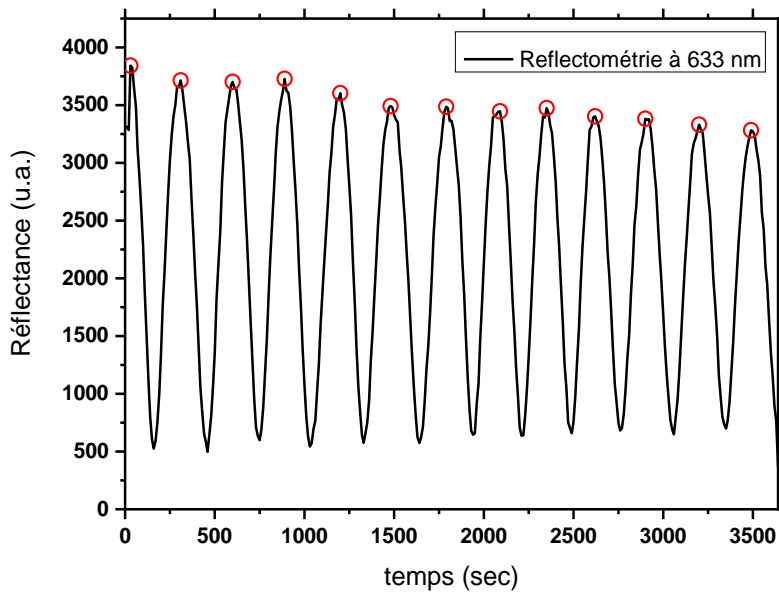


Figure IV-32 : Réflectométrie in-situ pour un angle d'incidence de 45° et $\lambda = 633 \text{ nm}$ de l'échantillon HV200 réalisé à V_{bias} de 200 V (Tableau IV-5).

IV.3.3.1 Etude en fonction du temps pour un échantillon donné

La Figure IV-33 présente l'évolution des pseudo-fréquences au cours du dépôt pour chaque échantillon du tableau IV-5. Pour un échantillon donné, la pseudo-fréquence est constante tout au long du traitement. Si on considère que l'indice optique n est constant à la longueur d'onde utilisée, alors la vitesse de croissance est également constante. Nous avons déjà observé ce type de comportement dans le procédé de couplage ECR/magnétron/TMS. Dans les deux procédés de couplage nous considérons que la vitesse de dépôt est constante pour 1 h de traitement.

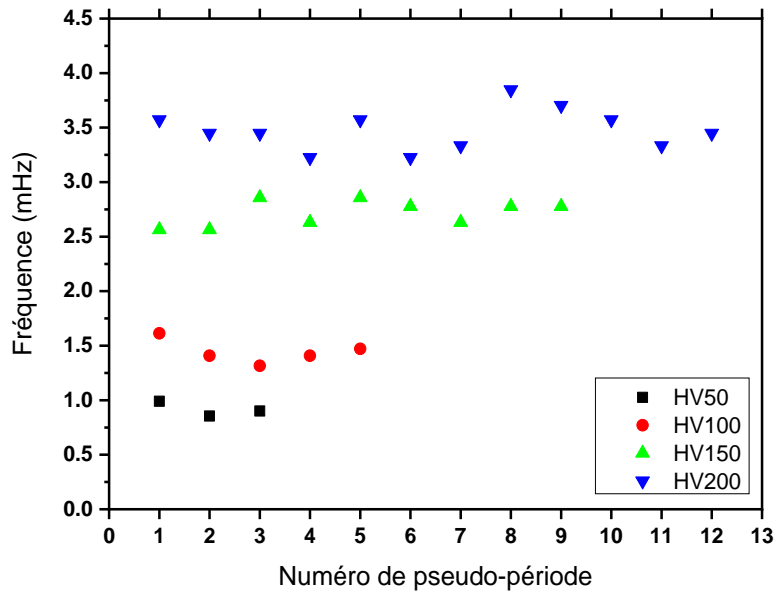


Figure IV-33 : Evolution de la pseudo-fréquence de chaque échantillon correspondant au tableau IV-5 en fonction de temps de dépôt.

IV.3.3.2 Etude en fonction du V_{bias}

Dans la Figure IV-34 nous présentons la pseudo-fréquence moyenne correspondant à chaque échantillon en fonction de V_{bias} . Elle croît de façon quasi linéaire et presque de la même manière que l'épaisseur mesurée par MEB.

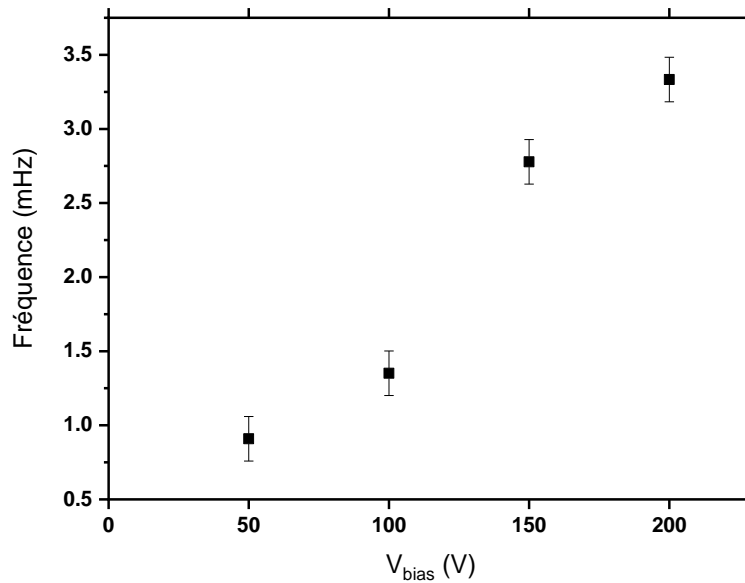


Figure IV-34 : Evolution de la pseudofréquence en fonction de V_{Bias} du magnétron.

Le calcul de l'indice optique peut se faire de la même manière que dans la partie IV-2 de ce chapitre. En calculant la vitesse de dépôt à partir de l'épaisseur mesurée par MEB et en mesurant la pseudo-fréquence f , il est possible de calculer l'indice optique du film pour une longueur d'onde λ donnée.

La Figure IV-35 présente l'évolution de l'indice à $\lambda=370$ nm et $\lambda=633$ nm pour les différentes valeurs de V_{bias} étudiées. L'indice varie entre 1.75 et 1.9 à 633 nm. Contrairement au cas du procédé précédent de couplage ECR/Magnétron/TMS, la gamme de variation de l'indice optique en fonction de temps est relativement faible pour les échantillons réalisés dans le procédé de couplage magnétron/TMS. Toutefois un changement de régime est observé autour de V_{bias} de l'ordre de 100 V qui semble présenter un minimum. Cela doit être confirmé par d'autres techniques.

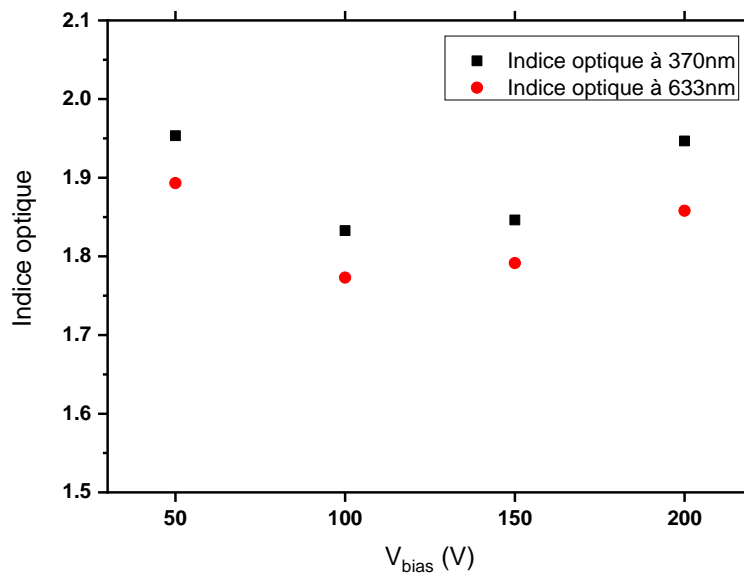


Figure IV-35 : Evolution de l'indice optique des échantillons correspondant au tableau IV-5 en fonction de V_{bias} .

IV.3.4 Transmission UV-visible

Dans la Figure IV-36 nous présentons les spectres d'absorption UV-visible en transmission en fonction de la longueur d'onde pour différents films synthétisés avec différentes valeurs de V_{bias} . Pour une longueur d'onde inférieure à 500 nm, nous observons une forte baisse de la transmission des films. La pente de la transmission a une valeur quasi constante pour les différents films réalisés. Le gap de Tauc des films de cette série varie peu comme l'indice optique.

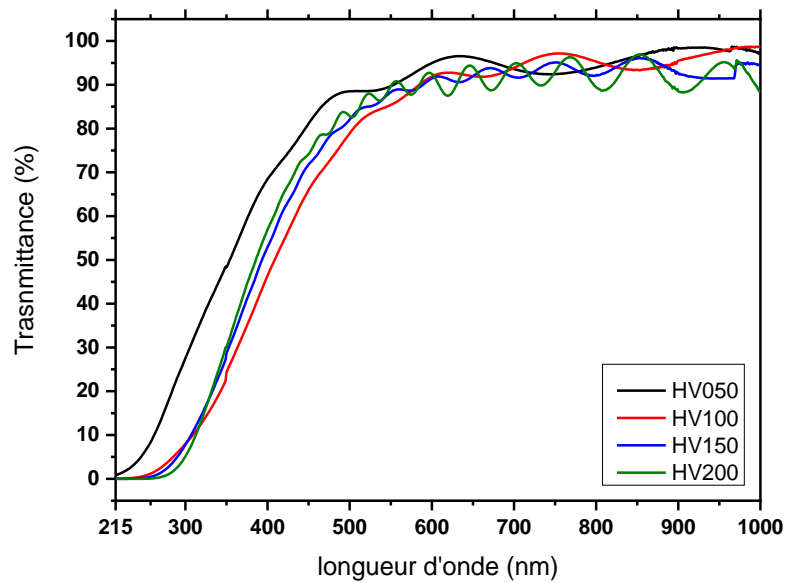


Figure IV-36 : spectres d'absorption UV-visible en transmission pour les échantillons du tableau IV-5 en fonction de la tension d'autopolarisation du magnétron.

La Figure IV-37 montre l'évolution de la transmittance des films pour une longueur d'onde $\lambda=300$ nm, en fonction de V_{bias} . La transmittance est de l'ordre de 28% pour l'échantillon synthétisé à $V_{\text{bias}}=50$ V puis elle diminue et reste à peu près constante autour de 7%. La transmittance relativement importante pour le film obtenu à $V_{\text{bias}}=50$ V s'explique par la faible épaisseur de cet échantillon.

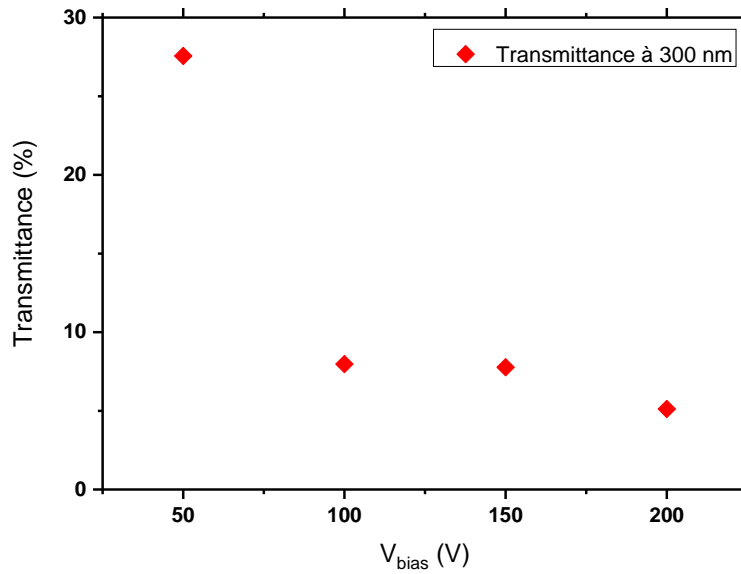


Figure IV-37 : Evolution de la transmittance en fonction de V_{bias} pour $\lambda=300$ nm pour les échantillons du tableau IV-5

La Figure IV-38 et la Figure IV-39 présentent le gap de Tauc et le gap d'Urbach pour différents V_{bias} . Le gap de Tauc reste à peu près constant de l'ordre de 3.1 eV avec toutefois un petit changement de régime autour de $V_{\text{bias}} = 100\text{V}$ comme observé pour l'indice. Également, nous obtenons un gap d'Urbach qui varie peu et il est de l'ordre de 0.6 eV. Il est plus faible que celui obtenu pour les échantillons du tableau IV-4.

D'un point de vue optique, les paramètres des films de cette série varient peu.

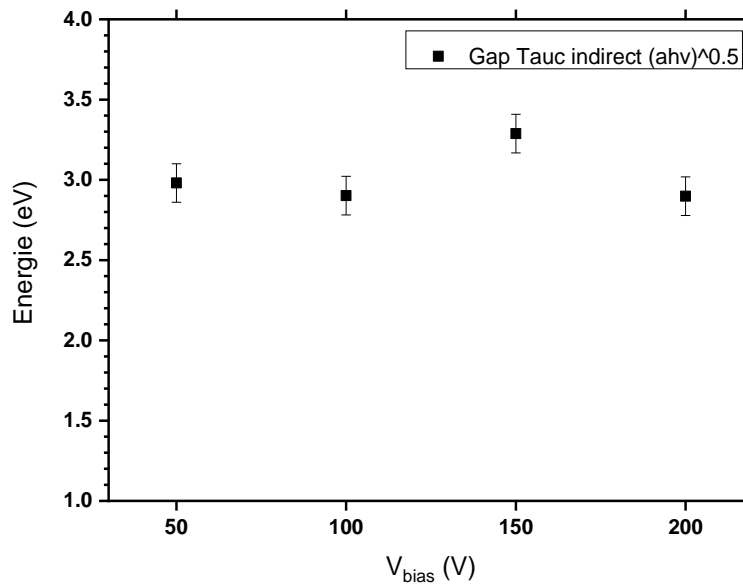


Figure IV-38 : Gap de Tauc des échantillons réalisés dans les conditions du tableau IV-5.

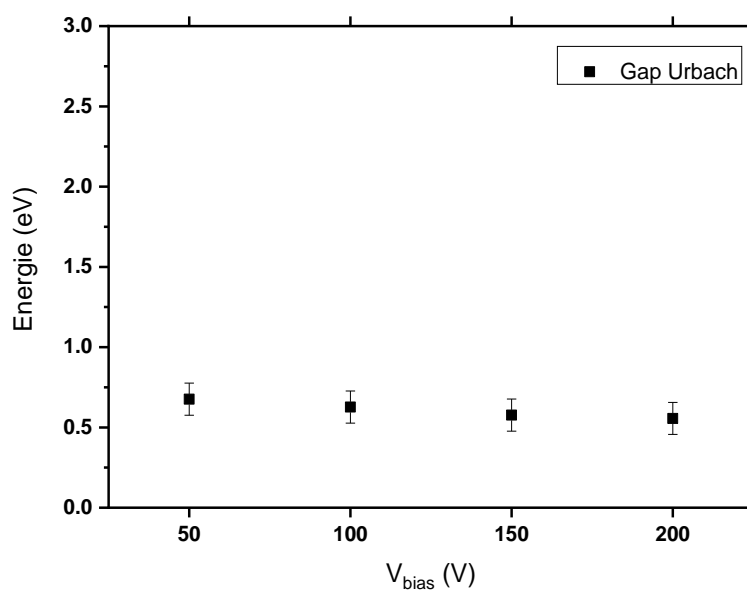


Figure IV-39 : Gap d'Urbach des échantillons réalisés dans les conditions du tableau IV-5.

IV.3.5 FTIR en transmission

La Figure IV-40 présente les finger-print des spectres d'absorption FTIR obtenus ex-situ en transmission pour les échantillons réalisés selon les conditions du tableau IV-5. Ces spectres sont corrigés⁵ et normalisés à l'épaisseur. L'intensité des finger-print augmente avec V_{bias} au-dessus 100 V. Cela signifie que les films deviennent de plus en plus denses en augmentant V_{bias} . La position des maximums des finger-print varie peu ce qui laisse supposer que la composition chimique des films varie peu.

⁵ Spectres corrigés en enlevant la ligne de base due aux interférences dans le film.

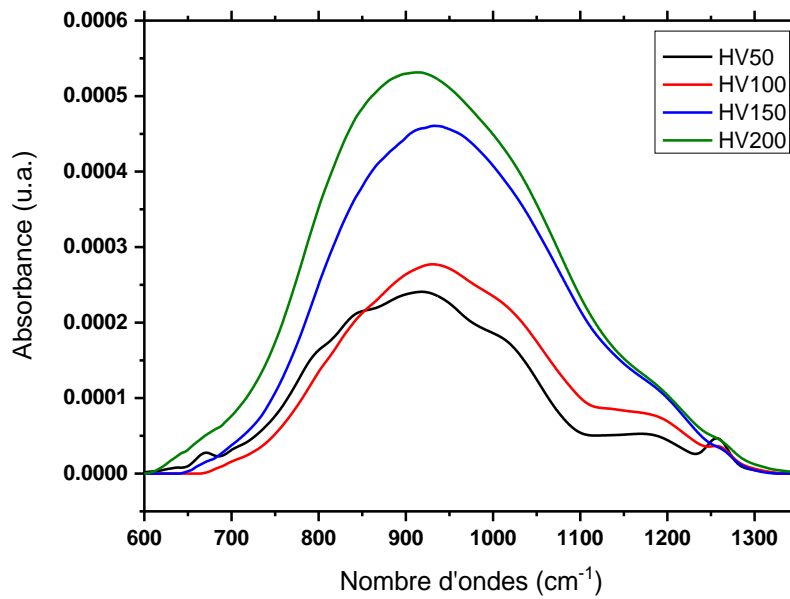


Figure IV-40 : Evolution de la *finger-print* des spectres d'absorption FTIR ex-situ en transmission corrigés et normalisés à l'épaisseur pour les échantillons réalisés en plasma couplage magnétron/TMS.

La déconvolution des *finger-print* nous permet une meilleure interprétation de cette composition. La Figure IV-41 présente l'évolution de la densité des liaisons SiN, SiC, SiO et SiCH₃ pour différents V_{bias} .

La densité de liaisons SiC, SiN et SiO augmente avec V_{bias} avec la même tendance, en particulier pour $V_{\text{bias}} > 100\text{V}$, cela est accompagné par une plus légère augmentation de SiCH₃.

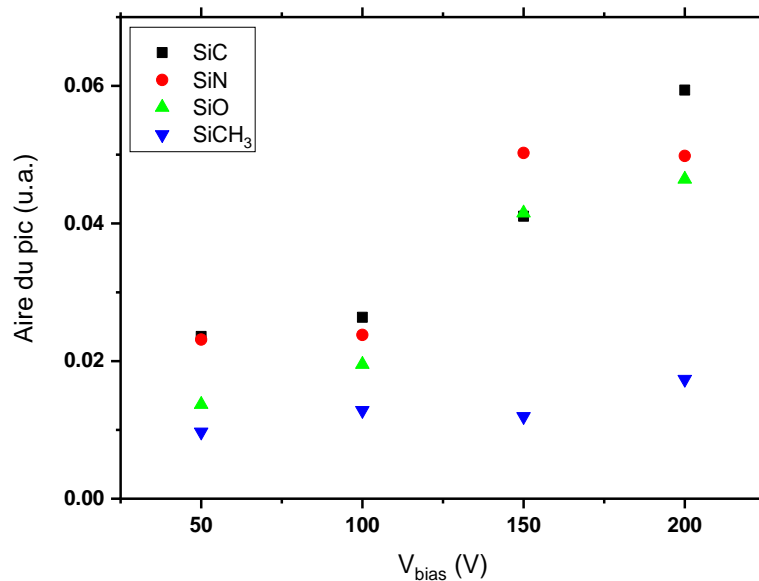


Figure IV-41 : Evolution de la densité des liaisons SiC, SiN, SiO et SiCH₃ obtenues par déconvolution des *finger-print* des échantillons de la série du tableau IV-5.

L'augmentation observée est due à l'augmentation de la densité des films. Cela est cohérent avec la légère augmentation de l'indice que nous avons observée plus haut.

Dans la Figure IV-42, nous présentons l'évolution des bandes correspond à SiH en fonction de V_{bias}. Ces spectres ne sont pas symétriques et on pourrait les déconvoluer avec deux contributions correspondant à SiH₂ vers 2125 cm⁻¹ et SiH vers 2175 cm⁻¹. Pour les échantillons obtenus à V_{bias}<100V la contribution dans le spectre de SiH₂ n'est pas négligeable devant celle de SiH. Pour les échantillons obtenus à V_{bias}>100V, la contribution de SiH₂ peut être négligée devant celle de SiH qui devient prépondérante. Cela peut s'expliquer par l'apport plus important de silicium dans la décharge lorsque V_{bias}>100V, alors que celui de l'hydrogène ne change pas.

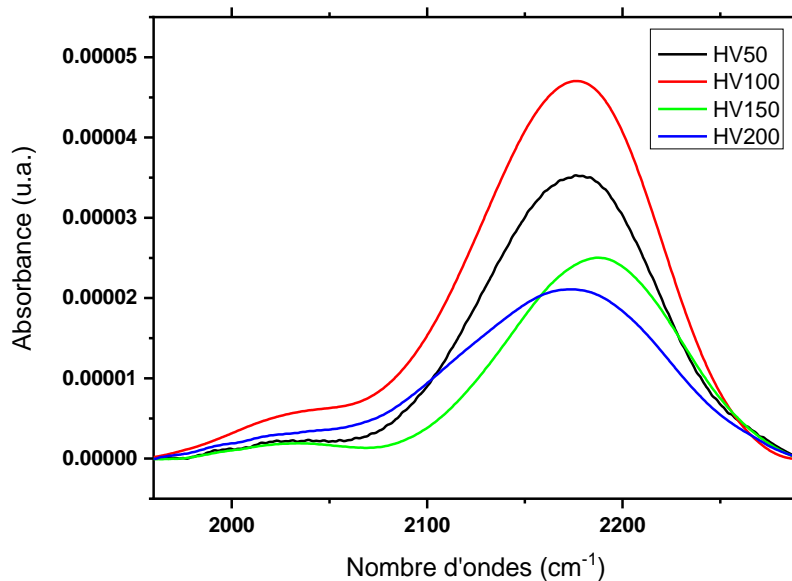


Figure IV-43 : Evolution de la densité des liaisons SiH en fonction V_{bias} , pour les échantillons du tableau IV-5.

Pour ce qui concerne l'évolution de la densité des liaisons NH dans les films de cette série, nous présentons les résultats dans la figure IV-44. Une faible variation est obtenue en fonction de V_{bias} . Elle est liée au fait que le rapport N/H dans la phase gazeuse ne change pas malgré l'apport supplémentaire de Si en augmentant V_{bias} . Comme vu précédemment une petite contribution de OH est observée sur tous les échantillons, qui dépend de l'humidité dans la pièce au moment de la mesure.

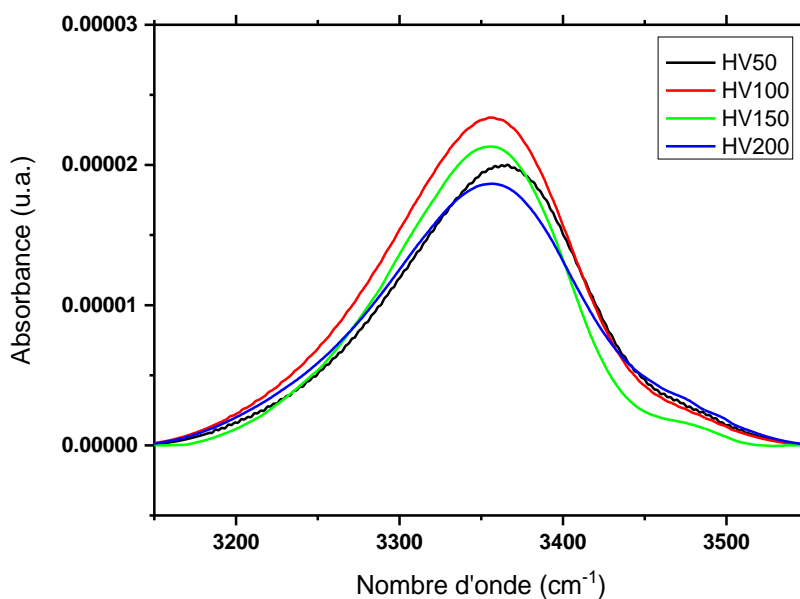


Figure IV-44 : Evolution de la densité des liaisons NH en fonction V_{bias} , pour les échantillons du tableau IV-5.

IV.3.6 Potentialités du procédé hybride : système multicouche de SiCN :H

Dans le but d'obtenir un système multicouche, nous avons réalisé un échantillon en utilisant le procédé couplage magnétron/TMS pendant 3 heures. Cet échantillon correspond à 4 séquences pendant lesquelles nous faisons varier la tension d'autopolarisation V_{bias} du magnétron entre 200 V et 50 V. Le débit total de gaz est égal à 40 sccm avec 17% de TMS, 8% de N_2 et 75% de Ar, la pression de travail, la température sont fixés à $1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar et 400°C respectivement. Ces conditions sont identiques à l'étude précédente et sont résumées dans le Tableau IV-6.

Nom de l'éch.	Phase	V_{Bias}	Taux de N_2	Taux de Ar	Taux de TMS	Pression de travail	$T_{\text{dépôt}}$	Temps de dépôt
Multi-couche	A	200 V	8 %	75 %	17 %	$1,3 \cdot 10^{-2}$ mbar	400°C	0,5 h
	B	50 V						1 h
	C	200 V						0,5 h
	B	50 V						1 h

Tableau IV-6 : Conditions de dépôt de l'échantillon multicouche réalisé par procédé hybride Magnétron/TMS en faisant varier la tension d'auto-polarisation V_{bias} .

La photo MEB de la section de cet échantillon est présentée sur la Figure IV-45. Pendant la première phase de dépôt avec un V_{bias} de 200 V, la couche est colonnaire. La couche, réalisée pendant la deuxième phase pour V_{bias} égal à 50 V, la couche obtenue n'est pas colonnaire et elle est moins épaisse alors que la durée de dépôt est doublée. Nous recommençons ensuite la même séquence et nous constatons que la partie correspondante dans l'image MEB de la figure IV-44 est similaire à celle du début. Les épaisseurs mesurées étant légèrement très plus faibles.

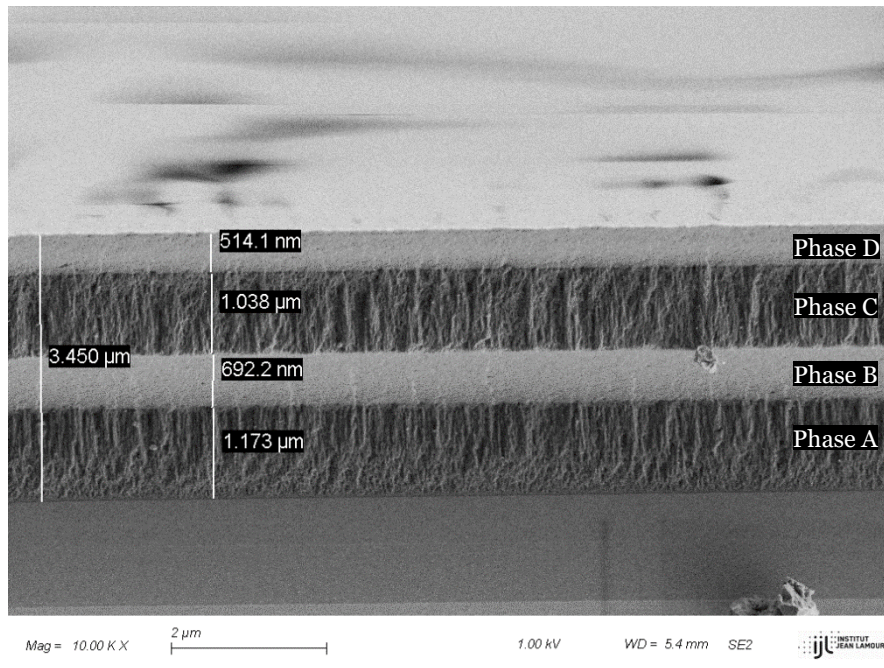


Figure IV-45 : Photo MEB de la section de l'échantillon multicouche réalisé par procédé plasma de couplage magnétron/TMS.

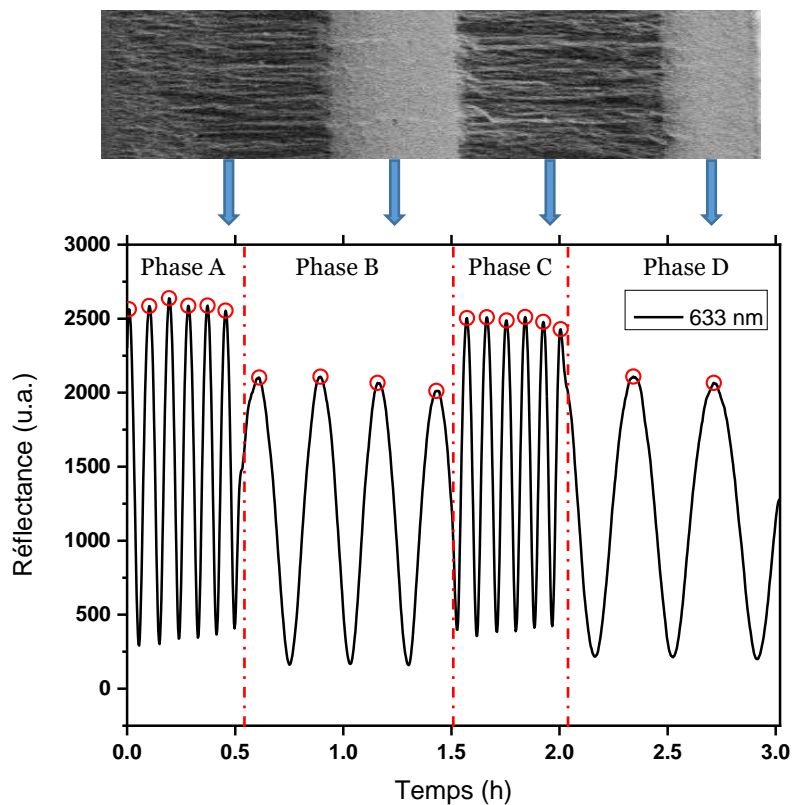


Figure IV-46 : Signal de réflectométrie à $\lambda = 633 \text{ nm}$ correspondant au dépôt de l'échantillon multicouche obtenu dans les conditions du tableau IV-6. L'image MEB de la section de ce film est placée juste au-dessus, afin de faciliter la correspondance des séquences d'apparition des colonnes.

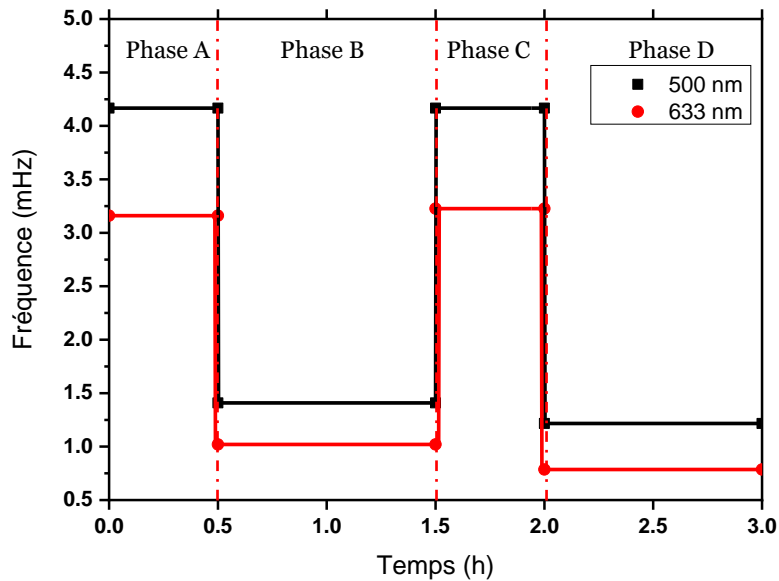


Figure IV-47 : Pseudo - fréquence moyenne des signaux de réflectométrie à $\lambda = 500$ et 633 nm correspondant au système multicouche réalisé selon le tableau IV-6.

Nous constatons l'absence de colonnes pour les couches obtenus à $V_{\text{bias}}=50$ V (phase B et D), et leur apparition rapide $V_{\text{bias}}=200$ V (phase A et C). La vitesse de dépôt correspondant à $V_{\text{bias}}=200$ V est alors plus importante. Précédemment, pour $V_{\text{bias}}=50$ V, les colonnes commençaient à apparaître, alors qu'ici, elles semblent absentes. Les échelles d'observation n'étant pas les mêmes il faut être prudent dans l'interprétation.

Cette réalisation nous montre les potentialités du procédé hybride Magnétron/TMS pour faire des systèmes multicouche, et le contrôle du procédé très aisé par réflectométrie.

IV.3.7 Conclusion

Lors de cette étude du procédé hybride Magnétron/TMS nous avons constaté à partir des mesures de SOE une augmentation de toutes les raies d'émission avec V_{bias} , induisant une augmentation de la densité électronique, et une meilleure dissociation du précurseur TMS.

L'épaisseur des dépôts augmente en fonction de V_{bias} . Elle est du même ordre de grandeur que l'épaisseur obtenue pour les films synthétisés par procédé de couplage ECR/magnétron/TMS.

Les images MEB montrent que les films obtenus par procédé de couplage magnétron/TMS sont colonnaires et plus structurés que ceux obtenus par procédé de

couplage ECR/magnétron/TMS. Pour un V_{bias} élevé, les colonnes sont de plus en plus denses.

L'indice optique déterminé par réflectométrie in-situ, varie peu avec V_{bias} . Il est de l'ordre de 1.83 à 633 nm.

Les films de cette série ont une faible transmittance dans le proche UV. Ces couches peuvent être utilisées comme film de protection aux rayonnements UV.

Le gap de T_{auc} varie peu avec V_{bias} . Nous pouvons supposer alors que la composition chimique change peu avec V_{bias} .

La densité des liaisons chimiques obtenue par FTIR montre que la contribution correspondant aux liaisons SiC, SiN et SiO augmente avec V_{bias} . Nos films deviennent un peu plus denses.

La réalisation de systèmes multicouche devient possible en agissant simplement sur V_{bias} , dans le mélange Ar/N₂/TMS, et il serait possible de remettre le plasma ECR, lorsque des valeurs de gap plus élevées sont souhaitées.

IV.4 Discussion

La synthèse de films minces de SiCN :H avec des organosiliciés au lieu du silane pyrophorique est un sujet de recherche depuis plus de quinze ans. Plusieurs solutions ont été proposées et une synthèse récente résume cette intense activité [78]. Toutefois, les milieux industriels s'y mettent très lentement, tellement les procédés à base de silane sont maîtrisés. De ce fait en plasma PACVD, nous avons vu dans le chapitre 1, un aperçu des activités de recherche sur cette thématique. En France, beaucoup de travaux dans ce domaine sont résumés dans quelques thèses [12, 20, 41, 55, 79], que nous avons mentionné dans le chapitre 1.

L'activation de la surface en vue du dépôt du film mince se fait à la fois par le plasma et éventuellement par chauffage additionnel, permettant la synthèse de films, sur des grandes surfaces, mais majoritairement ces films sont amorphes sauf lorsque des températures de surface sont suffisantes et peuvent dépasser les 600°C en plasma micro-onde pour obtenir des nanoparticules de SiC cristallisées dans une matrice amorphe de SiCN [15] avec des structures colonnaires autour des nanoparticules, ou des inclusions de particules de SiCN ou C₃N₄ cristallisées dans une matrice amorphe de SiCN [7]. Dans le cas présent, l'apparition de colonnes sans forcément l'obtention de nanoparticules cristallisées, et un signe d'un début de transformation, du film mince en une structure composite. En plasma micro-onde la vitesse de dépôt est relativement réduite malgré la pression de travail relativement grande de l'ordre de 20 à 80 mbar.

Dans la présente configuration de notre réacteur qui fonctionne à basse pression et avec la position du porte échantillon que nous avons retenu compte tenu de la géométrie du réacteur, afin de pouvoir faire des diagnostics optiques multiples dans le visible et l'infrarouge in situ, nous arrivons, sans optimisation fine à obtenir des vitesses de dépôt d'environ 2µm/h aussi bien dans le procédé de couplage ECR/Magnétron/TMS qu'en couplage Magnétron/TMS. De plus ces dépôts sont homogènes sur des grandes surfaces de l'ordre de 2 pouces mais la géométrie peut être élargie afin de traiter des surfaces bien plus grandes, car il s'agit essentiellement de plasma de diffusion. A notre connaissance peu de procédés commerciaux peuvent atteindre de telles vitesses de dépôts avec des propriétés optiques de cette qualité. Cela laisse de larges possibilités à ces procédés de couplage.

Dans le procédé de couplage plasma ECR/Magnétron/TMS, pour des tensions d'autopolarisation relativement élevées, permettant des bonnes vitesses de dépôt, il est possible d'obtenir des films transparents dans toute la plage du spectre électromagnétique visible. Avec le couplage Magnétron/TMS, nous gardons des vitesses de dépôt similaires, mais nous obtenons des films plus denses pour V_{bias} grand. Cela permet également de présager une bonne tenue mécanique.

Le rôle de l'hydrogène dans ces procédés doit être éclairé, une première approche et l'analyse indirecte des liaisons dans lesquelles il est mis en jeu, qui sont vues par FTIR,

telles que les CH, NH, et SiH [72], et qui parfois sont même utilisées pour la quantification des concentrations de ces espèces [58, 71]. Ici, nous avons vu que les porteurs SiH₂ semblent être remplacés par les SiH quand on augmente V_{bias} dans le procédé ECR/Magnétron/TMS. Dans l'autre cas de couplage, c'est moins évident. Les potentialités du FTIR pour faire ce type d'études sont à développer et il est nécessaire de comparer avec d'autres techniques permettant de détecter l'hydrogène, comme le SIMS, ou l'ERDA

En général, les études de procédés portent sur l'effet des concentrations de gaz, avec un apport constant de silicium. C'est la première fois, à notre connaissance qu'une étude porte sur le taux de pulvérisation de silicium dans un plasma de type PACVD de couplage. Nous y avons montré les potentialités de variation du gap en variant le taux de Si atomique dans le procédé de couplage ECR/Magnétron/TMS.

De plus, avec ce procédé, nous avons démontré les potentialités de modulation du gap et de l'indice optique, et le lien avec le taux de liaisons SiC dans le film, comme les travaux antérieurs aussi bien en plasma PVD réactif avec une cathode SiCN [37] qu'en plasma micro-onde [74] qu'en plasma ECR/Magnétron [58].

La croissance de colonnes est obtenue dans les trois types de procédé étudiés. Cela n'arrive pas immédiatement en plasma ECR et il faut un temps « d'incubation » très grand. Dans les plasmas de couplage cela arrive presque immédiatement. Les mécanismes d'incubation viennent probablement de la phase gazeuse dans laquelle se forme les clusters permettant une telle agglomération dense en surface. En plasma ECR, leur concentration est faible, d'où ce temps important de dépôt avant leur apparition. En ajoutant le magnétron, leur concentration devient suffisante, permettant une incubation relativement rapide, et plus on augmente le taux de silicium dans le gaz avec V_{bias} , plus cela arrive probablement plus vite.

L'énergie des neutres éjectées de la surface de la cathode est très vite très faible dès qu'ils s'éloignent de la cathode. Quand ils arrivent à la surface du porte échantillon, ils sont totalement thermalisés [80]. Sur leur parcours, ils ont probablement rencontré un cluster et s'y sont peut-être attachés, ou ont participé à sa formation. Celui-ci provient de la décomposition partielle du TMS. Ce cluster se dépose sur la surface et participe à la croissance du film. Si la gravure des surfaces par H, NH, est en bon compromis avec le dépôt, il est alors possible d'obtenir des colonnes, plus ou moins denses en fonction de la concentration de silicium atomique dans le mélange gazeux.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré les potentialités des plasmas hybrides pour la croissance de films minces de SiCN :H. L'étude est d'abord menée en plasma ECR afin de déterminer les pourcentages de gaz et les conditions d'élaboration, ensuite nous avons étudié la croissance en plasma ECR/Magnétron/TMS et enfin en plasma Magnétron/TMS.

Dans le procédé plasma ECR le mélange gazeux est TMS/N₂/Ar et nous avons fait varier le taux de N₂ dans le mélange. Les films obtenus sont peu épais (50 nm environ pour 1h de dépôt) et transparents dans le domaine UV-visible (de 215 nm jusqu'à 850 nm) et cela pour tous les taux de N₂. Cela peut présenter un grand intérêt pour ces films pour des applications optiques dédiées. Cependant, ce procédé est caractérisé par une faible vitesse de dépôt. Nous avons réalisé un film pendant 7 h et montré que la vitesse de dépôt n'est pas constante au cours du temps. Les deux premières heures, nous observons la structuration de colonnes, qui ensuite favorisent la formation un film colonnaire avec une plus grande vitesse de dépôt.

Ce procédé est caractérisé par une faible décomposition du précurseur TMS, donnant des films pauvres en silicium. Nous avons fixé le reste de l'étude avec des taux de TMS, N₂ et Ar de 17 :8 :75 %, et un débit total de 40 sccm.

Dans le procédé plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS dans le mélange gazeux est TMS/N₂/Ar, nous avons fait varier la tension d'autopolarisation de la cathode magnétron en silicium, permettant de varier le taux de silicium pulvérisé de la cathode polarisée en RF.

Nous avons vu que le précurseur est cette fois mieux dissocié, que la densité électronique augmente avec V_{bias} , surtout pour des tensions supérieures à 100V. Les concentrations de toutes les autres espèces augmentent également avec V_{bias} .

La vitesse de dépôt devient très grande et peut atteindre 2 $\mu\text{m/h}$ pour des V_{bias} élevées de l'ordre de 200 V.

Une grande modulation de l'indice optique dans le visible est obtenue. Celui-ci augmente de 1,5 jusqu'à 1,9 à 633 nm avec V_{bias} . Le gap optique de Tauc diminue de 5,2 à 3,4 eV en augmentant V_{bias} . Également, la densité de liaisons SiC augmente en fonction du V_{bias} . Nous arrivons ainsi à moduler les propriétés optiques des films pour aller de films de type SiN, vers des films de type SiC, les autres étant de type SiCN :H.

Cette modulation du gap est cohérente avec la transmission dans le proche UV des films qui devient plus faible avec l'augmentation de V_{bias} .

Dans le procédé plasma de couplage Magnétron/TMS nous avons constaté à partir des mesures de SOE une augmentation de toutes les raies d'émission avec V_{bias} , induisant une augmentation de la densité électronique, et une meilleure dissociation du précurseur TMS. L'épaisseur des dépôts augmente en fonction de V_{bias} . Elle est du même ordre de grandeur que l'épaisseur obtenue pour les films synthétisés par procédé de couplage ECR/magnétron/TMS. Les images MEB montrent que les films obtenus par procédé de couplage magnétron/TMS sont colonnaires et plus structurés que ceux obtenus par procédé de couplage ECR/magnétron/TMS. Pour un V_{bias} élevé, les colonnes sont de plus en plus denses.

L'indice optique déterminé par réflectométrie in-situ, varie peu avec V_{bias} . Il est de l'ordre de 1.83 à 633 nm. Les films obtenus ont une faible transmittance dans le proche UV. Le gap de Tauc varie peu avec V_{bias} . Nous pouvons supposer alors que la composition chimique change peu avec V_{bias} . Ces couches peuvent être utilisées comme film de protection aux rayonnements UV.

La réalisation de systèmes multicouche se fait très simplement à l'aide du procédé hybride Magnétron/TMS en agissant sur V_{bias} , dans le mélange Ar/N₂/TMS.

V. Chapitre V : Conclusion générale

Les films minces de SiCN:H présentent beaucoup de potentialités d'utilisation que nous avons synthétisées à travers la littérature très riche sur le sujet, dans le chapitre 1. La composition chimique et les propriétés physiques requises pour une application donnée dépendent à la fois du mélange gazeux et du procédé plasma de dépôt. Les méthodes optiques aussi bien pour la caractérisation des plasmas de dépôt, que les couches minces, sont des outils de choix dans l'optimisation de ces procédés.

Le travail que nous avons réalisé a pour objectif de synthétiser de films minces de SiCN :H par un procédé innovant de dépôt CVD assisté par la combinaison d'un plasma ECR micro-onde et un plasma magnétron RF dans le mélange gazeux TMS/N₂/Ar, et de mettre au point des diagnostics optiques in-situ pour l'étude du procédé.

Dans la première partie, nous avons mis au point un nouveau réacteur de dépôt et installé des moyens de diagnostic optique en temps réel tels que la réflectométrie et le FTIR en réflexion pour le suivi in situ de la croissance des films minces SiCN :H. La réflectométrie permet de suivre la croissance d'un film et de déterminer la vitesse de dépôt ainsi l'indice optique du film dans le visible. La spectroscopie FTIR en réflexion permet de suivre l'évolution du produit de l'indice n par l'épaisseur d, et également la signature par FTIR du film mince. Le traitement des oscillations de la ligne de base, causée par le phénomène d'interférence du faisceau IR dans le film, permet de n.d. La suppression de ces oscillations permet d'obtenir des spectres corrigés à partir desquels nous pouvons accéder à la juste signature chimique des films minces. Ce traitement de la ligne de base est essentiel avant de procéder à la déconvolution des spectres FTIR.

Les films minces de SiCN :H ont été réalisés par 3 types de procédé plasma de dépôt différents : (i) procédé ECR micro-onde, (ii) procédé plasma hybride ECR/magnétron/TMS et (iii) procédé magnétron/TMS.

Dans le procédé plasma ECR nous fait varier le taux de N₂ dans le mélange gazeux. Les films obtenus sont peu épais (50 nm environ pour 1h de dépôt) et transparents dans le domaine UV-visible (de 215 nm jusqu'à 850 nm) et cela pour tous les taux de N₂. Cela peut présenter un grand intérêt pour ces films pour des applications optiques dédiées. Cependant, ce procédé est caractérisé par une faible vitesse de dépôt. Nous avons réalisé un film pendant 7 h et montré que la vitesse de dépôt n'est pas constante au cours du temps. Les deux premières heures, nous observons la structuration de colonnes, qui ensuite favorisent la formation un film colonnaire avec une plus grande vitesse de dépôt.

Ce procédé est caractérisé par une faible décomposition du précurseur TMS, donnant des films pauvres en silicium. Nous avons fixé le reste de l'étude avec des taux de TMS, N₂ et Ar de 17 :8 :75 %, et un débit total de 40 sccm.

Dans le procédé plasma de couplage ECR/Magnétron/TMS nous avons fait varier la tension d'autopolarisation V_{bias} de la cathode magnétron en silicium, permettant de varier le taux de silicium pulvérisé de la cathode polarisée en RF. Cette fois, TMS est mieux dissocié, la densité électronique augmente avec V_{bias} , surtout pour des tensions

supérieures à 100V. Les concentrations de toutes les autres espèces augmentent également avec V_{bias} .

La vitesse de dépôt devient très grande et peut atteindre $2\mu\text{m/h}$ pour des V_{bias} élevées de l'ordre de 200 V. Une grande modulation de l'indice optique dans le visible est obtenue. Celui-ci augmente de 1,5 jusqu'à 1,9 à 633 nm avec V_{bias} . Le gap optique de Tauc diminue de 5,2 à 3,4 eV en augmentant V_{bias} . Également, la densité des liaisons SiC augmente en fonction du V_{bias} . Nous arrivons ainsi à moduler les propriétés optiques des films pour aller de films de type SiN, vers des films de type SiC, les autres étant de type SiCN :H.

Cette modulation du gap est cohérente avec la transmission dans le proche UV des films qui devient plus faible avec l'augmentation de V_{bias} .

Dans le procédé plasma de couplage Magnétron/TMS nous avons constaté à partir des mesures de SOE une augmentation de toutes les raies d'émission avec V_{bias} , induisant une augmentation de la densité électronique, et une meilleure dissociation du précurseur TMS. L'épaisseur des dépôts augmente en fonction de V_{bias} . Elle est du même ordre de grandeur que l'épaisseur obtenue pour les films synthétisés par procédé de couplage ECR/magnétron/TMS. Les images MEB montrent que les films obtenus par procédé de couplage magnétron/TMS sont colonnaires et plus structurés que ceux obtenus par procédé de couplage ECR/magnétron/TMS. Pour un V_{bias} élevé, les colonnes sont de plus en plus denses. L'indice optique déterminé par réflectométrie in-situ, varie peu avec V_{bias} . Il est de l'ordre de 1.83 à 633 nm. Les films obtenus ont une faible transmittance dans le proche UV. Le gap de Tauc varie peu avec V_{bias} . Nous pouvons supposer alors que la composition chimique change peu avec V_{bias} . Ces couches peuvent être utilisées comme film de protection aux rayonnements UV.

La réalisation de systèmes multicouche se fait très simplement à l'aide du procédé hybride Magnétron/TMS en agissant sur V_{bias} .

Les perspectives à ce travail sont le développement des calculs de la réflectance ou la transmittance dans le cas où la fonction d'Airy est dominante, et la détermination du spectre d'absorption FTIR corrigé dans ce cas, ainsi que les paramètres optiques de la couche mince en cours de croissance.

L'étude de l'effet de l'ajout d'hydrogène dans le mélange gazeux, afin d'améliorer la transparence dans le proche UV, en particulier pour les films réalisés dans le procédé magnétron/TMS.

Enfin, nous pourrions valider les propriétés optiques et mécaniques des couches obtenues, pour des applications de protection anti UV, ou de couches antireflets.

Bibliographie

- [1] A. Y. Liu et M. L. Cohen, " Prediction of New Low Compressibility Solids ", *Science*, vol. 245, p. 841-842, 1989.
- [2] L. C. Chen, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, et T. J. Chuang, " Formation of crystalline silicon carbon nitride films by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition ", *Diamond and Related Materials*, vol. 5, p. 514-518, 1996.
- [3] L. C. Chen, D. M. Bhusari, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, Y. F. Huang, " Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition ", *Thin Solid Films*, vol. 303, p. 66-75, 1997.
- [4] A. Badzian et T. Badzian, " Recent Developments in Hard Materials ", *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 15, p. 10, 1997.
- [5] A. Badzian, T. Badzian, W. D. Drawl, et R. Roy, " Silicon carbonitride: a rival to cubic boron nitride ", *Diamond and Related Materials*, vol. 7, p. 1519-1525, 1998.
- [6] Y. Fu, C. Q. Sun, H. Du, et B. Yan, " From diamond to crystalline silicon carbonitride: effect of introduction of nitrogen in CH₄/H₂ gas mixture using MW-PECVD ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 160, p. 165–172, 2002.
- [7] P. Kouakou, M. Belmahi, V. Brien, V. Hody, H.-N. Migeon, et J. Bougdira, " Role of silicon on the growth mechanisms of CN_x and SiCN thin films by N₂/CH₄ microwave plasma assisted chemical vapour deposition ", *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, p. 277-283, 2008.
- [8] S. K. Mishra, C. Shekhar, P. K. P. Rupa, et L. C. Pathak, " Effect of pressure and substrate temperature on the deposition of nano-structured silicon–carbon–nitride superhard coatings by magnetron sputtering ", *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 4738-4744, 2007.
- [9] R. Kolb, C. Fasel, V. Liebau-kounzmann, et R. Riedel, " SiCN/C-ceramic composite as anode material for lithium ion batteries ", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, p. 3903–3908, 2006.
- [10] G. Gregori, H.-J. Kleebe, H. Brequel, S. Enzo, et G. Ziegler, " Microstructure evolution of precursors-derived SiCN ceramics upon thermal treatment between 1000 and 1400°C ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, p. 1393–1402, 2005.
- [11] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, et F. Aldinger, " A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 °C ", *Letters to Nature*, vol. 382, p. 796-798, 1996.
- [12] A. Thouvenin, " Dépôt et caractérisation de couches minces de SiC_xN_y:H par CVD assistée par plasma micro-ondes ECR avec précurseurs organosiliciés ", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2016.

-
- [13] S. Peter, R. Ehrler, T. Seyller, et F. Speck, “ Annealing effects on a-SiC:H and a-SiCN:H films deposited by plasma CVD methods ”, *Vacuum*, vol. 178, p. 109410, 2020.
- [14] F. G. Tarntair, C. Y. Wen, L. C. Chen, J.-J. Wu, K. H. Chen, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, W. K. Hong, et H. C. Cheng, “ Field emission from quasi-aligned SiCN nanorods ”, *Applied Physics Letters*, vol. 76, p. 2630-2632, 2000.
- [15] M. Belmahi, S. Bulou, A. Thouvenin, L. de Poucques, R. Hugon, L. Le Brizoual, P. Miska, D. Geneve, JL. Vasseur, et J. Bougdira, “ Microwave Plasma Process for SiCN:H Thin Films Synthesis with Composition Varying from SiC:H to SiN:H in H₂/N₂/Ar/Hexamethyldisilazane Gas Mixture ”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, p. 551-558, 2014.
- [16] N. J. Wagner, W. W. Gerberich, et J. V. R. Heberlein, “ Thermal plasma chemical vapor deposition of wear-resistant, hard Si–C–N coatings ”, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, p. 4168–4173, 2006.
- [17] E. Xie, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, et D. He, “ Preparation and characterization of SiCN films ”, *Optical Materials*, vol. 23, p. 151-156, 2003.
- [18] Z. Chen, J. Zhou, X. Song, X. Xu, Y. Liu, J. Song, Z. Ma, et E. Xie, “ The effect of annealing temperatures on morphologies and photoluminescence properties of terbium-doped SiCN films ”, *Optical Materials*, vol. 32, p. 1077-1084, 2010.
- [19] X.-W. Du, Y. Fu, J. Sun, et P. Yao, “ The evolution of microstructure and photoluminescence of SiCN films with annealing temperature ”, *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 093503, 2006.
- [20] B. 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 ”, Thèse de doctorat, Université de Permignan via domitia, 2017.
- [21] S. Giraud, “ Croissance de couches minces de silicium pour applications photovoltaïques par epitaxie en phase liquide par évaporation du solvant ”, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
- [22] L. C. Chen, K. H. Chen, S. L. Wei, P. D. Kichambare, J. J. Wu, T. R. Lu, C. T. Kuo, “ Crystalline SiCN: a hard material rivals to cubic BN ”, *Thin Solid Films*, vol. 355-356, p. 112-116, 1999.
- [23] H. L. Chang et C. T. Kuo, “ Characteristics of Si C N films deposited by microwave plasma CVD on Si wafers with various buffer layer materials ”, *Diamond and Related Materials*, vol. 10, p. 1910-1915, 2001.
- [24] P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. Klemberg-Sapieha, J. Vlcek, et L. Martinu, “ Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD ”, *Thin Solid Films*, vol. 447-448, p. 201-207, 2004.
- [25] H. Hoche, D. Allebrandt, M. Bruns, R. Riedel, et C. Fasel, “ Relationship of chemical and structural properties with the tribological behavior of sputtered SiCN films ”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, p. 5567-5571, 2008.
- [26] J. Tomastik, R. Ctvrtlik, T. Ingr, J. Manak, et A. Opletalova, “ Effect of Nitrogen Doping and Temperature on Mechanical Durability of Silicon Carbide Thin Films ”, *Scientific Reports*, vol. 8, p. 10428, 2018.

-
- [27] A. Grill, S. M. Gates, T. E. Ryan, S. V. Nguyen, et D. Priyadarshini, “ Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects—State of the art ”, *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 011306, 2014.
- [28] W.-R. Chang, Y.-K. Fang, S.-F. Ting, S.-F. Chen, C.-Y. Lin, S.-B. Hwang, et C.-N. Chang, “ The contact characteristics of SiCN films for opto-electrical devices applications ”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 33, p. 181-184, 2004.
- [29] R. Reyes, C. Legnani, P. M. Ribeiro Pinto, M. Cremona, P. J. G. de Araújo, et C. A. Achete, “ Room-temperature low-voltage electroluminescence in amorphous carbon nitride thin films ”, *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 4017-4019, 2003.
- [30] Z. Khatami, P. R. J. Wilson, J. Wojcik, et P. Mascher, “ The influence of carbon on the structure and photoluminescence of amorphous silicon carbonitride thin films ”, *Thin Solid Films*, vol. 622, p. 1-10, 2017.
- [31] F.-R. Juang, Y.-K. Fang, Y.-T. Chiang, T.-H. Chou, et C.-I. Lin, “ A High-Performance n-i-p SiCN Homojunction for Low-Cost and High-Temperature Ultraviolet Detecting Applications ”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 11, p. 150-154, 2011.
- [32] C. Huh, B. Kim, B.-J. Park, E.-H. Jang, et S.-H. Kim, “ Enhancement in electron transport and light emission efficiency of a Si nanocrystal light-emitting diode by a SiCN/SiC superlattice structure ”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, p. 14, 2013.
- [33] T.-H. Chou, Y.-K. Fang, Y.-T. Chiang, C.-I. Lin, et C.-Y. Yang, “ A low cost n-SiCN/p-SiCN homojunction for high temperature and high gain ultraviolet detecting applications ”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 147, p. 60-63, 2008.
- [34] C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, et K. H. Chen, “ The affinity of Si–N and Si–C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film ”, *Diamond and Related Materials*, vol. 14, p. 1126-1130, 2005.
- [35] C.-W. Chen, C.-C. Huang, Y.-Y. Lin, W.-F. Su, L.-C. Chen, et K.-H. Chen, “ Photoconductivity and highly selective ultraviolet sensing features of amorphous silicon carbon nitride thin films ”, *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 073515, 2006.
- [36] JF. Lelievre, “ Élaboration de SiN_x:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques ”, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [37] E. Tomasella, L. Spinelle, A. Bousquet, F. Rebib, M. Dubois, C. Eypert, JP. Gaston, J. Cellier, et T. Sauvage, “ Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering ”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, p. S11-S16, 2009.
- [38] X. Xiao, Y. Li, L. Song, X. Peng, et X. Hu, “ Structural analysis and microstructural observation of SiC_xN_y films prepared by reactive sputtering of SiC in N₂ and Ar ”, *Applied Surface Science*, vol. 156, p. 155-160, 2000.
- [39] X.-W. Du, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, et L. Cui, “ Intensive light emission from SiCN films by reactive RF magnetron sputtering ”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 103, p. 456-460, 2007.
-

-
- [40] J. Vlček, M. Kormunda, J. Čížek, Z. Soukup, V. Peřina, et J. Zemek, “ Reactive magnetron sputtering of Si–C–N films with controlled mechanical and optical properties ”, *Diamond and Related Materials*, vol. 12, p. 1287-1294, 2003.
- [41] A. Bachar, “ Apport de l’excitation microonde ECR à la pulvérisation réactive pour le dépôt de couches minces SiC_xN_y:H, étude des propriétés optiques et électriques ”, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, 2019.
- [42] H. Y. Lin, Y. C. Chen, C. Y. Lin, Y. P. Tong, L. G. Hwa, K. H. Chen, et 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, p. 85-91, 2002.
- [43] Y. Peng, J. Zhou, Z. Zhang, B. Zhao, et X. Tan, “ Influence of radiofrequency power on compositional, structural and optical properties of amorphous silicon carbonitride films ”, *Applied Surface Science*, vol. 256, p. 2189-2192, 2010.
- [44] S. K. Mishra, “ Nano and Nanocomposite Superhard Coatings of Silicon Carbonitride and Titanium Diboride by Magnetron Sputtering ”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 6, p. 345-354, 2009.
- [45] P. Gao, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, et C. Dong, “ Deposition of silicon carbon nitride thin films by microwave ECR plasma enhanced unbalance magnetron sputtering ”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 5298-5301, 2007.
- [46] K. B. Sundaram et J. Alizadeh, “ Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin ”, *Thin Solid Films*, vol. 370, p. 151–154, 2000.
- [47] Y. Katamune, H. Mori, F. Morishita, et A. Izumi, “ Control of the chemical composition of silicon carbon nitride films formed from hexamethyldisilazane in H₂/NH₃ mixed gas atmospheres by hot-wire chemical vapor deposition ”, *Thin Solid Films*, vol. 695, p. 137750, févr. 2020.
- [48] Y. Katamune, H. Mori, et A. Izumi, “ Growth of diamond thin films on SiCN underlayers by hot filament chemical vapor deposition ”, *Thin Solid Films*, vol. 635, p. 53-57, 2017.
- [49] M. A. A. Rahman, B. T. Goh, W. S. Chiu, C. Y. Haw, M. R. Mahmood, P. S. Khiew, et S. A. Rahman, “ Aging- and thermal-annealing effects on the vibrational- and microstructural-properties of PECVD grown hydrogenated amorphous silicon carbon nitride thin films ”, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 94, p. 22-30, 2018.
- [50] L. C. Chen, C. K. Chen, S. L. Wei, D. M. Bhusari, K. H. Chen, Y. F. Chen, Y. C. Jong, et Y. S. Huang, “ Crystalline silicon carbon nitride: A wide band gap semiconductor ”, *Applied Physics Letters*, vol. 72, p. 2463-2465, 1998.
- [51] L. Liao, Z. Xu, K. H. Liu, W. L. Wang, S. Liu, X. D. Bai, E. G. Wang, J. C. Li, et C. Liu, “ Large-scale aligned silicon carbonitride nanotube arrays: Synthesis, characterization, and field emission property ”, *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 114306, 2007.
- [52] A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, P. Uznanski, et B. Glebocki, “ Remote Hydrogen Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon Carbonitride (a-SiCN) Coatings Derived From Tris(dimethylamino)Silane: a-SiCN Coatings From Alkylaminosilane ”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, p. 542-556, 2011.
-

-
- [53] A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, et I. Blaszczyk-Lezak, “ Reactivity of organosilicon precursors in remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbide and silicon carbonitride thin-film coatings ”, *Appl. Organometal. Chem.*, vol. 24, p. 201-207, 2010.
- [54] A. E. Kaloyeros, F. A. Jové, J. Goff, et B. Arkles, “ Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications ”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, p. P691-P714, 2017.
- [55] S. 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/hexaméthylidisilazane ”, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, 2010.
- [56] A. Daniel, T. Duguet, et T. Belmonte, “ Description of a hybrid PECVD-PVD process: Application to Zn–Si–O and Ti–Si–O composites thin films ”, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 9323-9329, 2007.
- [57] A. Daniel, C. Le Pen, C. Archambeau, et F. Reniers, “ Use of a PECVD–PVD process for the deposition of copper containing organosilicon thin films on steel ”, *Applied Surface Science*, vol. 256s, p. S82-S85, 2009.
- [58] A. Bachar, A. Bousquet, H. Mehdi, G. Monier, C. Robert-Goumet, L. Thomas, M. Belmahi, A. Goulet, T. Sauvage, et E. Tomasella, “ Composition and optical properties tunability of hydrogenated silicon carbonitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering ”, *Applied Surface Science*, vol. 444, p. 293-302, 2018.
- [59] B. Plujat, H. Glénat, J. Hamon, Y. Gazal, A. Goulet, E. Hernandez, S. Quoizola, et L. Thomas, “ Near-field scanning microscopy and physico-chemical analysis versus time of SiCN:H thin films grown in Ar/NH₃/TMS gas mixture using MW-Plasma CVD at 400 °C ”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 15, p. 1800066, 2018.
- [60] T. Welzel, I. Dani, et F. Richter, “ Determination of radical densities by optical emission spectroscopy during the ECR plasma deposition of Si–C–N : H films using TMS as a precursor ”, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, p. 351-359, 2002.
- [61] J. Legrand, P. Pigeat, T. Easwarakhanthan, et H. Rinnert, “ Structural and optical properties of magnetron-sputtered Er-doped AlN films grown under negative substrate bias ”, *Applied Surface Science*, vol. 307, p. 189-196, 2014.
- [62] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, et W. Paulson, “ Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation ”, *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 3323-3336, 1998.
- [63] E. Garcia-Cauarel, E. Bertran, et A. Canillas, “ Application of FTIR phase-modulated ellipsometry to the characterisation of thin films on surface-enhanced IR absorption active substrates ”, *Thin Solid Films*, vol. 398-399, p. 99-103, 2001.
- [64] Y. J. Chabal, “ Surface infrared spectroscopy ”, *Surface Science Reports*, vol. 8, p. 211-357, 1988.
-

-
- [65] K.-L. Barth, W. Fukarek, H.-P. Maucher, M. F. Plass, et A. Lunk, “ In situ characterization of cubic boron nitride film growth in the IR spectral region ”, *Thin Solid Films*, vol. 313-314, p. 697-703, 1998.
- [66] S. Ligot, D. Thiry, P.-A. Cormier, P. Raynaud, P. Dubois, et R. Snyders, “ In situ IR Spectroscopy as a Tool to Better Understand the Growth Mechanisms of Plasma Polymers Thin Films ”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 12, p. 1200-1207, 2015.
- [67] R. Swanepoel, “ Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films ”, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 17, p. 896-903, 1984.
- [68] O. S. Heavens, *Optical properties of thin solid films*. New York: Dover Publications, 1991.
- [69] J.-P. Pérez, R. Carles, et R. Fleckinger, *Electromagnétisme: fondements et applications*, 2^e éd. Masson Paris 1990, 1996.
- [70] G. Ropars et A. Le Floch, *Interféromètre de Jamin-Fabry-Perot et dynamique des films de savon*. Techniques de l'Ingénieur, RE 91, 2007.
- [71] S. Peter, S. Bernütz, S. Berg, et F. Richter, “ FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD ”, *Vacuum*, vol. 98, p. 81-87, 2013.
- [72] R. Coustel, M. Haacké, V. Rouessac, E. André, S. Roualdès, et A. Julbe, “ Vibrational frequencies of hydrogenated silicon carbonitride: A DFT study ”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 325, p. 437-444, 2017.
- [73] P. T. B. Shaffer, “ Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes ”, *Applied Optics*, vol. 10, n° 5, p. 1034-1036, 1971.
- [74] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, J. Bougdira, et M. Belmahi, “ Wide variations of SiC_xN_y:H thin films optical constants deposited by H₂/N₂/Ar/hexamethyldisilazane microwave plasma ”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 208, p. 46-50, 2012.
- [75] T. L. Chu, C. H. Lee, et G. A. Gruber, “ The Preparation and Properties of Amorphous Silicon Nitride Films ”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 114, p. 717-722, 1967.
- [76] J. A. Silva, S. Quoizola, E. Hernandez, L. Thomas, et F. Massines, “ Silicon carbon nitride films as passivation and antireflective coatings for silicon solar cells ”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, p. 157-163, 2014.
- [77] Z. Khatami, L. Bleczewski, J. J. Neville, et P. Mascher³, “ X-ray Absorption Spectroscopy of Silicon Carbide Thin Films Improved by Nitrogen for All-Silicon Solar Cells ”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, p. 083002, 2020.
- [78] A. E. Kaloyeros, Y. Pan, J. Goff, et B. Arkles, “ Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: State-of-the-Art Processing Technologies, Properties, and Applications ”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, p. 063006, 2020.
- [79] I. Bousquet, “ PACVD Haute Densité d'Organo siliciés pour la Réalisation de Couches Minces SiCN :H Antireflet et de Passivation de Cellules PV Silicium Cristallin ”, Thèse de doctorat, Université de Permignan, 2014.

-
- [80] A. El Farsy, J. Ledig, M. Desecures, J. Bougdira, et L. de Poucques, “Characterization of transport of titanium neutral atoms sputtered in Ar and Ar/N₂ HIPIMS discharges”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, p. 035005, 2019.

Résumé

Les matériaux de type SiCN présentent des propriétés très intéressantes qui peuvent être modulées en modifiant la composition chimique. Les plus remarquables sont les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young), optiques (modulation du gap de Tauc et de l'indice optique), passivation (résistance à l'oxydation à haute température), guide d'onde, durabilité ... Nous avons développé un nouveau procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Il s'agit de combiner 2 types d'excitation du plasma. Le premier est excité à la résonance cyclotronique électronique (ECR) et le second est un plasma magnétron RF avec une cible de silicium. Le mélange gazeux utilisé est Ar/N₂/Tétraméthylsilane (TMS). Le contrôle du procédé est réalisé par des diagnostics optiques in-situ par réflectométrie dans le visible et par spectroscopie FTIR aussi bien en transmission qu'en réflexion.

Les 2 procédés de couplage permettent d'obtenir des vitesses de dépôts plus importantes de l'ordre de 2 µm/h alors qu'en procédé ECR nous obtenons environ 50 nm/h.

Dans le procédé de couplage ECR/Magnétron RF avec cible de silicium, nous obtenons une bonne modulation de la composition chimique avec la tension d'autopolarisation RF de la cible de silicium. Cela s'accompagne également d'une bonne modulation des propriétés optiques. L'indice optique varie linéairement entre 1,7 et 2,05 à une longueur d'onde de 350nm et le gap de Tauc diminue linéairement entre 5,2 et 3,4 eV.

Dans le procédé de couplage Magnétron RF avec TMS, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 2 µm/h, et les films obtenus sont plus denses pour des grandes tensions d'autopolarisation. L'indice optique est compris entre 1,85 et 1,95 à une longueur d'onde de 350nm, le gap de Tauc est de l'ordre 3,0 eV.

Abstract

SiCN materials have very interesting properties that can be modulated by changing the chemical composition. The most remarkable are the mechanical properties (high hardness, Young's modulus), optics (modulation of the Tauc's gap and the optical index), passivation (high temperature oxidation resistance), waveguide, durability, etc.

We have developed a new plasma-assisted chemical vapour deposition process. This involves combining 2 types of plasma excitation. The first is excited at electronic cyclotron resonance (ECR) and the second is a RF magnetron plasma with a silicon target. The gas mixture used is Ar/N₂/Tetramethylsilane (TMS). The control of the process is carried out by in-situ optical diagnostics in the visible by reflectometry and in the infrared by FTIR spectroscopy in transmission and in reflection mode.

The two coupling processes allow obtaining greater a growth rate of about 2 µm/h than in the conventional ECR process (about 50 nm/h).

In the dual ECR/Magnetron RF process with silicon target, we obtain a good modulation of the chemical composition with the autopolarization voltage of the silicon target. This is also accompanied by a good modulation of optical properties. The optical index varies linearly between 1.7 and 2.05 at a wavelength of 350nm and the Tauc's gap decreases linearly between 5.2 and 3.4 eV.

In the dual RF magnetron process with TMS, the deposition speed is about 2 µm/h, and the resulting films are denser for large autopolarization voltages The optical index is between 1.85 and 1.95 at a wavelength of 350nm, the Tauc's gap is about 3.0 eV.