

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
Département d'électronique

N° d'ordre:  
Série:

MEMOIRE  
Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magister  
en Electronique

*Option : Systèmes microélectroniques et matériaux*

Par  
KIHHEL Mouloud

Thème

*Caractérisation de films minces déposés par  
plasma PECVD à partir de vapeurs de TMS*

Soutenu le / / 2006

Devant la jury :

Présidente: Prof. F. MANSOUR Université Mentouri de Constantine

Rapporteur: Prof. S. SAHLI Université Mentouri de Constantine

Examineurs : Prof. M. S. AIDA Département de physique-Université  
Mentouri de Constantine

M. C. A. BELLEL Université Mentouri de Constantine

*Ce travail a été supporté par l'action intégrée CMEP. 04MD4613*

# Introduction générale

Le développement de l'industrie microélectronique connaît depuis plusieurs années une course de plus en plus rapide vers la miniaturisation des composants électroniques. En effet, la demande d'appareils de petites dimensions a mené les constructeurs à faire plus d'efforts pour répondre à l'exigence de ce marché. Des recherches ont été alors développées pour réduire les tailles de composants électroniques et augmenter leurs performances. Ceci a conduit à intégrer plus des composants sur une surface la plus petite possible. Cependant, les techniques classiques utilisant des hautes températures pour la fabrication des ces composants ne permettent pas de suivre la progression du degré d'intégration des composants électroniques. La technique de dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition) assisté par plasma (PECVD) offre à l'industrie microélectronique la possibilité de fabriquer des composants à basse température de dimensions de plus en plus réduites. Pour cela, beaucoup de recherches ont été menées dans le but de trouver des nouveaux matériaux élaborés par PECVD à basse température pouvant remplacer l'oxyde thermique, largement utilisés en microélectronique, avec des propriétés électriques, thermiques, optiques et mécaniques comparables à celles de ce matériau. Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans ce contexte. Il constitue une suite aux recherches menées sur les dépôts par plasma des couches minces de types  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  à partir de précurseurs organosiliciés (HMDSO, TEOS et HMDSN) effectués au niveau de notre laboratoire. Nous nous sommes intéressés dans le présent travail aux dépôts de films minces élaborés à partir de vapeurs de TMS (TetraMéthylSilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) pures ou en mélange avec une proportion d'oxygène. Les films ont été élaborés au Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse dans un réacteur fonctionnant sur le principe de la résonance cyclotronique électronique répartie (RCER). L'effet du taux d'oxygène dans le précurseur initial ainsi que celui de la puissance de décharge sur la cinétique de croissance des films élaborés, leurs structures et leurs propriétés diélectriques, ont été étudiés. notre mémoire a été divisé en trois chapitres:

Le chapitre I présente quelques techniques de dépôt de couches minces, plus particulièrement la PECVD. Nous donnerons également un bref aperçu sur les précurseurs les plus utilisés pour les dépôts de films de type  $\text{SiO}_2$ . Les détails expérimentaux seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

Le deuxième chapitre s'intéresse à l'étude de la composition des films élaborés et à l'influence de certains paramètres de dépôt sur leurs structures. L'analyse physico-chimique de ces films a été faite par spectroscopie infrarouge et l'effet de la puissance de décharge et le taux d'oxygène sur l'évolution de la structure a été étudié.

Dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats des mesures diélectriques des films élaborés. L'étude de propriétés diélectriques et le comportement fréquentiel des films, permettra en premier lieu de mieux apprécier la qualité diélectrique des films pour chaque condition de dépôt et de faire une corrélation entre leur comportement fréquentiel et les résultats FTIR présentés au chapitre II, afin de trouver les éléments responsables de la variation de la permittivité et des pertes diélectriques. L'étude des réponses des films à une excitation indicielle a été menée dans la dernière partie de ce chapitre, dans le but de déterminer le mécanisme de conduction le plus probable qui serait responsable du transport des charges dans ces films.

*Chapitre I*  
*Généralités sur les couches minces*  
*et présentation des détails*  
*expérimentaux*

*Chapitre 2*  
*Les caractéristiques physico-*  
*chimiques des films élaborés*

*Chapitre 3*  
*Propriétés diélectriques des films*  
*déposés*

# *Introduction générale*

## *Conclusion générale*

# *Bibliographie*

## Introduction:

Nous avons rapporté dans ce chapitre quelques techniques de dépôt de couches minces. Nous insisterons plus particulièrement sur la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Cette dernière est devenue ces dernières années l'une des plus couramment utilisée pour déposer les couches minces. Nous présenterons quelques précurseurs parmi les plus employés pour les dépôts de films minces de types  $\text{SiO}_2$  et également les détails expérimentaux qui ont permis l'élaboration et la caractérisation de nos films.

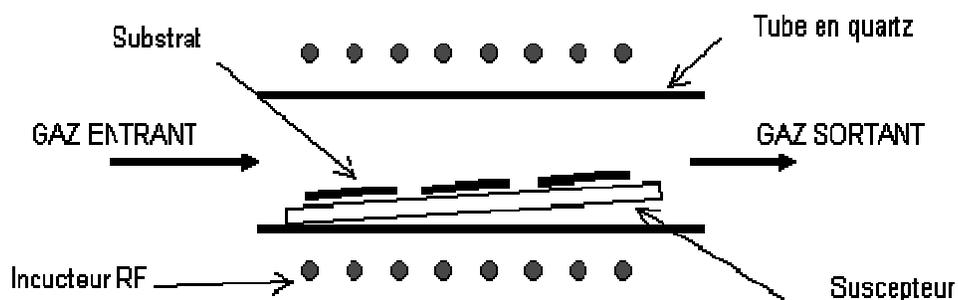
### I. 1 Généralités sur les dépôts de couches minces:

#### I. 1. 1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition):

Lorsqu'un substrat est chauffé à des hautes températures (500-2000°C), des réactions chimiques entre le substrat et un gaz activé thermiquement (par effet joule par exemple) peuvent avoir lieu et conduisent à la formation d'un matériau solide en couche mince. Cette technique de dépôts est appelée le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD thermique (chemical Vapor Deposition).

Un bâti de dépôt par CVD est généralement composé des éléments suivants (figure I.1):

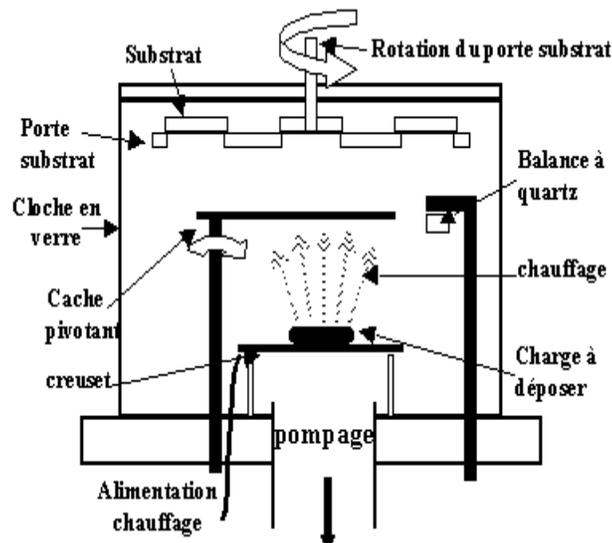
- Un dispositif d'alimentation en gaz.
- Un réacteur de dépôt avec accessoires.
- Un dispositif de récupération des gaz issus des réactions chimiques.



**Figure I. 1 :** Exemple de réacteur de dépôt par CVD [1].

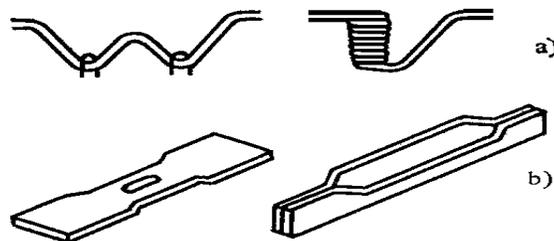
### I.1. 2 Dépôt par évaporation thermique sous vide:

Cette technique repose sur le principe de l'évaporation d'un matériau source initialement sous forme solide, après son échauffement grâce à un élément chauffant (résistance, faisceaux d'électrons). Cette opération peut être effectuée dans une enceinte sous un vide dans le domaine entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$  Torr. La différence entre la température des vapeurs du matériau à évaporer et le substrat, permet la condensation des molécules du matériau source sur le substrat et de former par conséquent une couche mince. Un bâti d'évaporation thermique sous vide est schématisé sur la figure I.2.



**Figure I. 2 :** Schéma d'une installation pour évaporation thermique sous vide [2].

Des creusets de géométrie diverse sont utilisés pour évaporer des matériaux de nature très variée (Figure I.3).



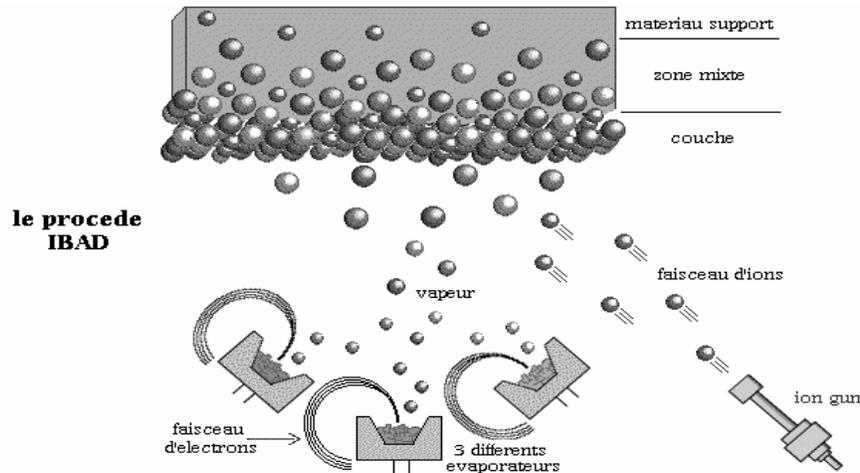
**Figure I. 3 :** Quelques géométries des creusets utilisés

(a) Creuset en filaments.

(b) creuset en nacelle.

### I.1. 3 Dépôt thermique par faisceaux d'ions :

Dans ce type de dépôt, les atomes du matériau source sont déposés à l'aide d'un faisceau d'ions. Ce dernier est dirigé vers le substrat et se déplace suivant les axes X et Y comme dans le cas du balayage utilisé dans un oscilloscope (figure I.4).



**Figure I. 4 :** Evaporation par faisceau électronique à anode séparée [3].

Ce procédé présente plusieurs avantages dont on peut citer :

- Réduction du nombre d'atomes déposés (en contrôlant le courant ionique et le temps de dépôt).
- Possibilité de variation de l'épaisseur des couches en faisant varier la vitesse de balayage ou l'intensité du faisceau.

Mais il est difficile d'obtenir un bombardement uniforme sur toute la surface du substrat, puisque il y a plusieurs paramètres qui contrôlent cette opération (l'angle du faisceau d'ions, leur énergie, le taux d'ions par rapport aux atomes..).

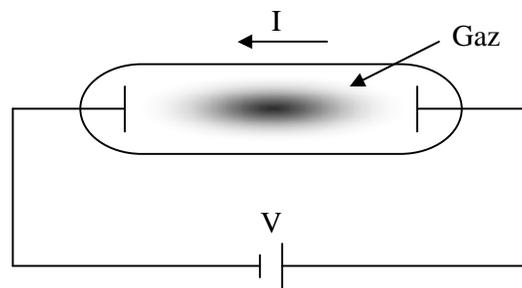
### I. 1. 4 Dépôt des couches minces par plasma PECVD:

La haute température utilisée dans les techniques présentées précédemment, pour élaborer les couches minces, est un inconvénient majeur surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats. L'application d'un champ électrique sur les parois d'un milieu contenant un gaz réactif, va générer des espèces réactives (ions, électrons, neutres, radicaux ...etc.). Ces espèces réactives vont être générées à

travers l'excitation ou la dissociation des molécules du gaz, par des collisions (principalement collisions électroniques). Des réactions chimiques vont être créées au niveau de la surface du substrat avec les molécules du gaz. Le bombardement ionique de la surface du substrat peut modifier cette dernière, en créant des sites plus favorables à l'adsorption de certaines espèces et/ou la désorption d'autres. La technique PECVD peut être utilisée pour déposer des couches minces ou pour la gravure.

## I. 2 Rappels sur les décharges électriques:

L'application d'une tension sur des électrodes placés dans un tube cylindrique contenant un gaz sous basse pression (figure I.5), provoque la génération d'un courant électrique dans ce gaz. Ce phénomène est appelé **décharge électrique**.



**Figure I. 5 :** Schéma électrique d'une décharge électrique.

La figure I.6, représente l'évolution du courant électrique en fonction de la tension appliquée sur deux électrodes placées dans un tube contenant un gaz sous faible pression [4].

On distingue quatre régions:

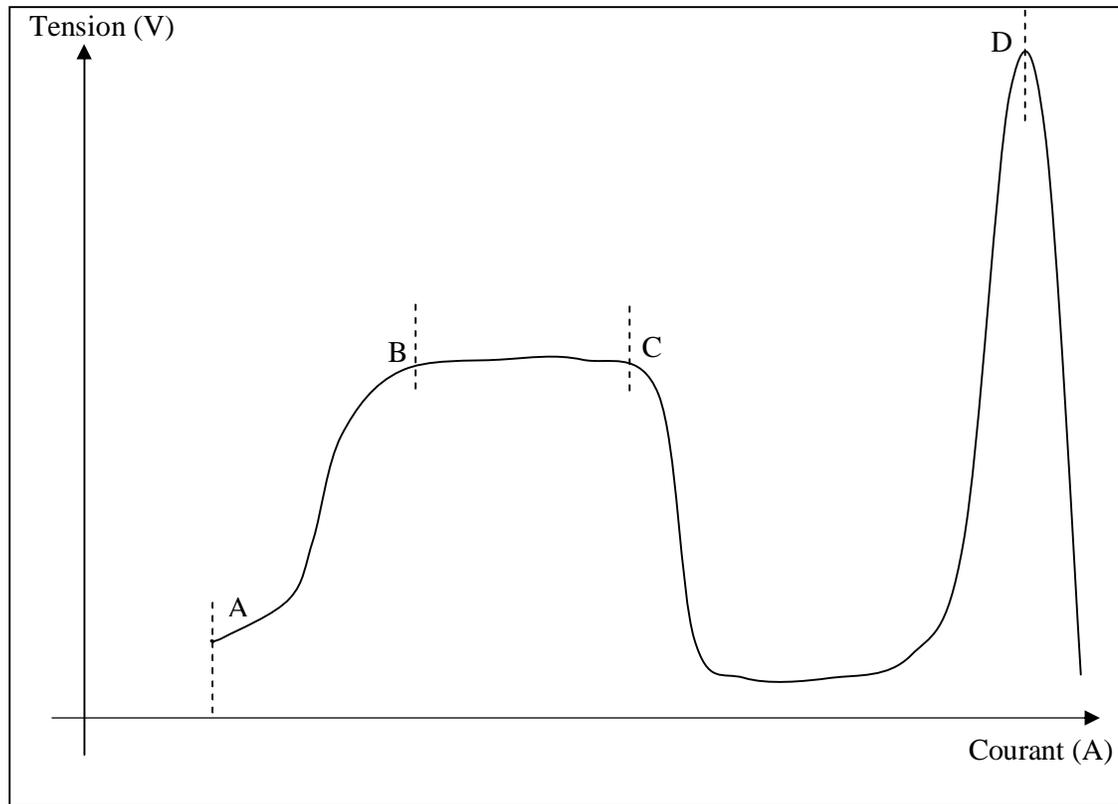
### Région AB: région de décharge non autonome

L'application d'une faible tension entre les électrodes produit un courant électrique dû au déplacement des électrons déjà présents dans le gaz. La décharge ne s'entretient pas par elle-même, lorsque le processus d'excitation s'arrête. Pour cela, on appelle cette décharge, décharge non autoentretenu où décharge **non autonome**.

### Région BC:

Si la tension appliquée est plus importante, un processus d'avalanche apparaît, ce qui permet une multiplication des électrons et en même temps la formation des ions. Des électrons secondaires sont extraits de la cathode lors de l'arrivée des ions. La décharge devient autonome. On obtient une décharge sombre appelée " **décharge de Townsend** ".

Dans cette région et la région précédente, la charge d'espace positive s'étale de la cathode à l'anode. Le champ électrique reste uniforme (il n'y a pas de distorsion du champ électrique).



**Figure I. 6:** Evolution du courant électrique en fonction de la tension appliquée lors d'une décharge électrique [4].

### Région CD:

Si le courant devient encore plus important, un nouveau phénomène apparaît, et on obtient une **décharge lumineuse** qui est définie comme un **plasma**. La densité des électrons augmente, les effets de charge d'espace deviennent importants dans l'espace inter-électrode et le champ électrique n'est plus uniforme.

### Région DE:

Dans cette région on atteint le régime **d'arc électrique**. Lorsque le courant continu à croître, le gaz ioniser devient complètement conducteur.

#### I. 2. 1 Décharge plasma:

Dans la zone CD, on a une décharge lumineuse, appelée également plasma. Le domaine de travail des procédés de dépôts de couches minces se situe en général dans cette zone.

#### I. 2. 2 Définition du plasma:

Le plasma est un gaz partiellement ionisé et globalement neutre. On peut considérer le plasma comme un quatrième état de la matière après les trois états conventionnels : *solide, gaz,*

*liquide*. C'est un milieu très réactif, Il se compose d'un grand nombre d'espèces chimiques : *radicaux, molécules, ions, électrons, atomes et photons*. Cet état est obtenu lorsqu'on applique une certaine valeur de différence de potentiel entre deux électrodes contenant un gaz. Ce gaz va être ionisé par la collision entre ses molécules et les électrons accélérés par le champ électrique, entraînant la formation des charges positives, négatives et de neutres.

### **I. 2. 3 Décharge luminescente :**

Une décharge luminescente est visible (présence de la lumière). La luminescence est due à la désexcitation des atomes ou la neutralisation des ions. Elle est confinée entre les deux électrodes lorsque la tension est suffisante, et est répartie en trois parties appelées :

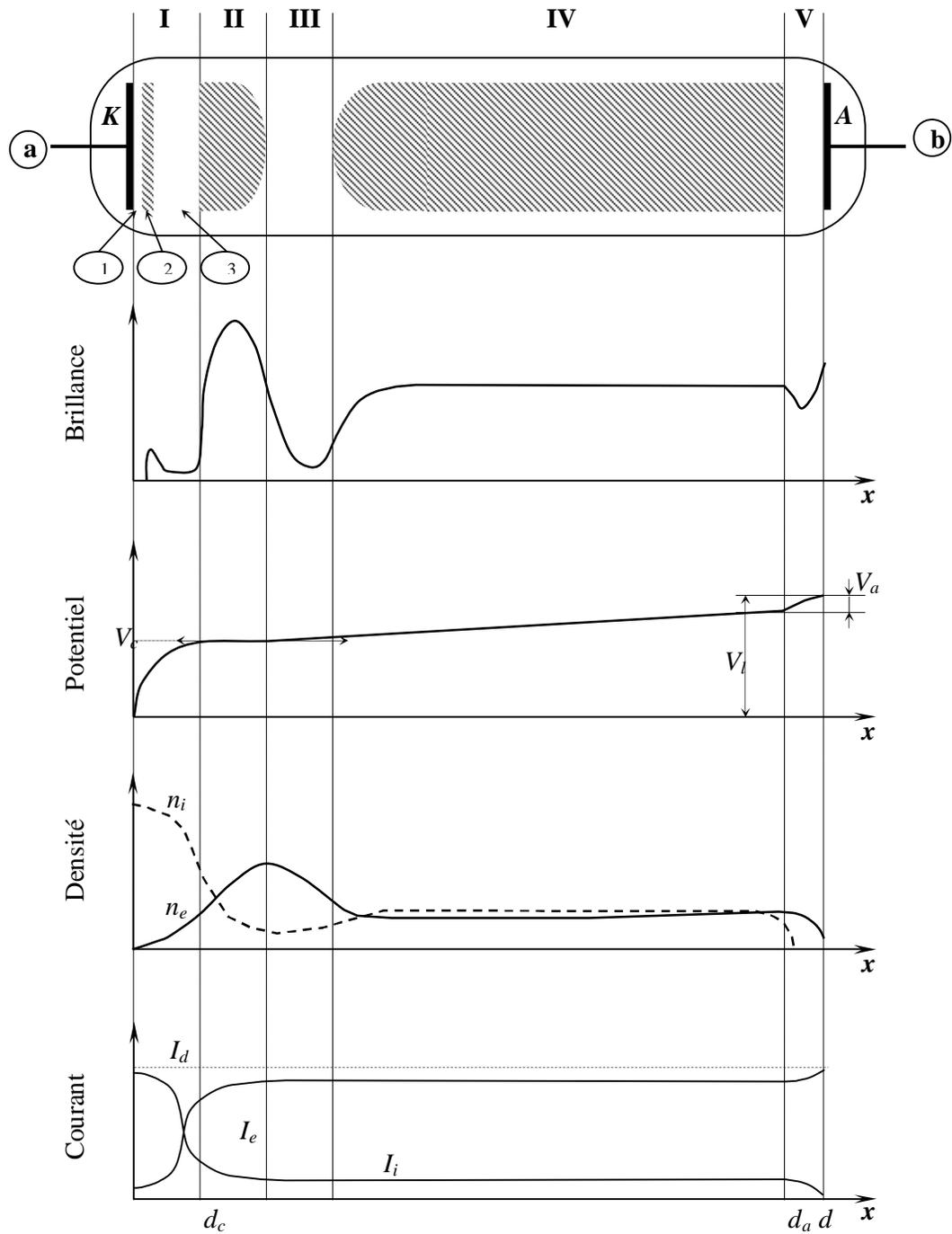
- *Décharge luminescente sub-normale*: Le courant est faible dans cette zone et la décharge n'occupe que la première partie de la cathode. De plus, la tension décroît et le courant augmente.
- *Décharge luminescente normale*: La valeur de tension ne change pas même si le courant augmente. Les principales caractéristiques de la décharge luminescente normale sont présentées sur la figure I. 7.
- *Décharge luminescente anormale*: la décharge s'établit sur n'importe quelle surface autour de la cathode.

### **I. 2. 4 Définition du degré d'ionisation :**

Le degré d'ionisation est le rapport entre les densités respectives  $N_e$  (électrons),  $N_i$  (ions) et  $N_o$  (molécules non ionisées), on l'écrit sous la forme :

$$a = \frac{N_e}{N_e + N_T}$$

Le degré d'ionisation nous permet de classer les plasmas, en plasmas faiblement ionisés (plasmas froids) ou fortement ionisés (plasmas chauds).



**Fig. I. 7:** Aspect et propriétés principales d'une décharge lumineuse normale à basse pression [5].

*I* Espace d'Aston

*2* Gaine cathodique

*3* Espace de Crookes-Hittorf

*I* Espace cathodique

*II* Lueur négative

*III* Espace sombre de Faraday

*IV* Colonne positive

*V* Zone anodique

Le tableau 1 présente quelques types de plasma qui diffèrent par le couple densité électronique-énergie moyenne des électrons. Avec un degré d'ionisation  $\alpha$  de l'ordre  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  [4] les décharges luminescentes sont des milieux faiblement ionisés.

Densité électronique ( $\text{cm}^{-3}$ )	Energie moyenne des électrons (eV)	Type de plasma
$10^5$	$10^{-1}$ - $10^{-2}$	Ionosphère
$10^8$	1	Flamme
$10^9$ - $10^{11}$	1-10	Décharge luminescente
$10^{17}$	$10^9$ - $10^{11}$	Réacteur thermonucléaire

**Tableau 1:** Exemple de plasmas [6].

### I. 2. 5 Décharge DC (*Direct Current*):

Dans une décharge électrique luminescente, si la tension appliquée est continue, on a une décharge DC. Le plasma créé par ce type d'excitation ne permet pas les dépôts de films isolants ou le traitement d'un substrat isolant. En effet, la surface du matériau isolant est soumise à un flux d'espèces chargées et sera portée à la même charge que celle des espèces chargées incidentes. Celles-ci vont alors être repoussées par l'effet de la force électrostatique induisant l'extinction du plasma. Souvent une formation d'arcs entre le plasma et le substrat ou les parois du réacteur en résulte, ce qui exige une géométrie spécifique du réacteur. Pour ces raisons, cette méthode de dépôt est limitée dans le domaine industriel.

### I. 2. 6 Décharge radio fréquence RF:

Pour résoudre le problème de dépôts des isolants, on utilise une alimentation alternative. Le comportement des gaz utilisés dépend de la fréquence du signal.

Les décharges RF PECVD sont les plus utilisées. La fréquence d'oscillations du plasma est définie comme suit :

$$F_{PI} = \sqrt{\frac{N_i e^2}{m_i \epsilon_0}} \quad [Hz]$$

Où :  $N_i$  : densité des ions

- $m_i$  :masse des ions.
- $e$  : charge élémentaire des électrons.
- $\epsilon_0$  : permittivité du vide.

Il suffit que la fréquence du signal soit inférieure à la fréquence d'oscillation du plasma  $F_{PI}$ , pour qu'une décharge RF à basse fréquence se produise. Dans le cas d'une décharge RF à haute fréquence, il suffit que la fréquence du signal soit supérieure à la fréquence du plasma  $F_{PI}$ .

- **Remarque :**

Sachant que  $m_e \ll m_i$ , les ions sont presque immobiles si la fréquence du signal est très élevée.

### **I. 2. 7 Décharge micro onde ou MW (Micro Wave):**

C'est la méthode la plus couramment utilisée pour les applications industrielles. Elle permet de réaliser des couches sur de grandes surfaces avec une vitesse de croissance relativement élevées. Le plasma est produit en utilisant une fréquence de 2.45GHz générée par un banc constitué d'un magnétron, d'un guide d'onde, d'un adaptateur d'impédance et d'un répartiteur de puissance.

### **I. 3 L'intérêt de la technologie plasma:**

La technologie plasma offre plusieurs avantages:

- C Elle permet de couvrir de grandes surfaces avec peu de matière d'où un coût de revient plus faible.
- C Elle permet aussi d'obtenir une grande variété de matériaux existants et de nouveaux matériaux avec des propriétés électriques, chimique, mécaniques, thermique très différentes en changeant uniquement quelques paramètres de dépôts. De plus, les dépôts peuvent être effectués à basse température contrairement aux autres techniques (pulvérisation, oxydation thermique..), ce qui permet l'utilisation de substrats sensibles à l'agitation thermique.
- C C'est une technique écologique (utilise peu de matériaux et génère peu de déchets) et facile à mettre en œuvre dans l'industrie.

### **I. 4 Dépôt de l'oxyde de silicium par PECVD :**

L'oxydation thermique est la technique la plus classique pour élaborer la Silice thermique, elle permet d'élaborer celle-ci avec des propriétés électriques,

optiques,...convenables. La grande stabilité thermique et chimique, les bonnes caractéristiques mécaniques (dureté) et électrique (isolation) ainsi que les propriétés optiques qu'il possède (transparent aux U.V et au visible), fait que le SiO<sub>2</sub> est très demandé dans l'industrie microélectronique. Ce qui rend la silice thermique une référence à laquelle sont comparés les films de types SiO<sub>x</sub> déposés avec d'autres techniques notamment les dépôts par plasma PECVD. Le tableau 2 regroupe quelques données sur les propriétés (thermiques, électriques, ...etc.) de la Silice thermique.

Grandeur physique	Valeur
Densité	2,22 g/cm <sup>3</sup>
Indice de réfraction (à 632 nm)	1,456
Résistivité électrique	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup> Ω/cm
Champ de claquage	10 <sup>7</sup> V/cm
Température de fusion	1600°C
Constante diélectrique (à 20° C)	3,8
Coefficient de dilatation thermique	5,5.10 <sup>-7</sup> /°C
Conductivité thermique	1,3 W/m/K
Dureté	10 GPa
Module d'Young	60-70 GPa

**Tableau 2:** Propriétés de la silice thermique [7].

#### I. 4. 1 Les précurseurs utilisés pour déposer l'oxyde de silicium:

De nombreux produits peuvent être utilisés pour déposer des couches de type SiO<sub>2</sub>. Ces produits sont tous à base de silicium et peuvent se trouver à l'état liquide ou gazeux à température ambiante. Ces produits sont généralement mélangés avec des proportions de gaz contenant de l'oxygène (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ..)[8]. Le choix du précurseur se fait selon les propriétés du matériau désiré à donc selon le domaine d'application.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux précurseurs utilisés en microélectronique. On distingue deux grandes familles de précurseurs :

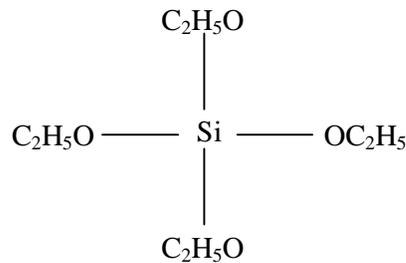
##### I. 4. 1. 1 Le silane SiH<sub>4</sub>:

Il présente une simple structure moléculaire : un atome de silicium est entouré par 4 atomes d'hydrogène. Pour déposer du SiO<sub>2</sub> il faut toujours ajouter un gaz oxydant au silane,

l'oxygène (O<sub>2</sub>) et le protoxyde de l'azote (N<sub>2</sub>O) [4][8] sont les gaz oxydants les plus utilisés. Cependant, le silane explose en contact direct avec l'air, c'est pourquoi il faut le manipuler avec précaution.

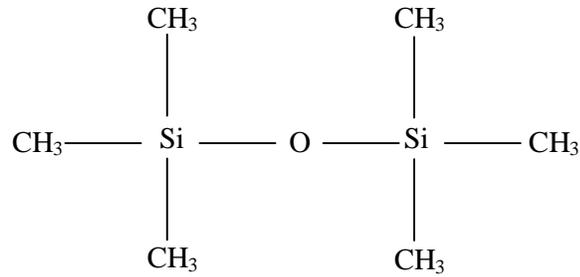
#### I. 4. 1. 2 Les organosiliciées:

Comme leur nom l'indique, les organosiliciées sont composés d'une partie organique liée à des atomes de silicium (généralement 1 ou 2 atomes). Pour les dépôts des couches SiO<sub>2</sub> il faut trouver les bonnes conditions pour éviter l'incorporation de la partie organique dans le film. La dilution des organosiliciées avec un gaz oxydant permet d'élaborer des films qui ont une stoechiométrie très proche de celle du SiO<sub>2</sub>. Parmi les organosiliciées utilisés pour le dépôt de films de type SiO<sub>2</sub>, on cite le TEOS (TetraEthylOxiSilane) dont la formule chimique s'écrit Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> :



**Figure I. 8:** Formule chimique semi développée de la molécule de TEOS.

C'est le précurseur le plus utilisé [8][9][10] . Il présente une ossature similaire à celle de SiO<sub>2</sub>, un atome de Si entouré par 4 atomes d'oxygène, notons que ce précurseur est un peu toxique. Le HMDSO (**H**exa**M**éthy**D**i**S**il**O**xane) de formule chimique semi-développée représentée sur la figure I.8 est également un précurseur utilisé pour déposer les films de type SiO<sub>2</sub> [8]. Ce précurseur est liquide dans les conditions normales de température et de pression (comme c'est le cas pour le TEOS). Il n'est ni toxique ni explosif, et présente l'avantage par rapport au TEOS d'avoir une tension de vapeur saturante plus élevée.



**Figure I. 9:** Formule chimique semi-développée de la molécule de HMDSO.

D'autres produits organosiliciés tel que le hexaméthylidisiloxane (HMDSN), tetraméthylcyclotetrasiloxane (TMCTS)...etc ont été récemment utilisés pour déposer des films de type  $\text{SiO}_x$  [11][12].

### I. 5 Domaines d'application des couches minces d'oxyde de silicium:

Les couches minces d'oxyde de silicium sont utilisées dans différents domaines tels que:

- ▮ *Microélectronique:* on les utilise dans la fabrication des transistors MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur), ainsi que comme diélectrique intermétallique dans les structures multicouches et comme isolant de passivation dans les circuits intégrés et les transistors pour leur grande valeur de champ de claquage et leur faible courant de fuite [4][8][13].
- ▮ *Optique:* le dioxyde de silicium intervient dans la fabrication des cellules solaires, il sert à réduire la réflectance à la surface des semi-conducteurs. On le trouve également dans la technologie laser, dans la fabrication de détecteurs infrarouges [14].
- ▮ *Métallurgie:* on utilise les films de dioxyde de silicium en métallurgie comme couches de protection contre la corrosion [15].
- ▮ *Couche barrière:* les couches minces d'oxyde de silicium sont utilisées dans l'emballage agroalimentaire, contre la pénétration des gaz et de l'humidité de l'air. Les études concernant de telles applications représentent de véritables innovations et elles sont assez récentes (début des années 80)[16].
- ▮ *Biomédecine:* les couches minces de  $\text{SiO}_x$  servent comme films couvrant la surface interne des cathéters et doivent être aussi lisse que possible [17].

## **I. 6 Détails expérimentaux :**

### **I. 6. 1 Présentation du réacteur RCER :**

Les films étudiés ont été élaborés dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER) de géométrie cylindrique. Ce réacteur est constitué de trois grandes parties présentées sur la figure I. 10.

- **Chambre de diffusion :**

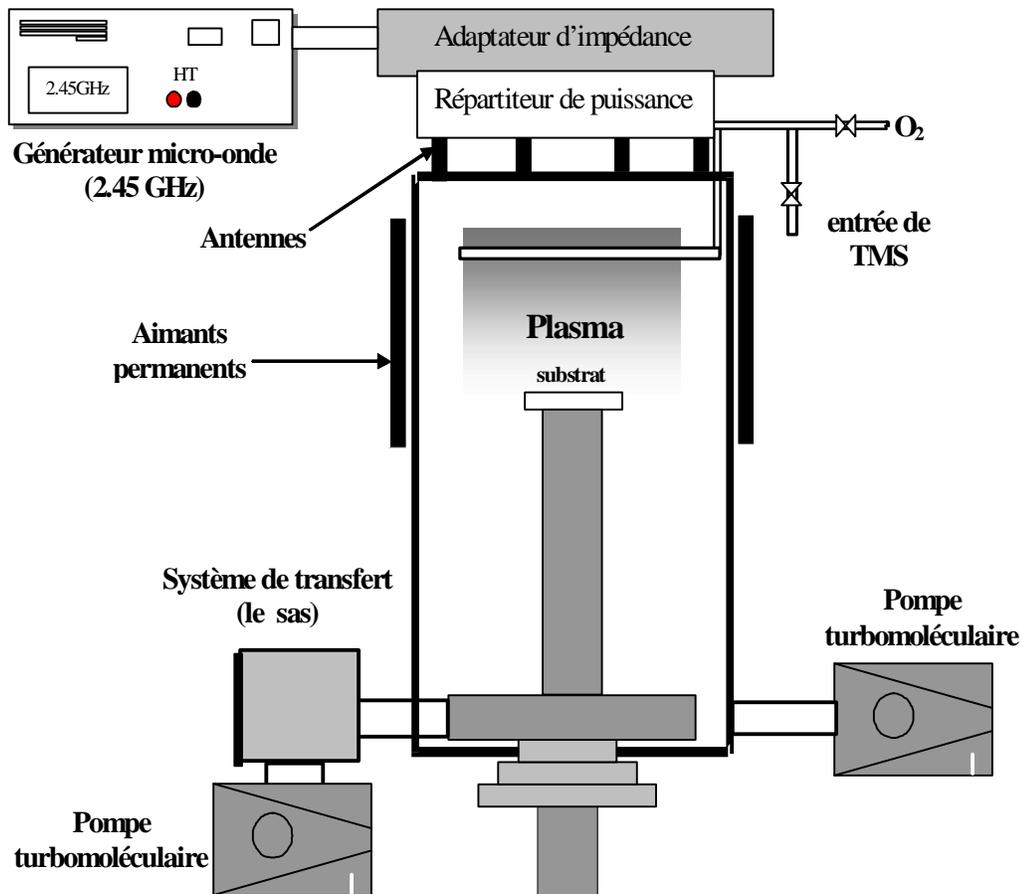
La chambre de diffusion est constituée d'une enceinte entourée par huit aimants répartis sur sa paroi extérieure et disposée alternativement avec huit antennes refroidies grâce à une circulation d'eau. La fréquence micro-onde d'excitation du plasma est de 2.45 GHz délivrée par à un générateur micro-onde Raytek (RK 1200 DRT) travaillant dans une gamme de puissances variant de 0 à 1200 W. Cette puissance est transmise aux huit antennes à travers un guide d'onde équipé d'un adaptateur d'impédance, grâce à un répartiteur de puissance chaque une des antennes rayonne la même valeur de puissance. La porte substrat est constituée d'un plateau en acier inoxydable de géométrie cylindrique placé dans la partie centrale du réacteur. La porte substrat se déplace suivant l'axe vertical de l'enceinte à l'aide d'un système de levage pneumatique, ce qui permet de changer la distance plasma-substrat.

- **Système de pompage et d'injection des gaz :**

Un système de pompage permet d'obtenir un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-7}$  torr est placé à la partie inférieure de l'enceinte. Il est constitué de deux pompes, une pompe rotative à palettes de types Balzers DUO 030 A et une pompe turbomoléculaire de type Balzers TPH 510. Les gaz et les produits (généralement les organosiliciées) sont introduits dans l'enceinte à travers un injecteur manuel, le débit des gaz rentrant est contrôlé par des microvannes à commande manuelle.

- **Système de transfert des échantillons (sas) :**

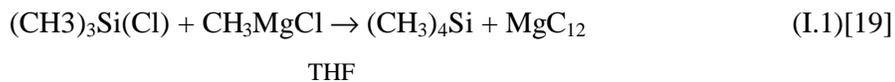
L'introduction des échantillons dans le réacteur est assurée par un sas, ce dernier est un système de transfert qui permet l'introduction des échantillons dans la chambre de diffusion et de les récupérer après le dépôt sans casser le vide dans la chambre de dépôt. Le sas possède son propre groupe de pompage turbomoléculaire, qui permet de maintenir le vide secondaire dans son intérieur et évite l'introduction des impuretés dans l'enceinte lors de l'introduction et la récupération des échantillons.



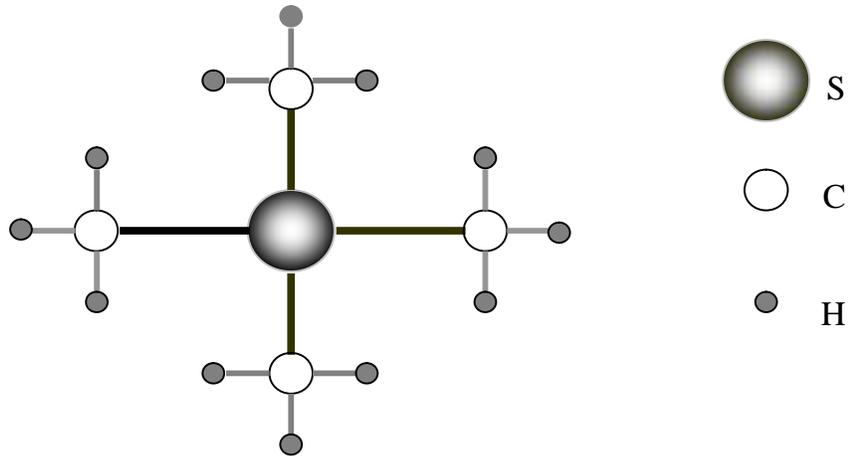
**Figure I. 10 :** Schéma du réacteur RCER.

### I. 6. 2 Présentation du produit de synthèse utilisé dans ce travail:

Le produit de synthèse utilisé dans ce travail est le Tétraméthylsilane, ce produit a été utilisé dans un premier temps comme un standard dans les études menées sur la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) spectroscopie [18]. La molécule de TMS est la plus stable parmi tous les méthylsilane. Nous pouvons synthétiser le tétraméthylsilane à travers le méthylation du triméthylchlorosilane:



La structure moléculaire de TMS est représentée sur cette figure. Elle est constituée d'un seul atome de silicium entouré par trois groupements méthyle.

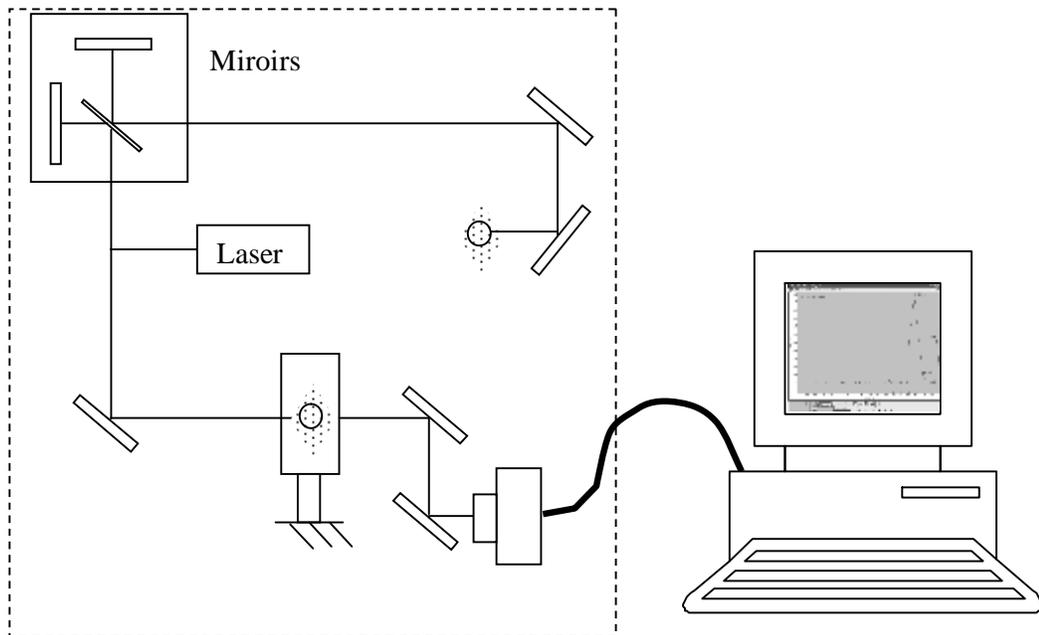


**Figure I.11:** Structure moléculaire de TMS.

Sa simple structure moléculaire ainsi que ses caractéristiques telles que le poids moléculaire qui égale à 88,23 g fait que le TMS favorise l'élaboration de films à faible densité.

### I. 6. 3 Banc de caractérisation physico-chimique (spectroscopie FTIR) :

Pour trouver les liaisons chimiques existant entre les différents éléments composant le film nous avons utilisé la spectrométrie Infrarouge à transformation de Fourier. C'est une technique d'analyse utilisée pour la caractérisation physico-chimique. La figure I. 12 présente les différents éléments constituant un banc de caractérisation FTIR.



**Figure I. 12:** Banc de caractérisation physico-chimique par spectroscopie FTIR.

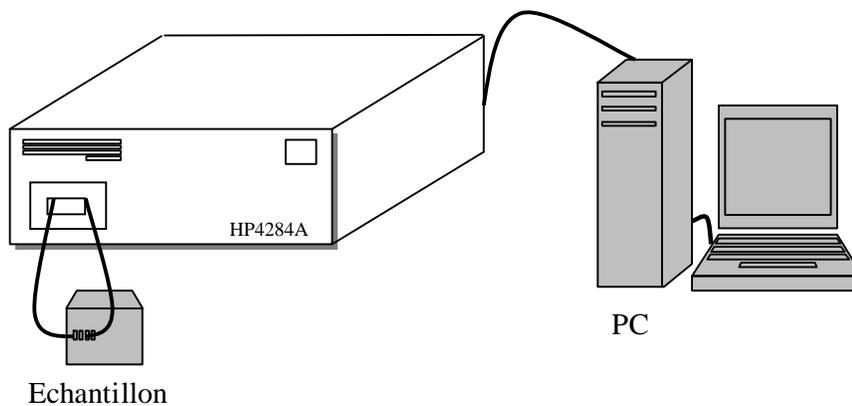
Cette technique permet d'identifier les bandes d'absorption des liaisons chimiques entre les atomes d'un milieu donné (gaz, solide, liquide) lors du passage dans ce milieu d'un faisceau infrarouge (onde électromagnétique) de longueur d'onde déterminée.

L'appareil utilisé pour cette analyse est une spectrométrie de type Nicolet Averton 360 d'une résolution optimale de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et d'une bande spectrale de mesure s'étendant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Il est constitué d'une source lumineuse infrarouge, d'un laser He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm utilisé pour l'étalonnage de l'appareil.

Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à l'aide d'un ordinateur [20]. Pour l'analyse d'un échantillon, il faut d'abord faire une mesure sur un morceau de silicium résistif appelé référence, on fait ensuite la mesure sur le film à caractériser. Ceci permet d'éliminer l'absorption due aux défauts présents dans le silicium.

#### **I. 6. 4 Banc de caractérisation diélectrique :**

La figure I. 13 représente le banc de caractérisation diélectrique. Il est constitué d'un pont RLC de type HP 4284A, d'un PC muni d'une carte d'acquisitions (IEEE 488.2) pour commander le pont RLC et d'une cage métallique utilisée comme porte échantillon et qui sert à minimiser les effets extérieurs.

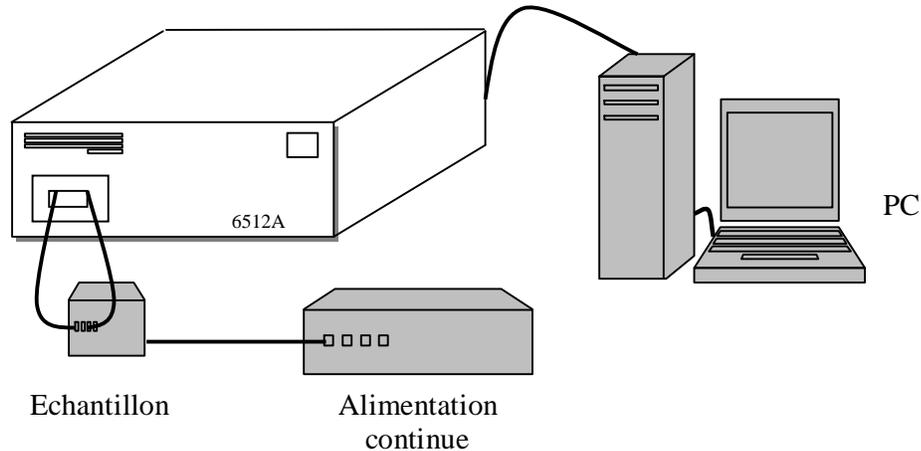


**Figure I. 13 :** Banc de mesures diélectriques.

Le pont RLC permet de mesurer des valeurs de capacités et de pertes diélectriques très faibles, de l'ordre de picofarad pour la capacité et  $10^{-6}$  pour les pertes diélectriques dans une gamme de fréquence variant de 20 Hz à 1 MHz. La valeur de la tension alternative appliquée peut être variée de quelques mV à 20 V. dans nos mesures nous l'avons gardé constante et égale à 1 V.

### I. 6. 5 Banc de caractérisation électrique :

La figure I. 14 représente le banc des mesures électriques I(V) et I(t). C'est un électromètre de type Keithley 6512 pouvant mesurer des courants faibles jusqu'à quelques 10<sup>-12</sup> ampères, il est placé en série avec l'échantillon et une alimentation continue (de type HPGO35A) qui sert à polariser l'échantillon. L'ensemble est piloté par un micro ordinateur qui permet d'enregistrer le signal en temps réel et de tracer les courbes des courants mesurés.



**Figure I. 14:** Banc des mesures électriques I(V) et I(t).

### Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté un bref aperçu sur les différentes techniques utilisées pour déposer les films minces tel que SiO<sub>2</sub>. Nous avons vu que les dépôts effectués par plasma PECVD permettent le dépôt de films à basse température. Plusieurs précurseurs sont utilisés pour élaborer les couches minces d'oxyde de silicium. Les plus utilisés sont les organosiliciés, ces derniers permettent l'élaboration de films organiques ou inorganiques en changeant les paramètres de dépôt tel que les proportions du gaz oxydant (O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O).

La compréhension des phénomènes de base amenant à la croissance des films permet de bien contrôler les paramètres de dépôts, afin d'élaborer des films avec des propriétés similaires ou meilleures que celle de l'oxyde de silicium.

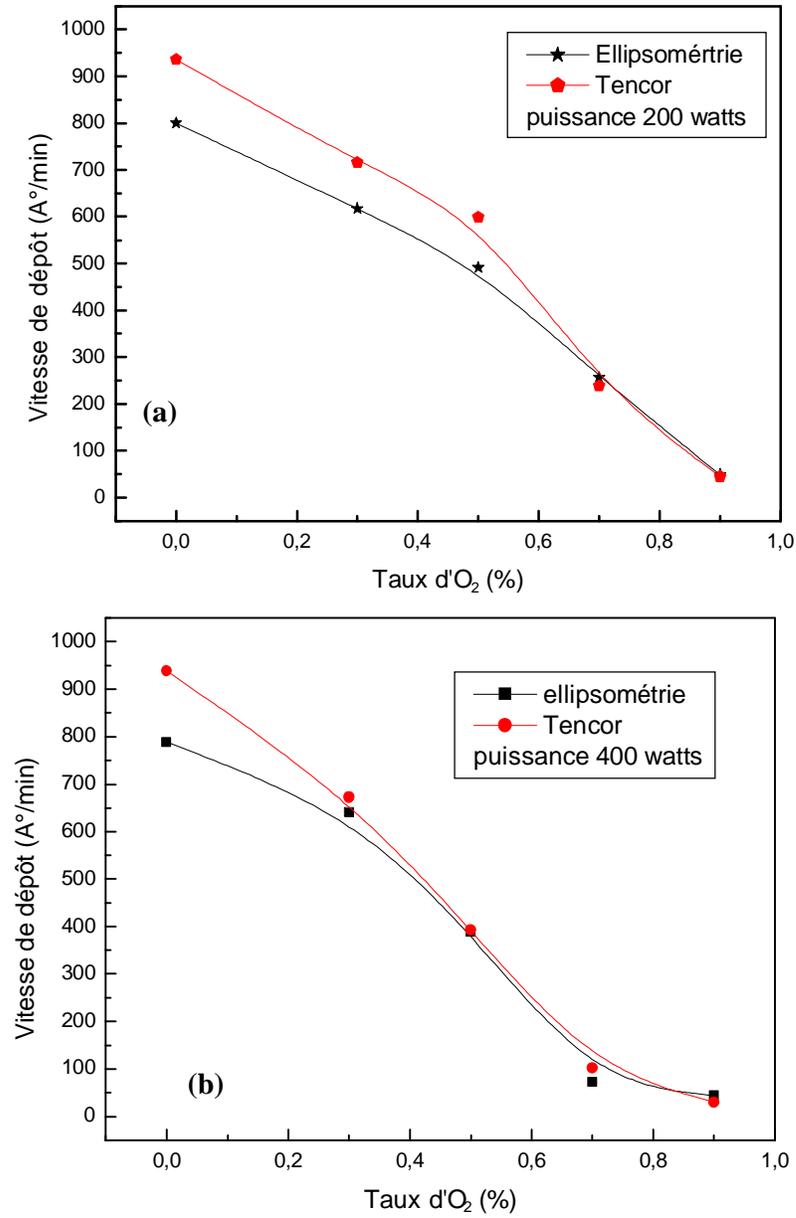
**Introduction:**

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de certaines propriétés physico-chimiques de nos films et à la détermination de l'influence de certains paramètres de dépôt sur ces propriétés. Les films ont été déposés dans un réacteur RCER (Résonance Cyclotronique Electrique Répartie) micro-onde, à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de Tétraméthylsilane (TMS) pures et/ou mélangées avec de l'oxygène. Pour faire l'analyse physico-chimique des films nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge.

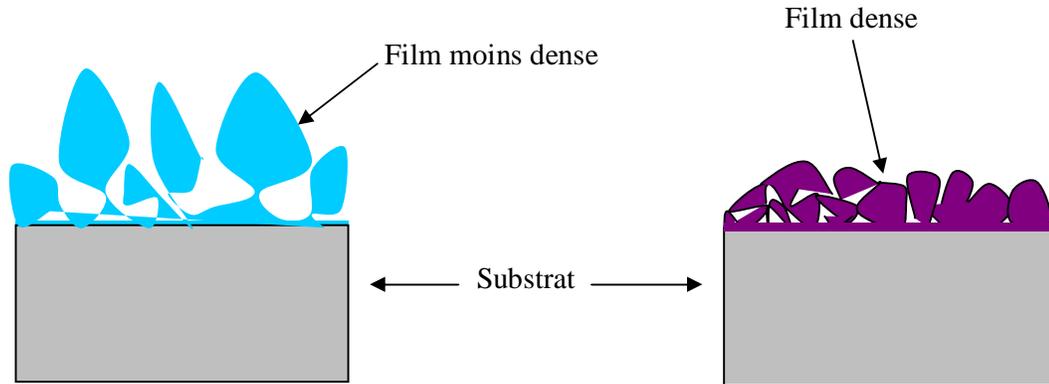
**II.1 Analyse de la cinétique de croissance des couches déposées****à partir de mélanges TMS/O<sub>2</sub>:****II.1.1 Caractéristiques physiques des dépôts:**

L'épaisseur des films a été mesurée par Ellipsométrie (modèle PLASMOS SD2300) et par palpeur mécanique (profilomètre de type Tencor). Nous avons représenté sur la figure II.1 la variation de la vitesse de dépôt mesurée par ellipsométrie et profilomètre en fonction du pourcentage d'oxygène. L'écart de la valeur du taux de croissance enregistré entre les deux méthodes pour les faibles taux d'oxygène puis la superposition des valeurs mesurées au fort taux d'oxygène peuvent être expliqués par la composition des films (de type SiO<sub>x</sub> pour les forts taux d'oxygène et de type polymère pour les faibles taux) et/ou par une différence de la densité des films.

Pour les faibles pourcentage d'oxygène, la surface du film est constituée de molécules organosiliciées et de gros groupements moléculaires de types Si-(CH<sub>x</sub>)<sub>n</sub>, x et n variant de 1 à 3 (voir analyse FTIR). Ceci induit l'existence de vide entre ces constituants et la surface devient rigoureuse [21](figureII.2). Pour un fort taux d'oxygène le film devient plus dense avec de petites molécules sur sa surface, ce qui rend sa surface moins rugueuse. Il est par conséquent difficile de trouver les mêmes résultats avec les deux méthodes, du fait que la mesuré par profilomètre repose sur un principe mécanique alors que celui de l'ellipsomètre est physique. Cette explication est également supportée par la variation de l'épaisseur des films pour différentes puissances de décharge (figure II.1). On remarque que lorsque la puissance augmente, les courbes de la cinétique de croissance obtenues par les deux méthodes se superposent plus, ce qui est en accord avec le fait qu'une augmentation de la puissance, favorise la densification du film.

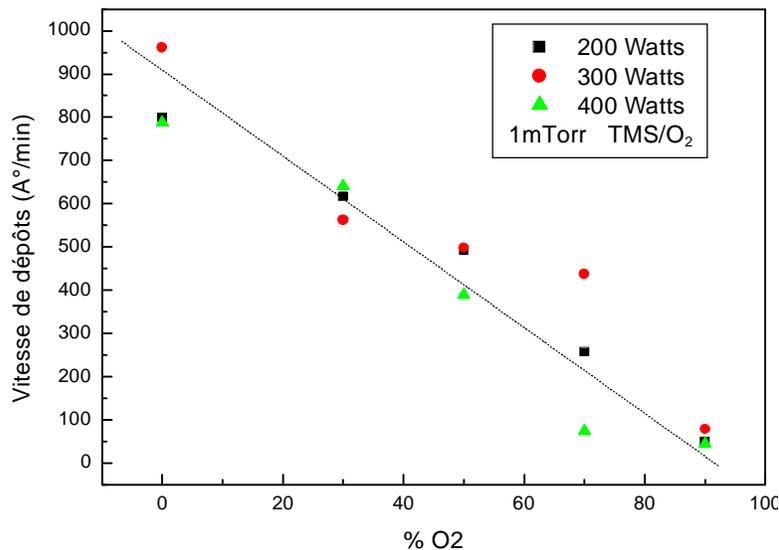


**Figure II.1:** Variation de la vitesse de dépôt en fonction de l'addition d'oxygène donnée par les deux méthodes de mesure d'épaisseur.  
a. puissance de décharge 200 watts.  
b. puissance de décharge 400 watts.



**Figure II.2:** Différence de la structure de surface entre un film dense et un autre moins dense.

La figure II.3 représente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du taux d'oxygène dans un mélange TMS/O<sub>2</sub>, pour différentes valeurs de la puissance de décharge et une pression totale de 1 mTorr. On remarque que la vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le mélange TMS/O<sub>2</sub> quelque soit la valeur de la puissance de décharge. La valeur maximale de la vitesse de dépôt est obtenue dans un mélange de TMS pur. Elle est égale à 961 Å/min pour une puissance de décharge de 300 watts. La valeur minimale de la vitesse de dépôt (43 Å/min) est obtenue pour un film déposé à 400 watts à partir de 10% TMS/90% O<sub>2</sub>.

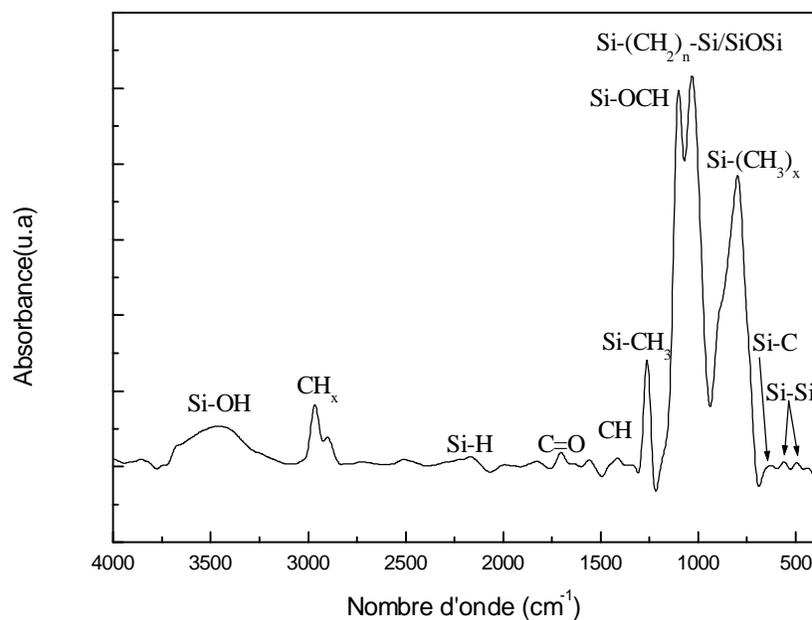


**Figure II.3:** Variation de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'oxygène dans le mélange TMS/O<sub>2</sub> mesuré par ellipsomètre.

La diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du taux d'oxygène dans le plasma peut être due à la dilution de TMS dans celui-ci, ce qui limite les réactions des espèces actives du plasma au niveau de l'interface plasma-substrat induisant une diminution de la vitesse de dépôt. La forte réactivité de l'oxygène avec le carbone amenant à la formation d'espèces volatiles de type  $\text{CO}_2$  [22] peut également expliquer cette diminution de la vitesse de dépôt lorsque le taux d'oxygène augmente.

## II. 2 Etude FTIR de films déposés dans un plasma de TMS pur:

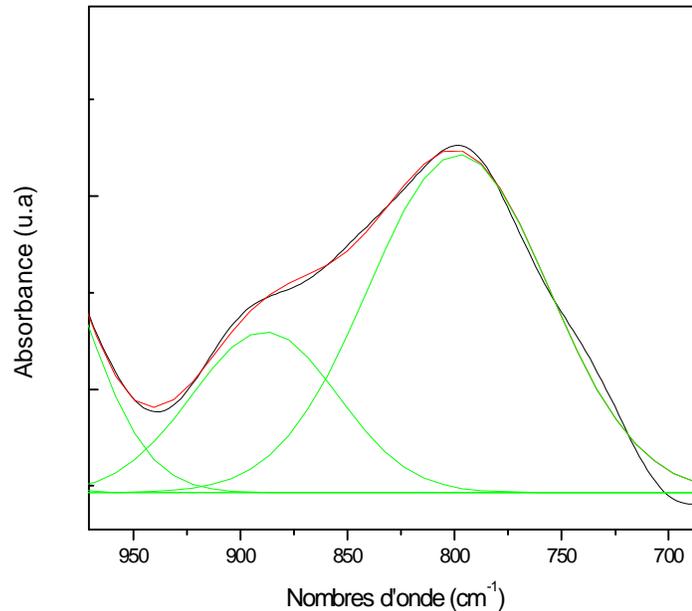
La figure II.4 représente le spectre infrarouge d'un film élaboré dans un réacteur RCER micro-onde (2,45 GHz) à partir d'un plasma créé dans des vapeurs constituées de 100% TMS à une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1mTorr.



**Figure II.4:** Spectre infrarouge d'un film déposé à partir d'un plasma de TMS pur à une puissance de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

Les principaux pics du spectre infrarouge sont présentés sur la figure II. 4. Le pic centré à  $800\text{ cm}^{-1}$  est dû à une série de groupements méthyles superposés. La déconvolution de ce pic (figure II. 5) à donner deux pics dus à la rotation de  $\text{CH}_3$  dans la liaison  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  ( $x=2-3$ ) à  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $885\text{ cm}^{-1}$  respectivement [23]. Un autre pic situé à  $1261\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration du mode torsion de  $\text{CH}_3$  dans  $\text{Si-CH}_3$  alors qu'une série de pics attribués aux vibrations des groupements  $\text{CH}_n$  ( $n=1-3$ ) apparaît entre  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  et à  $1410\text{ cm}^{-1}$  [24]. Les deux pics situés entre  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  représentent les pics les plus intenses dû à l'absorption de pics  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  et/ou  $\text{SiOSi}$  à  $1042\text{ cm}^{-1}$  [25][26], et  $\text{SiOCH}$  à  $1107\text{ cm}^{-1}$  [27][28]. Notons que les deux pics

relatifs aux vibrations de  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  et  $\text{SiOSi}$  apparaissant à des nombres d'onde de valeur proche, ce qui rend la distinction entre ces deux groupements difficile à établir [29]. Les faibles pics d'absorption situés à  $497\text{ cm}^{-1}$ ,  $558\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la vibration du Si-Si et à  $637\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration du Si-C [30].



**Figure II. 5 :** Déconvolution du pic centré à  $794\text{ cm}^{-1}$ .

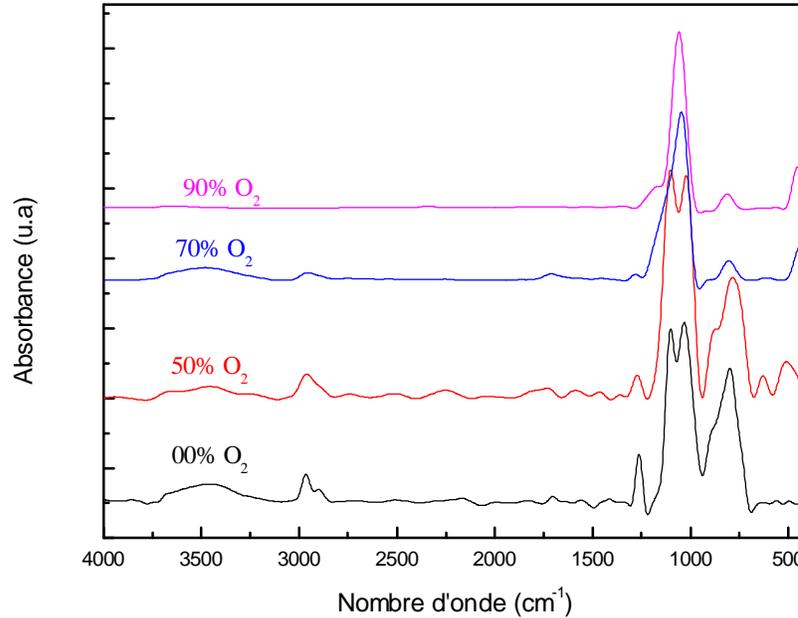
On observe à  $2159\text{ cm}^{-1}$  la présence d'un pic attribué à la vibration de la liaison SiH. Entre  $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  apparaît une large bande attribuée à la vibration de la liaison SiOH alors qu'à  $1700\text{ cm}^{-1}$ , on remarque la présence d'un pic attribué à la vibration de la liaison C=O [24][31]. Signalons que la molécule de TMS ne contient pas d'oxygène dans son état pur ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ) ; la présence de l'oxygène dans le film élaboré peut être expliquée par la présence d'impureté d'Oxygène dans le réacteur ( $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  résiduel) ou par l'absorption de l'humidité ambiante lorsque le film est mis en contact direct avec l'air atmosphérique. Cette absorption pourrait être due à un film pas très dense, à cause d'une forte présence de groupements méthyles ( $\text{SiCH}_3$ ), ces groupements vont entraîner la formation de vide (ou de porosités) dans la structure des films [27].

### II.3 Effet de l'addition de l'oxygène aux vapeurs de TMS sur l'évolution des spectres infrarouge des films élaborés:

#### II. 3. 1 Films déposés à une puissance de 200 watts:

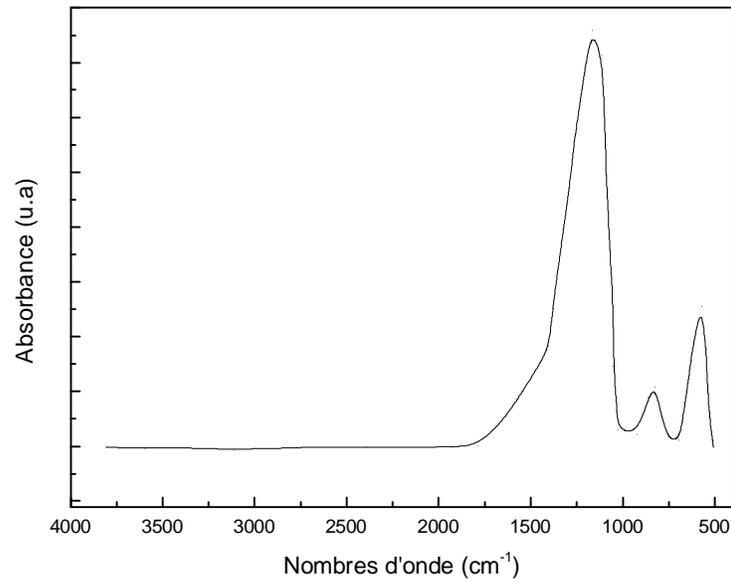
L'effet de l'addition de l'oxygène aux vapeurs de TMS sur la composition des films élaborés a été étudié par l'analyse FTIR. L'évolution de l'intensité des pics d'absorption en

fonction du taux d'oxygène est illustrée sur la figure II.6. Cette figure représente les spectres infrarouges des films élaborés à une puissance de décharge de 200 watts, une pression totale de 1 mTorr et un taux d'O<sub>2</sub> dans le mélange variant de 0 à 90 %.



**Figure II.6:** Evolution des spectres infrarouges de films déposés avec différents taux d'oxygène à une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.

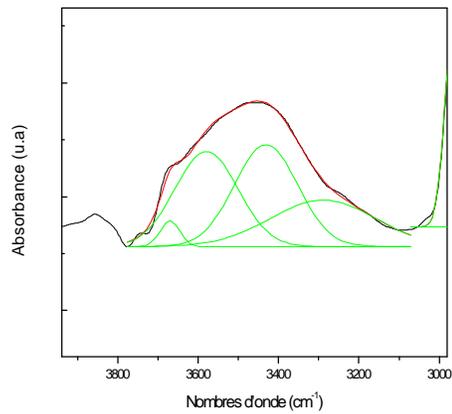
On distingue la formation de deux types de films lorsque le taux d'oxygène dans le mélange précurseur varie: pour les faibles taux d'oxygène, les films élaborés sont de nature organique constitués essentiellement de groupements méthyle, le pic situé à 1026 cm<sup>-1</sup> reste difficile à identifier à cause de la superposition des pics Si(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si et SiOSi. En augmentant le taux de l'oxygène dans le plasma à de fortes valeurs (> 70%), les films obtenus ont un caractère inorganique et un spectre infrarouge proche de celui de l'oxyde de silicium (figure II. 7). Le spectre FTIR d'un film élaboré à 90% O<sub>2</sub> montre la disparition de toutes les vibrations dues aux liaisons avec le carbone (groupements méthyles, Si-CH<sub>x</sub>...) et présentent uniquement trois pics situés aux alentours de 453, 812 et 1058 cm<sup>-1</sup>. Ces trois pics sont attribués aux différents modes de vibration de la liaison SiOSi [10][32][33].



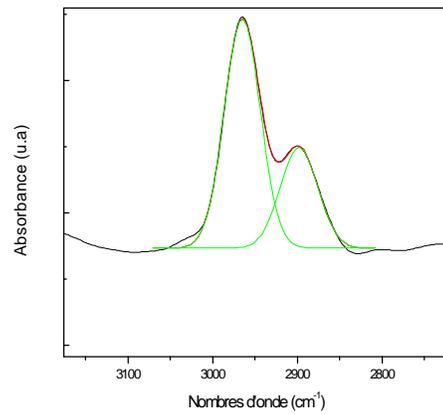
**Figure II. 7:** spectre FTIR de l'oxyde de silicium thermique [32].

Ce résultat est en bon accord avec les résultats XPS (X-ray Photo Spectroscopy) présentés par Yasushi et al. Des résultats similaires (formation de films organiques pour les faibles taux d'oxygène et de films inorganiques pour les forts taux d'oxygène) ont été trouvés dans d'autres travaux menés sur des films déposés dans des conditions identiques en utilisant un mélange d'oxygène avec des vapeurs d'héxaméthylsilazane (HMDSN) ou d'hexaméthylsiloxane[34][35].

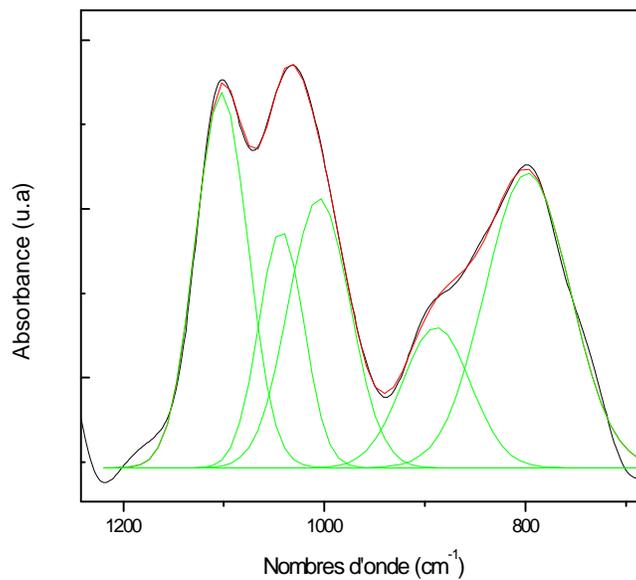
Sur les figures II. 8, 9 et 10 nous avons tracé un exemple de la déconvolution des spectres FTIR de films déposés. A partir de cette déconvolution nous allons par la suite étudier l'évolution de l'intensité des pics en fonction du taux d'oxygène. On remarque que les pics liés aux groupements carboniques présentent deux pics de vibration. Pour le pic  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  on trouve deux liaisons  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  et  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  situées à 800 et 840  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement [23]. Pour  $\text{CH}_x$  on trouve  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  à 2880 et 2960  $\text{cm}^{-1}$  [24], respectivement. Alors que, les pics liés à la vibration de la liaison Si-O dans le SiOSi et le SiOH présentent au moins trois pics de vibration pour le SiOSi et quatre pics de vibration pour le SiOH. Dans chaque bande d'absorption nous n'allons s'intéresser qu'à l'évolution du pic le plus intense (le pic central).



**Figure II. 8 :** déconvolution de la bande d'absorption du pic SiOH situé entre 3200 -3700  $\text{cm}^{-1}$ .



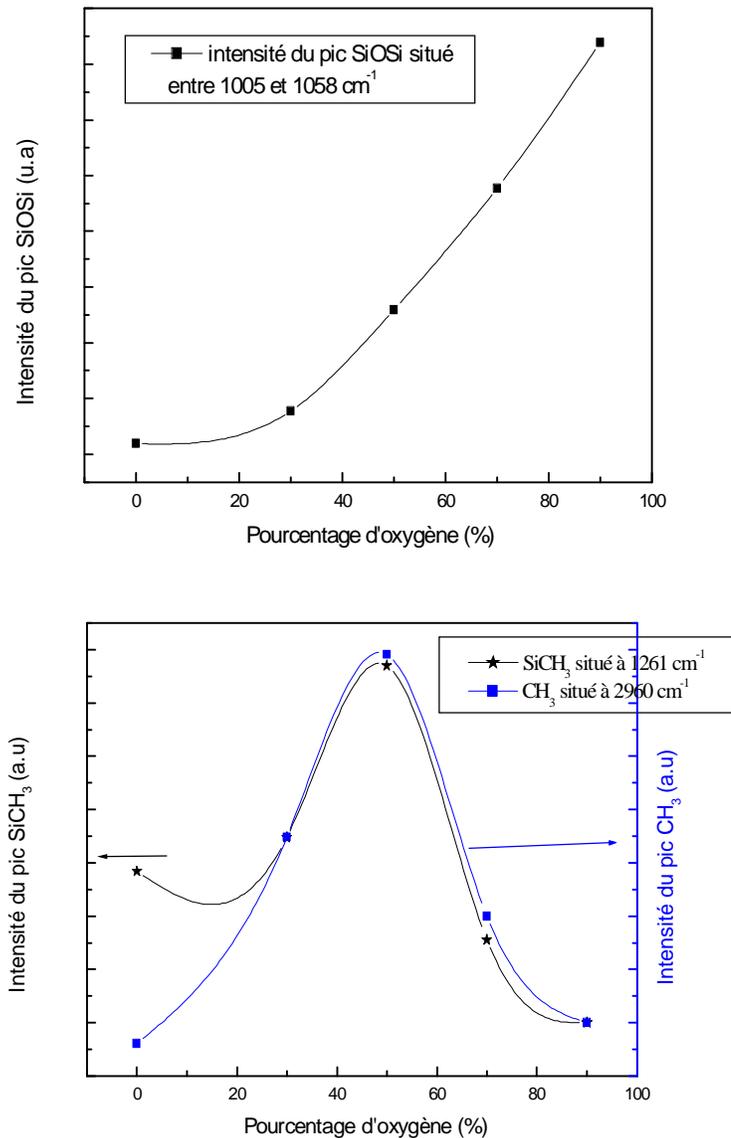
**Figure II. 9:** Déconvolution de la bande d'absorption du pic  $\text{CH}_x$  situé entre 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II. 10 :** Déconvolution de la bande d'absorption du pic  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  et  $\text{SiOSi}$  (et/ou  $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}$ ) situent entre 700-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

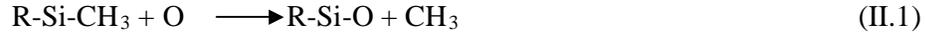
Sur la figure II. 11, nous avons représenté l'évolution de l'intensité de certains pics de vibration déduits de la déconvolution en fonction du taux d'oxygène dans le mélange précurseur. On remarque que l'addition de l'oxygène jusqu'à un taux de 50% induit une augmentation de toutes les bandes d'absorption liées aux liaisons  $\text{CH}_n$  ( $n=1-3$ ) (vers 2960  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{SiCH}_3$  (à 1261  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\text{CH}_3$  dans  $\text{SiCH}_3$  (à 800  $\text{cm}^{-1}$ ). Au delà de 50% d'oxygène, les éléments carboniques dans les films diminuent rapidement puis disparaissent complètement pour un taux d'oxygène de

90%. L'évolution de l'intensité du pic situé entre 1012 et 1058  $\text{cm}^{-1}$  (dû aux vibrations des liaisons  $\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Si}$  et/ou  $\text{SiOSi}$ ) et qui montre une augmentation avec le taux d'oxygène dans le mélange, peut s'expliquer par la réaction de l'oxygène avec les groupements méthyles amenant à la formation de groupements volatils ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) [9][22] et de la liaison  $\text{SiO}$  [36] dans les films. Yasushi et al [37] ont montré que lorsqu'on augmente le taux d'oxygène dans un plasma, le nombre des espèces  $\text{O}^+$  n'apparaît que lorsque le taux d'oxygène devient supérieur à 40% et augmente au fur et à mesure que ce taux croît dans le mélange.



**Figure II.11:** Evolution des intensités des pics en fonction du taux d'oxygène à une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.

Ces espèces cassent la liaison Si-CH<sub>3</sub> pour former des éléments de forme R-Si-O [36]. La réaction de ces espèces entre eux, donnent des éléments de forme R-Si-O-Si-O-R, comme le montrent les réactions suivantes [36][38]:



Le CH<sub>3</sub> peut aussi se transformer en CH<sub>4</sub> par la réaction suivante:



On peut aussi obtenir Si-O par la réaction entre les groupements méthyles et l'oxygène:

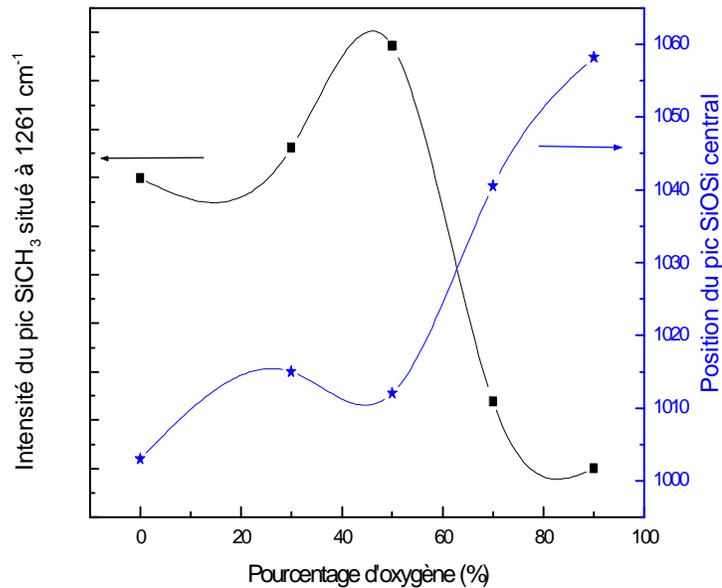


Le Si-H se transformé en Si-O à travers la réaction suivante:



### II. 3. 2 Evolution du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène :

La figure II. 12 présente l'évolution de la position du pic SiOSi en fonction du pourcentage d'oxygène.



**Figure II. 12:** Evolution de la position du pic SiOSi et le rapport de l'intensité du pic SiCH<sub>3</sub> sur l'intensité du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène dans le précurseur à une puissance de décharge de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

L'oxyde de silicium est constitué essentiellement de la liaison Si-O, le mouvement d'élongation asymétrique de cette liaison est lié à son environnement, c-à-d à la composition de film. Donc, l'étude de l'évolution de cette liaison permet d'avoir plus d'information sur la structure des films élaborés et d'apprécier la nature de ces films. On remarque que la position du pic SiOSi se décale vers les basses fréquences pour les faibles taux d'oxygène (< 50%), puis vers les hautes fréquences pour des proportions d'oxygène supérieures à 50%.

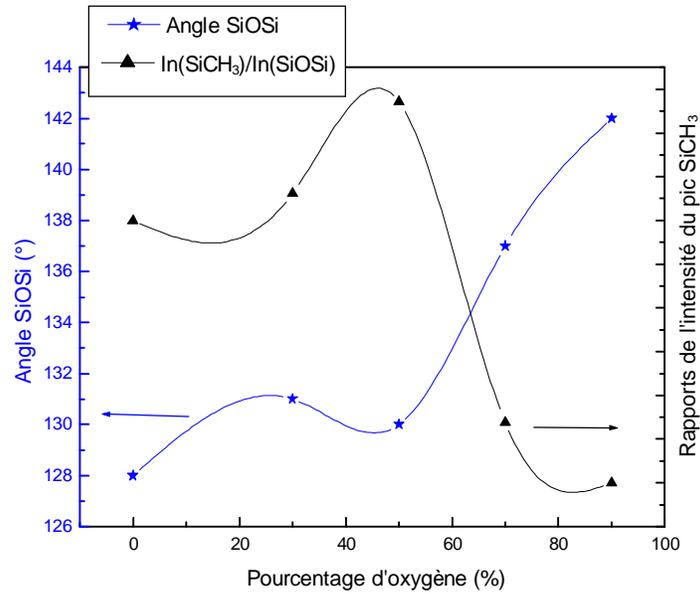
De  $1005 \text{ cm}^{-1}$  pour un film déposé à partir de vapeurs de TMS pur, le pic SiOSi se décale à  $1012 \text{ cm}^{-1}$  pour un mélange de 50%TMS/50%O<sub>2</sub> pour atteindre  $1058 \text{ cm}^{-1}$  pour un taux d'oxygène de 90%. L'évolution de la présence des éléments carboniques dans le film peut être responsable de ce décalage du pic SiOSi. Sur la même figure (figure II. 12) nous avons représenté le rapport entre l'intensité des groupements carboniques situé à  $1261 \text{ cm}^{-1}$  sur celle de l'intensité du pic SiOSi. On remarque que la position du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène est en bon accord avec l'évolution des groupements carboniques. En effet, le film contenant le plus de groupements carbonés est celui qui a la plus faible valeur de nombre d'onde du pic SiOSi, alors que, celui ne contenant pas de groupements organiques mais plutôt des liaisons SiOSi est situé à environ  $1058 \text{ cm}^{-1}$  proche de celle de film de SiO<sub>2</sub> stœchiométrique. Pour trouver une explication convenable nous avons tracé sur la figure II.13 l'évolution de l'angle SiOSi et le rapport entre l'intensité des groupements carboniques situés à  $1261 \text{ cm}^{-1}$  sur l'intensité du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène. L'angle SiOSi a été calculé grâce à la relation:

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\theta/2)$$

avec :  $\sigma$  mode transverse à  $1090 \text{ cm}^{-1}$  [39][40]

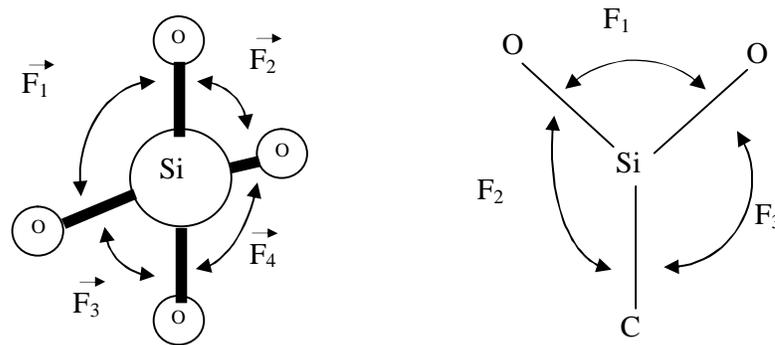
$\sigma_0$  une valeur expérimentale, estimée par différents auteurs entre  $1117$  et  $1134 \text{ cm}^{-1}$  [41][42][7], Dans notre cas, nous l'avons considéré égale à  $1117 \text{ cm}^{-1}$ .

D'après Lucovsky [43], dans une structure SiO<sub>4</sub>, les forces de répulsion qui existent entre les branches SiO sont égales ( $F_1 = F_2 = F_3 = F_4$ ). Si on remplace un atome d'oxygène par un élément carbone, la distribution des forces va être modifiée ou perturbée. L'électron de la liaison Si-C sera plus proche de l'atome de silicium, du fait que l'électronégativité du carbone (3,79) est plus faible que celle de l'oxygène (5,22).



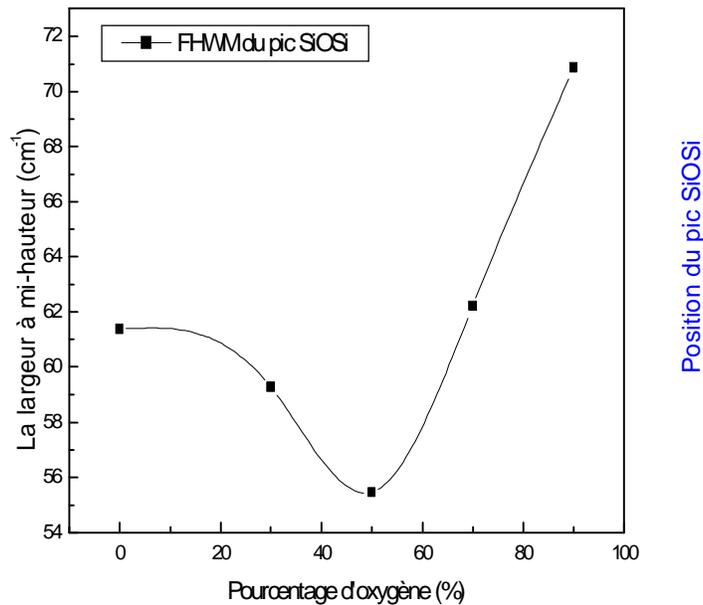
**Figure II. 13:** Evolution de l'angle du pic SiOSi et du rapport de l'intensité du pic SiCH<sub>3</sub> sur l'intensité du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène dans le précurseur à une puissance de décharge de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

La présence de l'électron supplémentaire augmente les forces de répulsion  $F_2$  et  $F_3$ , ce qui donne  $F_2=F_3>F_1$  [44]. Ce déséquilibre provoque la diminution de l'angle SiOSi (figure II. 14).



**Figure II. 14 :** L'influence de carbone sur l'angle SiOSi.

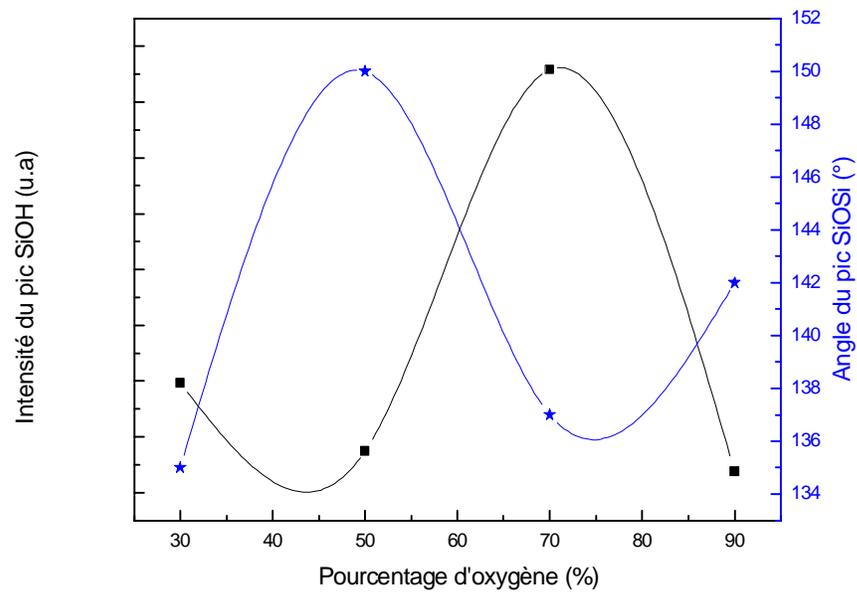
La formation de liaisons Si-Si qui remplaceraient des liaisons SiOSi peut également être à l'origine du décalage du pic SiOSi vers les basses fréquences [45].



**Figure II. 15:** Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène dans le précurseur pour des films déposés à une puissance de décharge de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

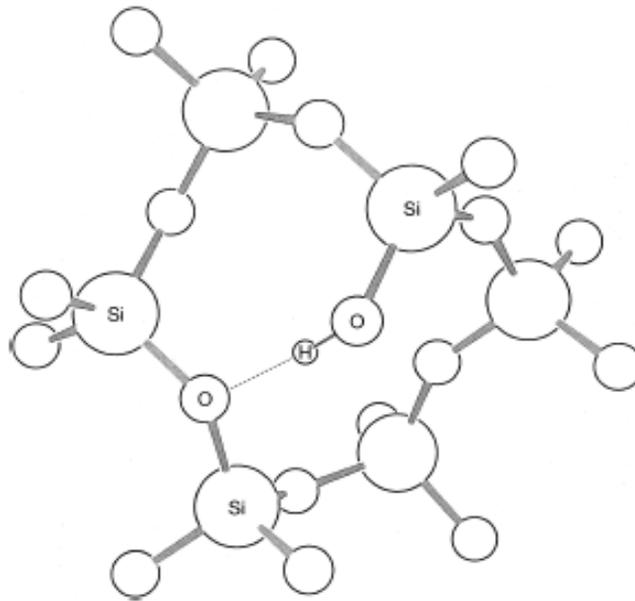
La largeur à mi-hauteur du pic SiOSi décroît pour les faibles taux d'oxygène (< 50%) puis croît avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène (figure II. 15). Elle passe de  $61 \text{ cm}^{-1}$  pour un plasma de TMS pur à  $71 \text{ cm}^{-1}$  pour un plasma de 90 %  $\text{O}_2$ . Cette valeur est égale à celle trouvée pour l'oxyde de silicium thermique ( $70 \text{ cm}^{-1}$ ) [46] ( $77 \text{ cm}^{-1}$ ) [47], ce qui montre que pour les forts taux d'oxygène dans le mélange précurseur, les films déposés sont de type  $\text{SiO}_x$ .

Nous avons représenté sur la figure II.16 l'évolution de l'angle du pic SiOSi et celle de l'intensité du pic de la vibration de la liaison SiOH, en fonction du taux d'oxygène dans le mélange précurseur. Bien que l'évolution de ces courbes ne montre pas une corrélation évidente dans notre cas, néanmoins une étude menée par Plotnichenkov [48] sur la modélisation moléculaire de l'interaction des groupements OH dans le matériau a montré la formation d'une faible liaison hydrogène dans les cycles contenant 5, 6, 7, et 8 liaisons de Si-O dans un réseau de silice et ce par l'interaction d'un groupe OH avec un oxygène appartenant au réseau SiOSi pour deux distances ( $r_{\text{O-O}} = 0.35 \text{ nm}$  et  $r_{\text{O-O}} = 0.27 \text{ nm}$ ) entre l'oxygène de la liaison SiOSi et l'oxygène appartenant à la liaison SiOH.



**Figure II.16:** Evolution de l'intensité du pic de la vibration SiOH et de l'angle de la liaison SiOSi en fonction de taux d'oxygène dans le précurseur à une puissance de décharge de 300watts et une pression de 1 mTorr.

La diminution de l'angle SiOSi, induit une diminution de la distance entre deux atomes d'oxygène, l'un appartenant à la liaison SiOSi et l'autre appartenant à la liaison SiOH, ce qui augmente la probabilité pour qu'un atome d'hydrogène (lié à la liaison SiOH) forme une liaison avec le réseau SiOSi (Figure II.17).

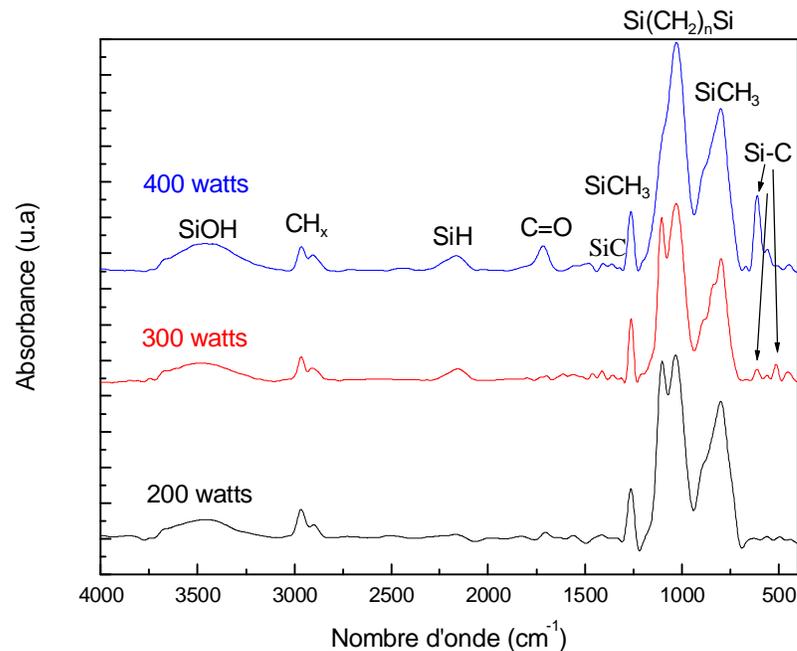


**Figure II.17:** Formation de la liaison OH dans le réseau SiOSi et SiOH [48].

## II. 4 Effet de la puissance de décharge sur l'évolution des spectres infrarouges:

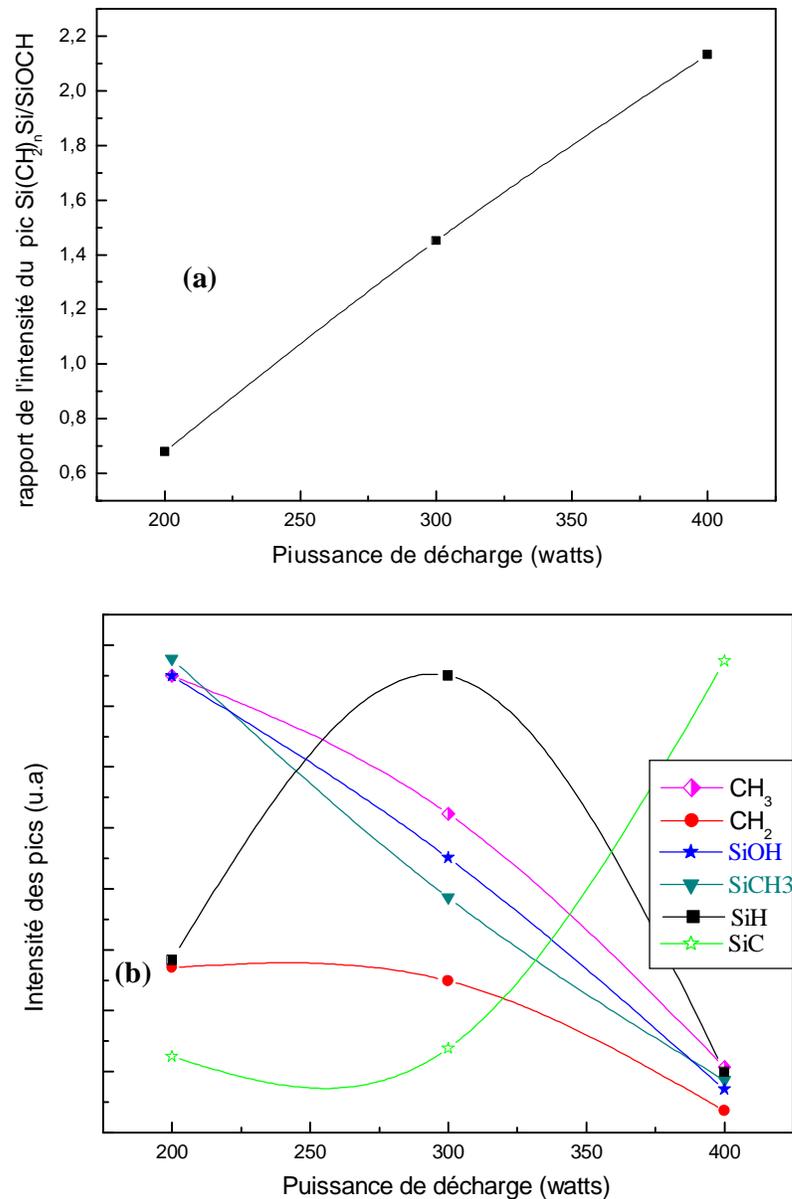
### II. 4. 1 Films déposés dans un plasma de TMS pur:

Sur la figure II.18 nous avons représenté l'évolution des spectres FTIR de films élaborés dans un plasma créé dans des vapeurs composées de 100% TMS en fonction de la puissance de décharge dans la plage 200- 400 watts.



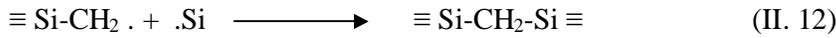
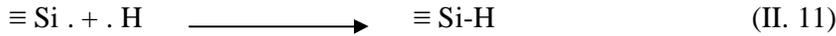
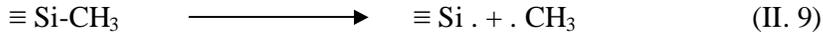
**Figure II.18:** Evolution des spectres infrarouges en fonction de la puissance pour des films déposés à 1 mTorr à partir de vapeurs composés de 100 % TMS.

Les principaux pics apparaissant sur ces spectres ont été déjà assignés précédemment. Signalons que lorsqu'on augmente la puissance jusqu'à 400 watts l'intensité des pics situés à 551 et 620  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux liaisons Si-Si et SiC [30] augmente. Nous avons tracé sur la figure II.19a et b la variation de l'intensité de certains pics en fonction de la puissance de décharge. On remarque que lorsque la puissance de décharge augmente les intensités des pics situés à 1261  $\text{cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>3</sub>), 2960  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>3</sub>), 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  (Si-OH) diminuent, alors que celles des pics situés à 2150  $\text{cm}^{-1}$  (Si-H) et 1012-1042  $\text{cm}^{-1}$  (Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si) augmentent. Ce comportement peut être dû à l'augmentation du degré de dissociation du monomère. En effet, en augmentant la puissance de décharge plasma, la fragmentation du monomère augmente et la concentration des espèces lourdes telles que (CH<sub>3</sub>SiH<sub>x</sub>)(CH<sub>3</sub>), SiH<sub>x</sub>... diminuent, alors que celle des espèces légères telles que (CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, H,.....) augmentent dans la phase plasma.



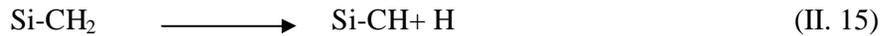
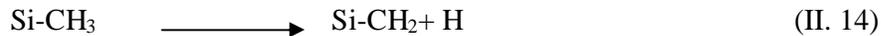
**Figure II.19:** Evolution des intensités des pics en fonction de la puissance de décharge d'un plasma créé dans des vapeurs de TMS pur.

Ces dernières peuvent se recombiner avec le Si déjà adsorbé sur le substrat, induisant la formation de groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  [49] et SiH. Cette hypothèse est supportée par les travaux de Raynaud et al qui avaient montré que le plasma de TMS pur ne contient pas de groupements SiH [50] et ceux de Jauberteau et al [51] qui avaient trouvé que l'augmentation de la puissance de décharge fait croître la concentration des espèces H dans le plasma. La formation des groupements SiH et  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$  peut être expliquée par les réactions suivantes [52]:

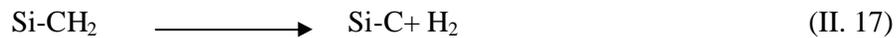


La diminution des espèces OH peut être due à la densification du film lorsque la puissance de décharge augmente suite à la diminution des groupements méthyles dans le film et à l'augmentation des éléments SiH. La diminution des groupements méthyles et l'augmentation des espèces S-i(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si dans le film augmentent son degré de réticulation (crosslink) et ainsi une densification plus importante [48]. En augmentant la puissance jusqu'à 400 watts, on remarque que l'intensité du pic SiH diminue alors que celle du pic de Si-C augmente. La variation de l'intensités de ces deux pics peut être liée à une désorption de l'hydrogène comme l'explique les deux équations suivantes:

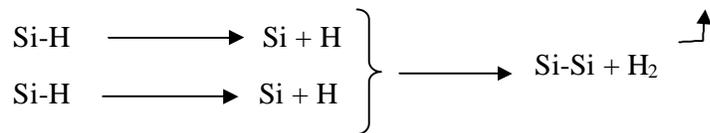
Pour la liaison Si-C:



Ou:

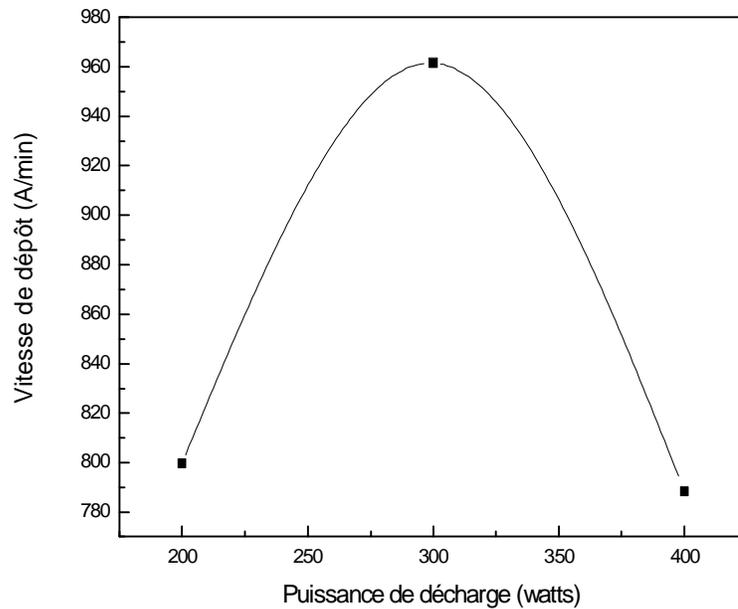


Pour la liaison Si-H:



Cette désorption de l'hydrogène peut être expliquée par l'effet du bombardement du substrat plus important à 400 watts, induisant un échauffement de ce dernier.

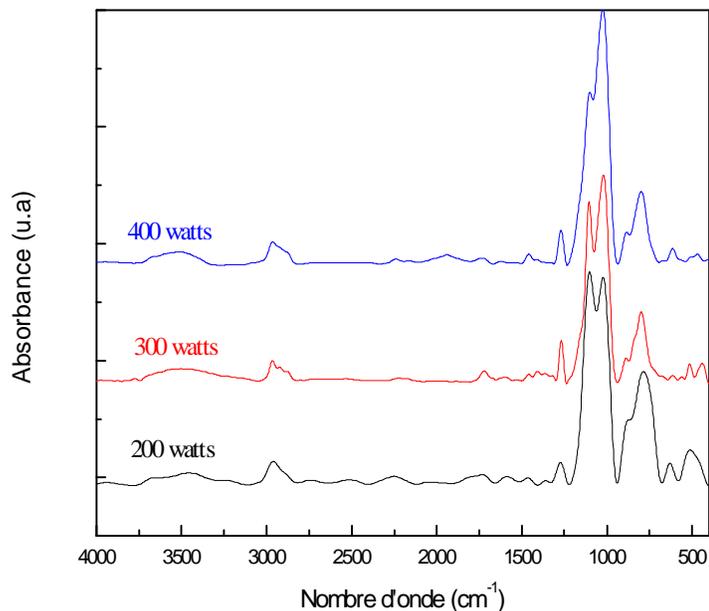
La variation de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de décharge (fig II. 20) conforte cette assertion. En effet, on remarque que la vitesse de dépôt augmente lorsque la puissance de décharge varie de 200 à 300 watts, révélant ainsi la création de plus d'espèces "déposables" à cause d'une fragmentation plus prononcée du précurseur. Lorsqu'on augmente la puissance de décharge jusqu'à 400 watts, la vitesse de dépôt diminue probablement à cause de l'augmentation de la température du substrat et d'un effet de pulvérisation du film en formation, plus prononcé aux hautes valeurs de puissances de décharge.



**Figure II. 20 :** Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de décharge dans un plasma de TMS pur.

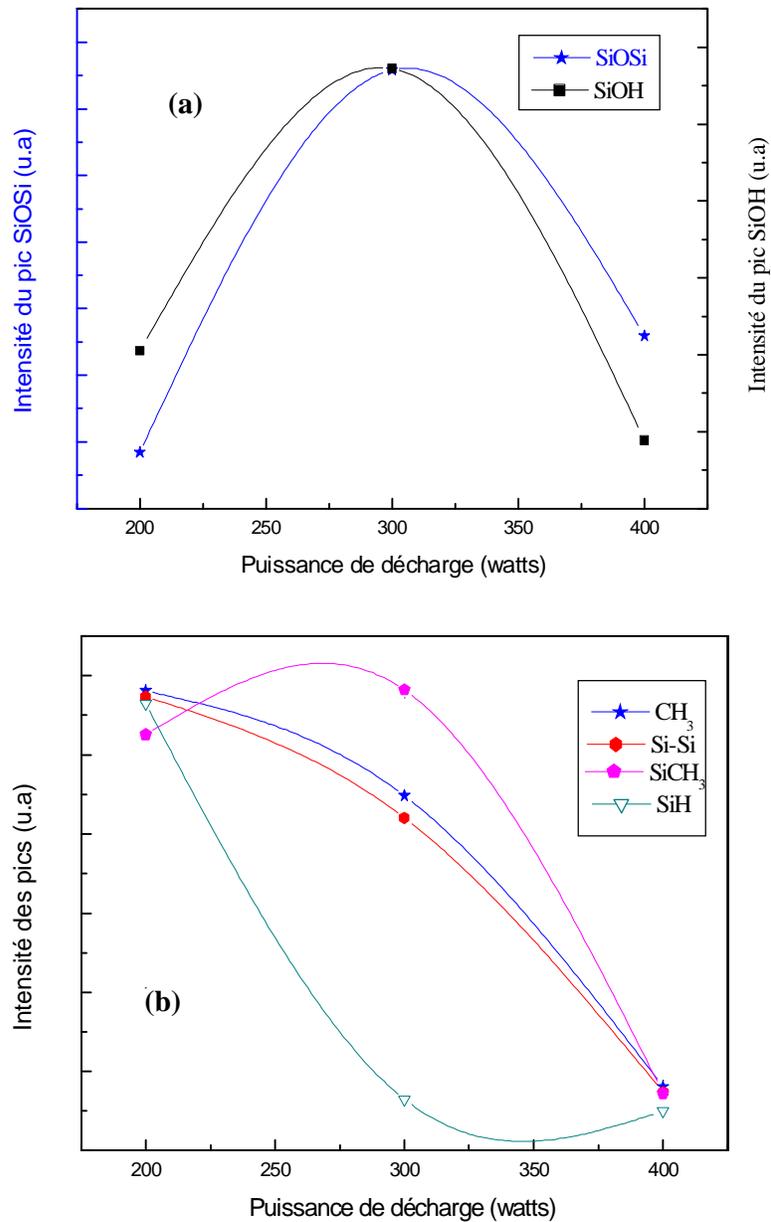
#### II. 4. 2 Films déposés à partir d'un mélange contenant un faible taux d'oxygène dans le mélange:

Sur la figure II. 21 nous avons représenté l'évolution des spectres infrarouges en fonction de la puissance transmise à un plasma créé dans un mélange de 50% TMS/ 50% O<sub>2</sub>.



**Figure II. 21:** Spectres FTIR de films déposés à partir d'un mélange de 50 % TMS/50% O<sub>2</sub> avec une pression totale de 1 mTorr et pour différentes valeurs de la puissances de décharge.

On remarque une diminution de l'intensité du pic relatif à la vibration de la liaison SiH lorsque la puissance de décharge augmente. Cette variation peut être due comme nous l'avons proposé précédemment à une désorption de l'hydrogène suite à une température plus élevée sous l'effet du bombardement par les espèces incidentes plus énergétiques lorsque la puissance de décharge augmente et/ou à des réaction avec l'oxygène pour donner des groupements Si-O et/ou Si-OH [53][21][38].

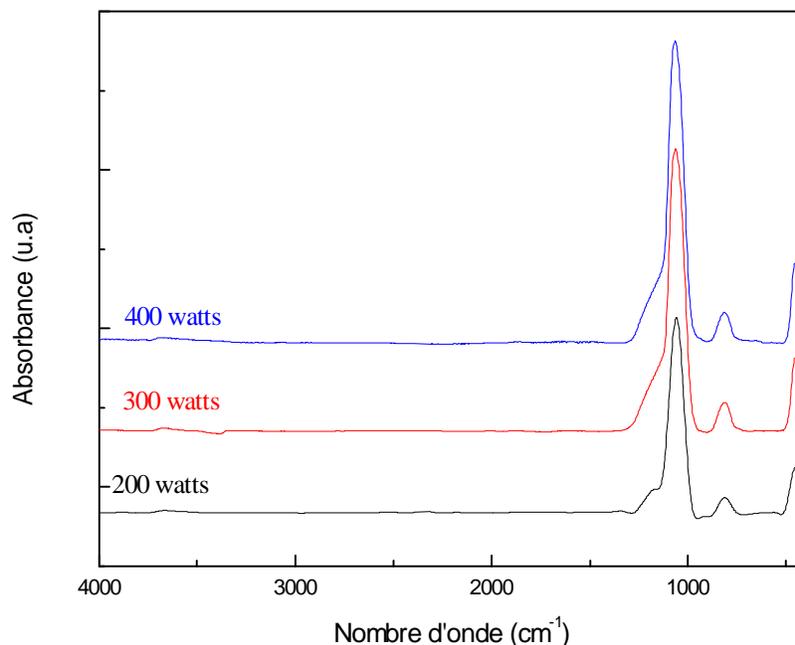


**Figure II. 22:** Evolution des intensités des pics en fonction de la puissance de décharge plasma créé dans 50% O<sub>2</sub>/50% TMS.

Sur la figure II.22a et b nous avons représenté l'évolution de l'intensité de quelques pics de vibration détectés dans ces films en fonction de la puissance de décharge plasma. Nous remarquons que l'intensité de la liaison Si-O (dans SiOSi et SiOH) (figure II. 22a) augmente lorsque la puissance de décharge augmente jusqu'à 300 watts, alors que celles des groupements méthyles diminuent (figure II. 22b). La diminution des groupements méthyles dans les films déposés et l'augmentation de l'intensité du pic SiOSi avec l'augmentation de la puissance confirme une oxydation plus avancée des films favorisée par une dissociation plus importante des molécules d'oxygène et du TMS pour les hautes puissances. Lorsque la puissance de décharge augmente à 400 watts, l'intensité des pics SiOSi et SiOH diminue, cette diminution est probablement due à une gravure de film par les atomes d'oxygène. On peut affirmer la gravure de film par la diminution de la vitesse de dépôt, qui chute de 498 Å/min pour le film déposé avec une puissance de 300 watts à 389 Å/min pour le film déposé avec une puissance de 400 watts.

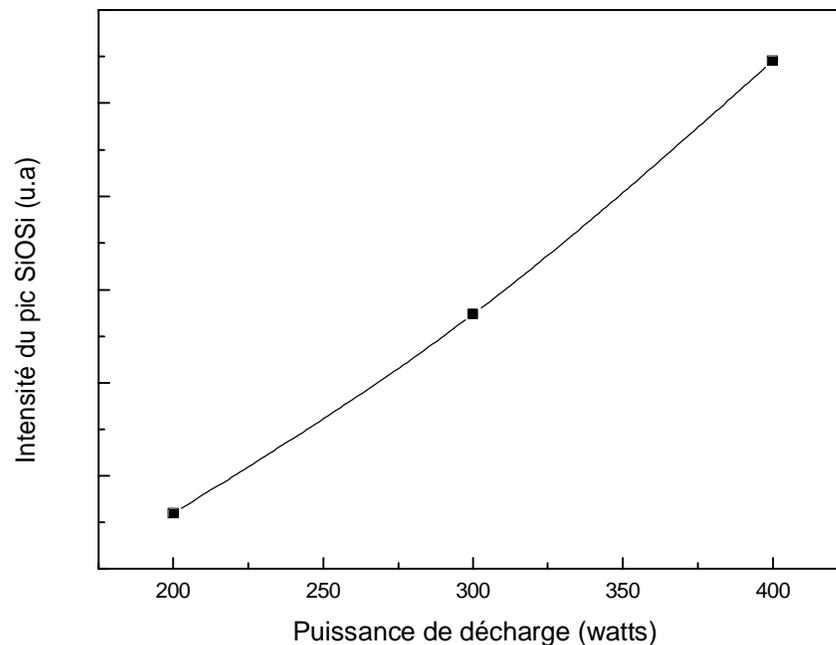
#### II. 4. 3 Films déposés à partir d'un mélange contenant un fort taux d'oxygène:

La figure II. 23 représente l'évolution en fonction de la puissance de décharge des spectres FTIR des films élaborés à partir d'un plasma créé dans un mélange de 90% O<sub>2</sub>/10% TMS.



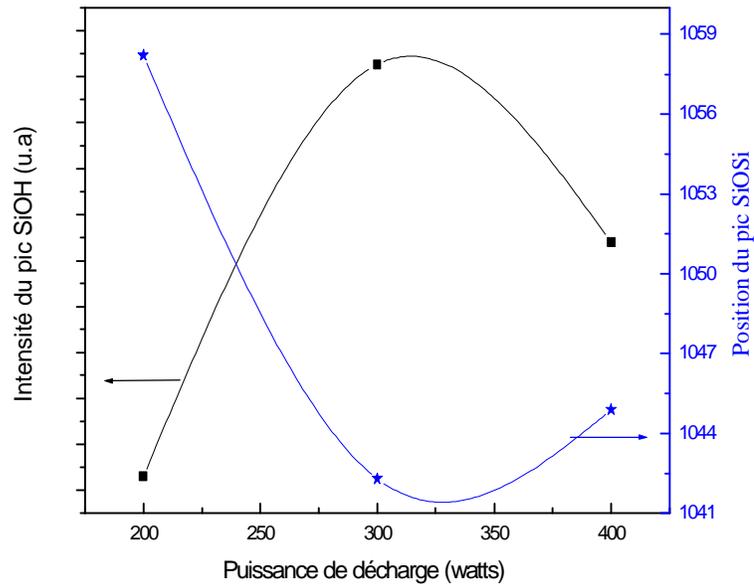
**Figure II. 23:** Spectres FTIR de films déposés à partir d'un plasma créé dans un mélange contenant 90% O<sub>2</sub> pour différentes puissances de décharge (pression totale de 1 mTorr ).

Pour un taux d'oxygène dans le mélange de 90% et quelque soit la puissance de décharge, les spectres obtenus sont similaires à celui de l'oxyde thermique avec ses trois principaux pics caractéristiques situés aux environs de 1060, 810 et 455  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité des ces pics augmente avec l'augmentation de la puissance de décharge (figure II.24), alors que celle du pic SiOH augmente dans un premier temps lorsque la puissance de décharge augmente de 200 à 300 watts, puis subit une diminution lorsque la puissance de décharge augmente à 400 watts (figure II. 25). Comme nous l'avons expliqué précédemment (dans le cas des films déposés avec 50%  $\text{O}_2$ ), l'augmentation de la puissance de décharge jusqu'à 400 watts induit une augmentation de la température du substrat et une pulvérisation du film en cours de formation suite à son bombardement violent par les espèces incidentes et provoque la désorption de l'hydrogène. La présence de ce phénomène de gravure est confirmée par la mesure de la cinétique de croissance des films qui passe de 78  $\text{Å}/\text{min}$  pour les films déposés à 300 watts à 43  $\text{Å}/\text{min}$  pour ceux déposés à 400 watts.



**Figure II. 24 :** Evolution de l'intensité du pic SiOSi en fonction de la puissance de décharge.

La figure II. 25 représente l'évolution de la position du pic SiOSi en fonction de la puissance de décharge. La position de ce pic se décale vers les basses fréquences lorsque la puissance de décharge augmente de 200 à 300 watts, puis elle se déplace vers les hauts nombres d'onde lorsque la puissance augmente jusqu'à 400 watts.



**Figure II. 25 :** Evolution de l'intensité du pic SiOH et de la position du pic SiOSi en fonction de la puissance de décharge.

Le décalage du pic SiOSi vers les faibles nombres d'onde et l'augmentation des groupements hydroxyles lorsque la puissance augmente peuvent être liés à la formation d'un film moins dense, suite à sa pulvérisation partielle par les espèces énergétiques accélérées par la forte puissance appliquée et la création de porosité. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de l'indice de réfraction qui passe de 1,47 à 1,58 lorsque la puissance de décharge varie de 200 à 400 watts. Notons que le film élaboré à 200 watts est celui qui présente la structure la plus proche de celle de l'oxyde thermique avec un indice de réfraction de 1,47 (l'indice de réfraction de  $\text{SiO}_2 = 1,46$ ) [33][47] et une largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic SiOSi à  $1054 \text{ cm}^{-1}$  de  $70 \text{ cm}^{-1}$  exactement égale à celle trouvée pour l'oxyde thermique [46].

### Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge, des films élaborés dans différentes conditions de dépôts.

Dans un premier lieu, nous avons étudié l'effet de l'ajout de l'oxygène sur la structure des films élaborés. Pour les faibles taux d'oxygène, les films élaborés sont de nature organique. L'incorporation des éléments carboniques dans les films se traduit par un décalage de la position du pic SiOSi vers les faibles nombres d'onde ( $1019 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour de forts taux d'oxygène les films élaborés présente une structure proche de celle de l'oxyde de silicium. La diminution de l'angle

de la liaison SiOSi influe sur la présence des éléments hydroxyles dans le film: lorsque l'angle SiOSi diminue, la probabilité pour qu'une liaison se forme entre l'hydrogène du "réseau" SiOH et l'oxygène du "réseau" SiOSi augmente. Les spectres infrarouges des films élaborés avec 90% O<sub>2</sub> dans le mélange précurseur présentent les trois pics de vibration de la liaison SiOSi caractéristiques de type SiO<sub>x</sub>. L'augmentation de la puissance de décharge produit une désorption de l'hydrogène dans les films déposés, cette désorption est probablement due à l'augmentation de la température du substrat, conséquence de son bombardement violent par des espèces plus énergétiques lorsque la puissance de décharge plasma augmente.

**Introduction:**

L'objectif principal de cette étude est le suivi de l'évolution des propriétés diélectriques en fonction des certains paramètres de dépôts (puissance de décharge, taux d'oxygène) de films élaborés à partir de vapeurs de TMS pures ou en mélange avec de l'oxygène. Nous essayerons de déterminer les paramètres amenant à l'élaboration de films ayant les meilleures propriétés diélectriques à travers la caractérisation de structures MIM.

L'étude des propriétés diélectriques et le comportement fréquentiel des films, permettra en premier lieu de mieux apprécier la qualité diélectrique des films pour chaque condition de dépôt et de faire une corrélation entre le comportement fréquentiel des films et les résultats FTIR présentés au chapitre II, afin de trouver les éléments responsables de la variation de la permittivité et des pertes diélectriques. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons présente les résultats des mesures du courant électrique des films élaborés, cette étude permettra de déterminer le phénomène de conduction responsable aux transports des charges électriques.

**III.1 Élaboration des structures:**

L'étude des propriétés diélectriques des couches élaborées a été faite à travers la caractérisation de structures MIM (figure III.1). Ces dernières ont été élaborées sur des lames de verre selon le processus suivant: deux bandes d'aluminium de 500 Å d'épaisseur ont été déposées par évaporation thermique sous vide. Ces deux bandes représentent les électrodes inférieures. On dépose sur ces bandes (dont une partie a été masquée dans le but de l'utiliser comme un contact électrique) le film à caractériser. Deux autres bandes en Al sont ensuite déposées sur le film, perpendiculairement aux premières. On obtient ainsi une couche prise en « sandwich » entre les deux bandes d'aluminium, formant par conséquent un condensateur (structure MIM).

Les mesures de la capacité de ce condensateur permettront de remonter aux valeurs de permittivité en utilisant l'équation:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (\text{III.1})$$

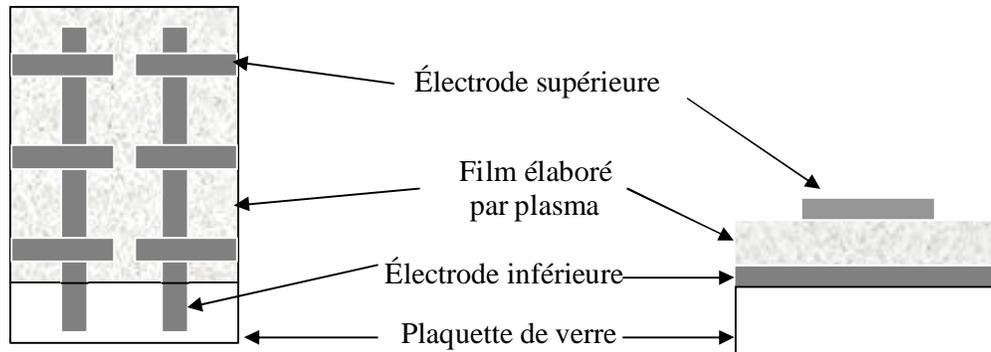
avec:  $\epsilon_0$  permittivité du vide (égale à  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m)

$\epsilon_r$ : Permittivité relative du film déposé.

S : surface des électrodes.

d : distance inter-électrode (épaisseur du film).

Les contacts sont réalisés à l'aide de fils conducteurs collés aux électrodes par une résine conductrice à base de paillettes d'argent.



**Figure III.1:** Structure Métal-Isolant-Métal (MIM).

### III. 2 Variation générale de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence:

Dans cette partie nous allons faire l'analyse de l'allure générale des courbes de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence, dans le but de donner une idée sur le comportement général des caractéristiques diélectriques.

Comme exemple d'illustration, nous avons choisi les résultats de la caractérisation d'un film élaboré à partir des vapeurs de TMS seules en utilisant une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.

#### III.2.1 Permittivité:

La permittivité totale traduit la capacité du diélectrique à emmagasiner de l'énergie, où d'accumuler des charges sur les armatures du condensateur. Lorsque l'espace inter-électrode est initialement vide, la capacité à vide  $C_0$  est donnée par :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{III.2})$$

Si on remplit l'espace inter-électrode par un matériau diélectrique, la capacité du condensateur devient:

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (\text{III.3})$$

avec :  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$

Le rapport entre la capacité à vide et la capacité remplie est égale à la permittivité relative:

$$\epsilon_r = C/C_0 \quad (\text{III.4})$$

La permittivité s'écrit également:

$$\epsilon = D/E \quad (\text{III.5})$$

où E: représente le champ électrique appliqué.

D : le déplacement électrique.

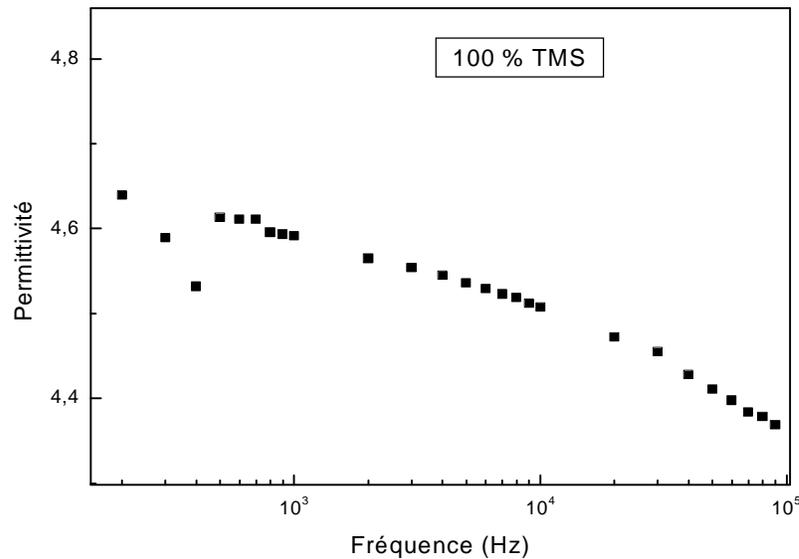
avec :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{III.6})$$

$$\Rightarrow \epsilon = \epsilon_0 \frac{\vec{E} + \vec{P}}{E} = \epsilon_0 + \frac{\vec{P}}{E} \quad (\text{III.7})$$

La valeur de la permittivité apparaît donc comme une fonction de la polarisation  $\vec{P}$  et l'augmentation des quantités polaires dans le matériau induit une augmentation de la valeur de la permittivité.

Sur la figure III.2 nous avons représenté la variation de la permittivité du film élaboré à partir d'un plasma de vapeur de TMS pur avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale dans l'enceinte de 1mTorr.



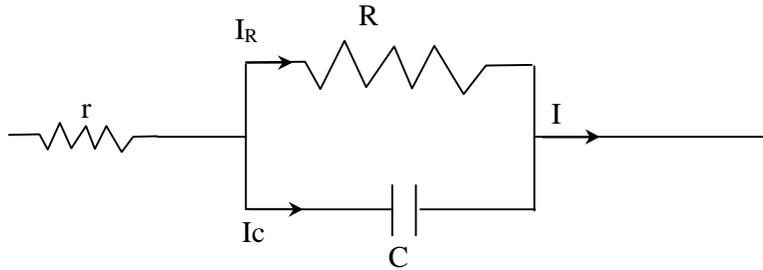
**Figure III.2:** Allure générale de la variation fréquentielle de la permittivité d'un film élaboré dans un plasma de vapeurs de TMS pur avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.

Dans ce film on remarque que la permittivité diminue en fonction de la fréquence. Elle chute de 4,7 pour une fréquence de 20 Hz à 4,3 pour une fréquence de 1 MHz. Cette diminution

est due à l'inertie d'une ou de plusieurs entités polarisables qui ont du mal à suivre les variations du signal électrique surtout pour les hautes fréquences.

### III.2.2 Pertes diélectriques:

Souvent on modélise un matériau diélectrique par un circuit électrique équivalent. Dans le cas le plus simple, ce circuit peut être constitué d'une résistance  $R$  en parallèle avec une capacité  $C$  les deux couplées avec une résistance  $r$  représentent les pertes ohmiques dues aux contacts électriques et aux fils de connexion. Le circuit électrique équivalent est représenté sur la figure suivante:



**Figure III.3:** Circuit parallèle équivalent si on prend en compte la résistance de contact.

On peut écrire l'impédance totale de la structure sous la forme suivante:

$$Z(w) = r + \frac{R}{1 + jRCw} = \frac{r(1 + (RCw)^2) + R - jR^2Cw}{1 + (RCw)^2} \quad (\text{III. 8})$$

$$Z(w) = \frac{r(1 + (RCw)^2) + R}{1 + (RCw)^2} - j \frac{R^2Cw}{1 + (RCw)^2} \quad (\text{III. 9})$$

L'admittance  $Y(\omega)$  s'écrit alors sous la forme:

$$Y(w) = \frac{1}{Z(w)} = \frac{(r+R) + r(RCw)^2 + jCw R^2}{(r+R)^2 + (rRCw)^2} \quad (\text{III.10})$$

$$\Rightarrow Y(\omega) = \frac{e'' + je'}{Cw} \quad (\text{III. 11})$$

$$\text{avec: } e'' = \frac{(r+R) + r(R^2Cw)}{(r+R)^2 + (rRCw)^2}, \quad e' = \frac{Cw R^2}{(rRCw)^2}$$

Sachant que  $r \ll R$ , la tangente de l'angle de perte s'écrit par conséquent:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{e''}{e'} = \frac{r+R}{R^2 C \omega} + r C \omega \approx \frac{1}{R C \omega} + r C \omega \quad (\text{III.12})$$

La conductance du matériau s'écrit:

$$G = G_0 + G(\omega) \quad (\text{III.13})$$

où  $G_0$  représente la composante continue de la conductance et  $G(\omega)$  est la composante alternative de la conductance aux moyennes fréquences. D'après Haluschka [54], ce facteur augmente avec la fréquence suivant la relation approximative:

$$G(\omega) = K \omega^s, \quad K \text{ est une constante}$$

D'après l'équation (III.12) et puisque  $r \ll R$  les pertes s'écrivent sous la forme:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{R C \omega} = \frac{G}{C \omega} \quad (\text{III.14})$$

L'expression des pertes devient ainsi:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G_0}{C \omega} + K \omega^{s-1} \quad (\text{III.15})$$

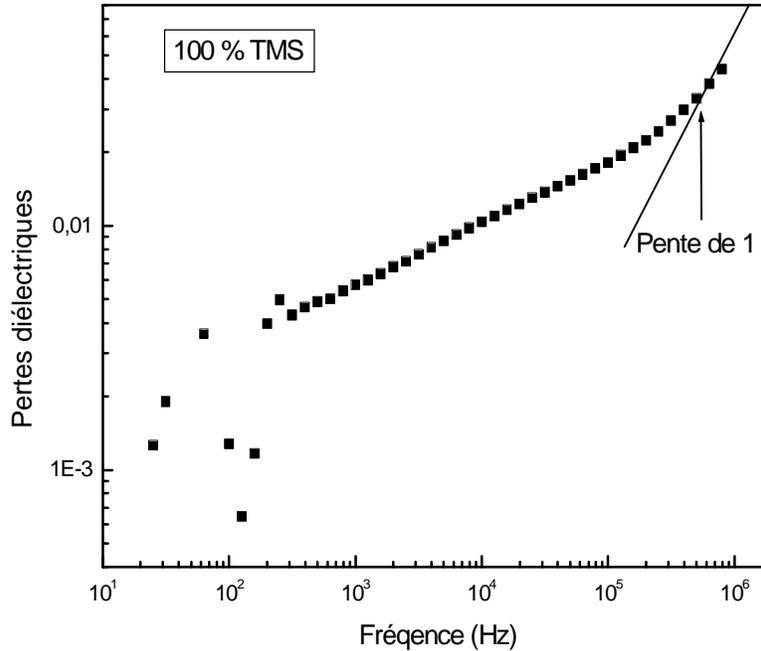
En remplaçant  $G(\omega)$  par son expression approximative qui tient compte de la résistance de contact, l'expression générale des pertes devient:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G_0}{C \omega} + K \omega^{s-1} + r C \omega \quad (\text{III.16})$$

Cette expression décrit l'allure générale des pertes diélectriques en fonction de la fréquence:

- pour les basses fréquences, c'est la partie conductance en continue qui domine et qui provoque dans certains cas une remontée des pertes (décroissance des pertes diélectriques avec une pente égale à 1 dans ce domaine fréquentiel).
- aux moyennes fréquences, la constante  $K$  est prépondérante, il n'y a pas de grandes variations des pertes diélectriques dans cette gamme de fréquence.
- aux hautes fréquences, le facteur « $rC\omega$ » domine et la remontée des pertes avec la fréquence devient presque linéaire.

La variation des pertes diélectriques d'un film déposé à partir d'un plasma de vapeurs de TMS pur avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr est représentée sur la figure III.4. On peut diviser l'allure de la variation des pertes diélectriques en trois domaines, selon la valeur de la fréquence d'excitation:



**Figure III.4:** Allure générale de la variation fréquentielle des pertes diélectriques d'un film élaboré à partir d'un un plasma de TMS pure avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.

**a. Basses fréquences (20-100 Hz) :**

Dans cet intervalle de variation (20-100 Hz), les pertes diélectriques présentent des variations aléatoires et des fluctuations très difficiles à interpréter à cause probablement des interférences du signal délivré par le pont avec celui du réseau électrique à 50 Hz.

**b. Moyennes fréquences (100Hz-100kHz) :**

Dans cette gamme de fréquences (100 Hz-100 kHz), les pertes diélectriques augmentent légèrement avec l'augmentation de la fréquence. Leur valeur varie de  $4 \cdot 10^{-3}$  pour une fréquence de 200 Hz à  $1,8 \cdot 10^{-2}$  pour une fréquence de 100 kHz.

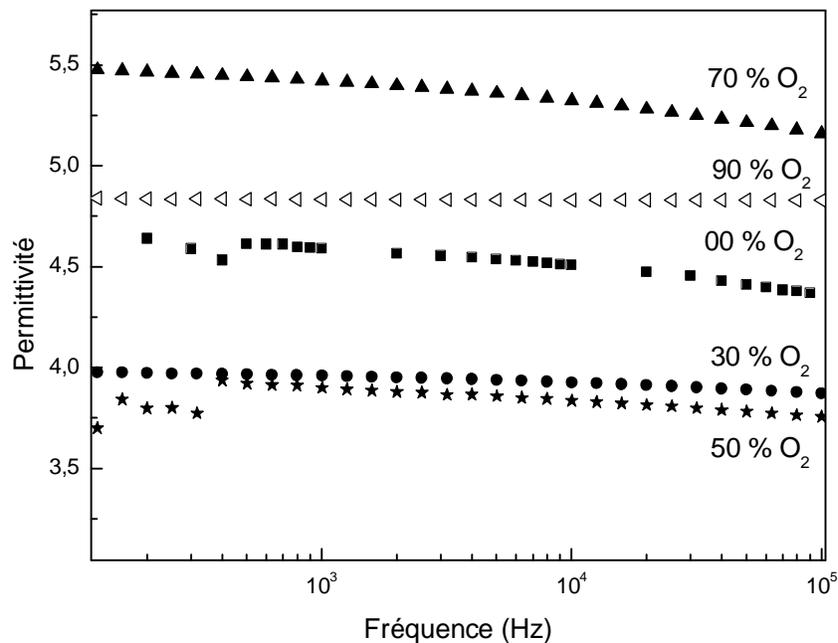
**c. Hautes fréquences (100 kHz-1 MHz) :**

Pour les hautes fréquences, les pertes diélectriques augmentent rapidement avec la fréquence, pour suivre une variation quasi linéaire (de pente proche de 1) dû à l'effet de la résistance du contact de l'électrode représenté par le terme  $rC\omega$  de la relation III.15. Ce terme devient prédominant pour les hautes fréquences, c-à-d pour  $\omega$  grand. Les pertes diélectriques augmentent d'une valeur de  $1,8 \cdot 10^{-2}$  à 100 kHz à  $4,4 \cdot 10^{-2}$  à 1MHz.

### III. 3 Effet de l'addition de l'oxygène sur les caractéristiques diélectriques des films élaborés:

#### III. 3. 1 Permittivité:

La variation fréquentielle de la permittivité en fonction du taux d'oxygène dans le mélange précurseur est représentée sur la figure III.5. Comme il a été montré précédemment grâce à l'analyse FTIR, l'ajout de l'oxygène induit une modification de la structure des films (voir figure), ceci se traduit également par une variation de la valeur de la permittivité. On distingue deux domaines de variation de la permittivité, pour les faibles taux d'oxygène la permittivité diminue de 4,6 (à 1 kHz) pour un film déposé dans un plasma de TMS pur à 3,9 (à 1 kHz) pour un film déposé dans un plasma créé dans 70% TMS/30% O<sub>2</sub> et reste presque constante jusqu'à un taux d'oxygène de 50%.

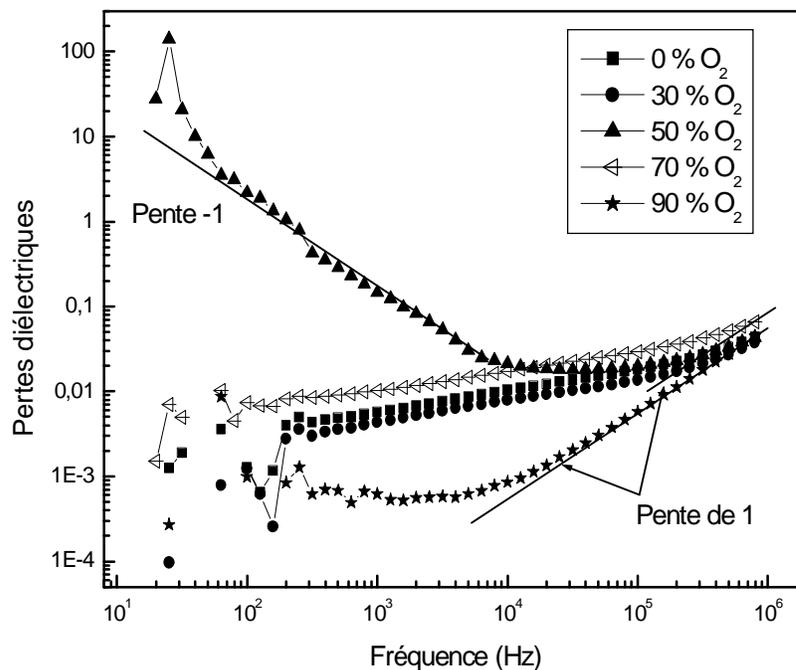


**Figure III.5:** Variation fréquentielle de la permittivité de films élaborés avec une pression totale de 1 mTorr et une puissance de décharge de 200 watts pour différents taux d'oxygène dans le mélange TMS/O<sub>2</sub>.

Pour les forts taux d'oxygène (au-delà de 50%) la valeur de la permittivité augmente, la valeur maximale de la permittivité (5,3 à 1 kHz) est obtenue pour un film élaboré dans un plasma créé dans 30% TMS/70% O<sub>2</sub>. Puis elle diminue encore une autre fois pour se stabilise à environ 4,8 (à 1 kHz) pour un film élaboré avec 90% d'oxygène.

### III. 3. 2 Pertes diélectriques:

Sur la figure III.6 nous avons représenté la variation des pertes diélectriques pour différents pourcentages d'oxygène. On remarque que jusqu'à 70% O<sub>2</sub>, la variation fréquentielle des pertes diélectriques suit la même allure décrite précédemment. Cependant, pour une condition d'élaboration de 50% O<sub>2</sub>, l'allure des pertes diélectriques présente une décroissance avec une pente quasi-linéaire dans le domaine fréquentiel 20-10<sup>4</sup> Hz. Cette variation des pertes aux basses fréquences pourrait être attribuée à une contribution de la composante continue du courant qui traverse la structure [55] ce comportement est en bon accord avec l'expression de la relation III. 16. La présence d'un pic de relaxation aux basses fréquences qui se décalerait vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température pourrait également être à l'origine de cette évolution des pertes diélectriques enregistrée aux basses fréquences dans les films déposés à 200 watts en utilisant un mélange 50% O<sub>2</sub>/50% TMS [56].



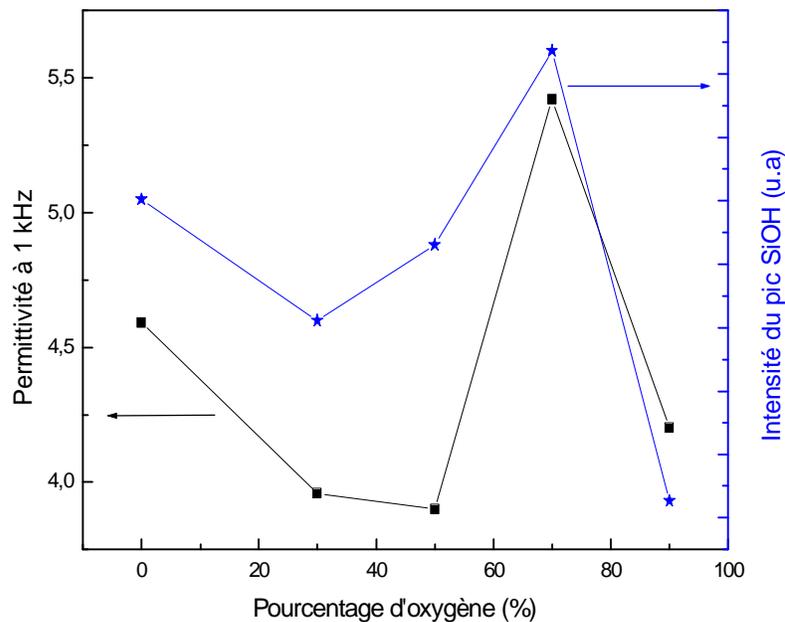
**Figure III. 6:** Variation fréquentielle des pertes diélectriques en fonction du taux d'oxygène additif (films élaborés avec une pression totale de 1 mTorr et une puissance de décharge de 200watts).

La variation des pertes diélectriques en fonction du taux d'oxygène additif présente deux zones: une augmentation lorsque le taux d'oxygène dans le mélange plasma varie de 0 à 50 %, puis une forte diminution dans le domaine 70 à 90 % O<sub>2</sub>. La valeur minimale des pertes diélectriques est obtenue pour un film déposé avec 90% O<sub>2</sub>. Dans un film déposé avec des

vapeurs de TMS pur, la valeur des pertes diélectriques à 1 kHz est égale à  $1.10^{-2}$ , elle croît jusqu'à  $2.10^{-2}$  pour un film élaboré avec 50% O<sub>2</sub>, puis elle diminue à  $8,58.10^{-4}$  pour un film déposé avec 90% O<sub>2</sub>.

### III. 3. 3 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur de la permittivité:

La figure III.7 représente l'évolution en fonction du taux d'oxygène de la permittivité à 1 kHz et de l'intensité du pic SiOH situé autour de  $3460\text{ cm}^{-1}$ . Une similitude entre la variation de la permittivité et des groupements hydroxyles est observée. La valeur de la permittivité diminue de 4,6 pour un film déposé à partir d'un plasma de TMS pur à une valeur d'environ 3,9 et reste presque constante pour des taux d'oxygène inférieurs à 50%. Elle augmente ensuite à une valeur de 5,3 pour un taux d'oxygène de 70% dans le mélange puis elle chute à la valeur 4,8 pour les films déposés avec 90% d'oxygène.

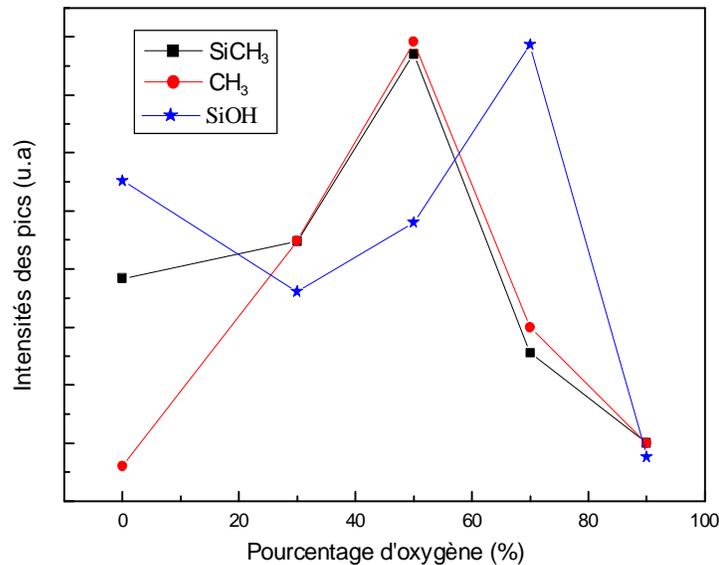


**Figure III.7:** Evolution de la valeur de la permittivité et de l'intensité du pic SiOH en fonction de pourcentage de l'oxygène pour une puissance de décharge de 200 watts.

Cette variation de la permittivité est liée à la variation des éléments hydroxyles incorporés dans les films. Cependant, entre 30 et 50% d'oxygène la valeur de la permittivité reste presque constante même lorsque l'intensité du pic SiOH augmente. Il apparaît par conséquent que la valeur de la permittivité ne dépend pas uniquement de la variation des groupements

hydroxyles. La figure III. 8 représente la variation des intensités des groupements carboniques et hydroxyles en fonction du taux d'oxygène dans le mélange.

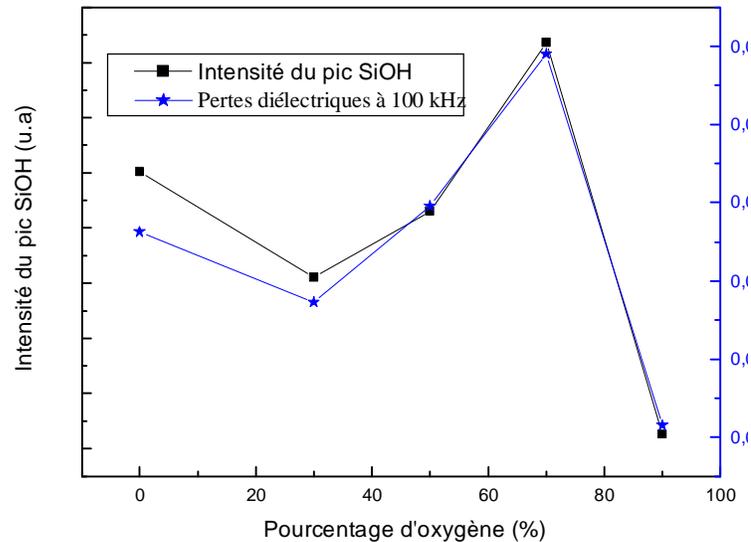
Les résultats reportés sur cette figure et ceux reportés sur la figure III. 7 suggèrent que pour un taux d'oxygène inférieur ou égale à 50% c'est l'effet des groupements carboniques qui domine amenant à une diminution de la valeur de la permittivité (même si les groupements hydroxyles augmentent légèrement). Zenasni et al avaient trouvé le même comportement de la permittivité de films déposés par plasma RCER à partir de mélange HMDSO/O<sub>2</sub> [57].



**Figure III. 8:** Variation des intensités des éléments carboniques et hydroxyles en fonction du taux d'oxygène.

### III. 3. 5 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur des pertes diélectriques:

Sur la figure III.9 nous avons représenté la variation des pertes diélectriques à 100 kHz et l'intensité du pic SiOH en fonction du pourcentage d'oxygène dans le précurseur de synthèse pour des films déposés à une puissance de décharge de 200 watts. Cette courbe montre qu'une présence importante de groupements hydroxyles dans le film (films déposés à 70% d'oxygène) est accompagnée par une augmentation des pertes diélectriques et ainsi à l'obtention de films de mauvaise qualité diélectrique.



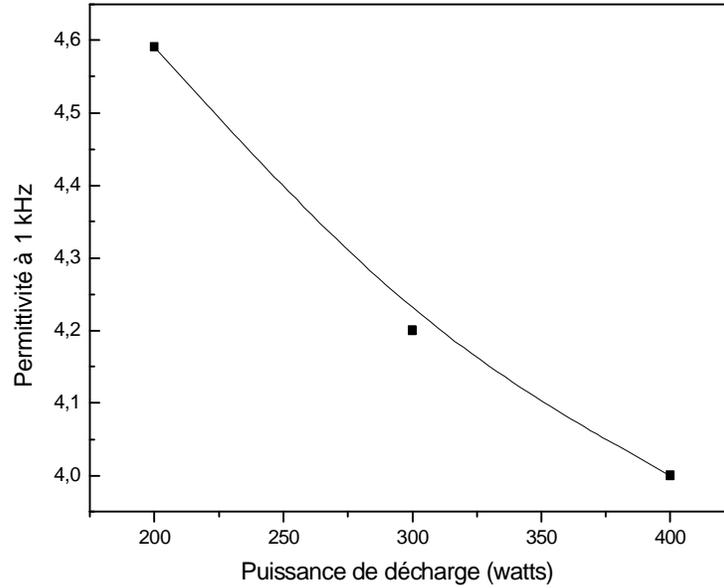
**Figure III.9:** Evolution de la valeur des pertes diélectriques et de l'aire du pic SiOH en fonction du pourcentage de l'oxygène dans le précurseur.

En effet, lorsqu'on applique une tension aux bornes de la structure MIM, les groupements hydroxyles présents dans les films s'orientent suivant la direction du champ appliqué et tournent au sein de la structure en opposition à la résistance du film. Cette résistance va empêcher la rotation de la molécule et induit des frottements au sein du film, ce qui laisse apparaître des pertes diélectriques. Donc, une incorporation plus prononcée des groupements hydroxyles dans le film est accompagnée par une augmentation des pertes diélectriques.

### III. 4 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeurs de TMS pur:

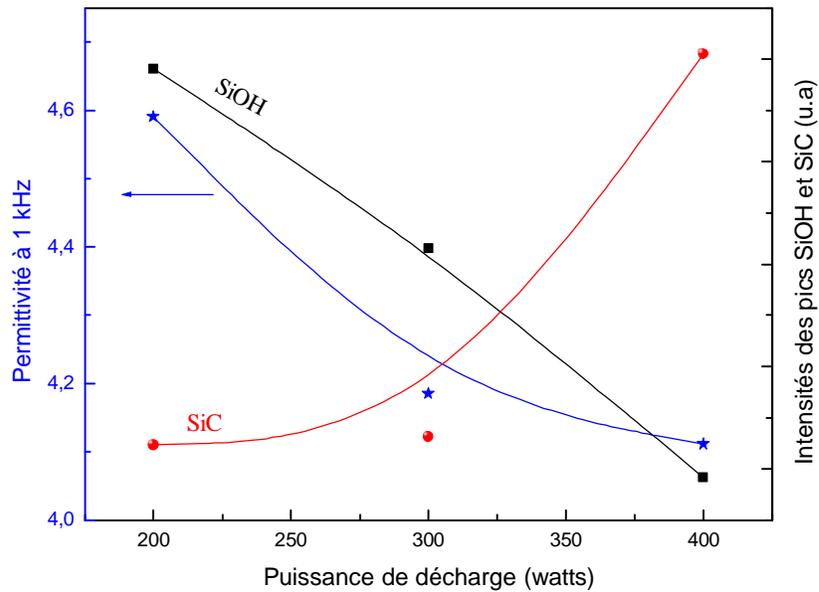
#### III. 4. 1 Permittivité:

L'évolution fréquentielle de la permittivité à 1 kHz en fonction de la puissance de décharge des films élaborés à partir d'un plasma de TMS pur et avec une pression totale de 1 mTorr, est représentée sur la figure III.10. on remarque que, la permittivité diminue lorsque la puissance de décharge augmente. À 1 kHz elle chute de 4,6 pour un film élaboré avec une puissance de décharge de 200 watts à 4,1 pour un film déposé avec une puissance de décharge de 400 watts. Les liaisons SiC sont moins polaires comparés aux autres liaisons tels que SiO et SiOH [58][59][60], donc le remplacement des liaisons SiOH par d'autres liaisons telle que SiC et SiH pourrait diminuer la valeur de la permittivité.



**Figure III.10:** Variation de la valeur de la permittivité en fonction de la puissance de décharge à 1 kHz.

La figure III.11 représente la variation de la permittivité et l'intensité des pics SiC et SiOH en fonction de la puissance de décharge.

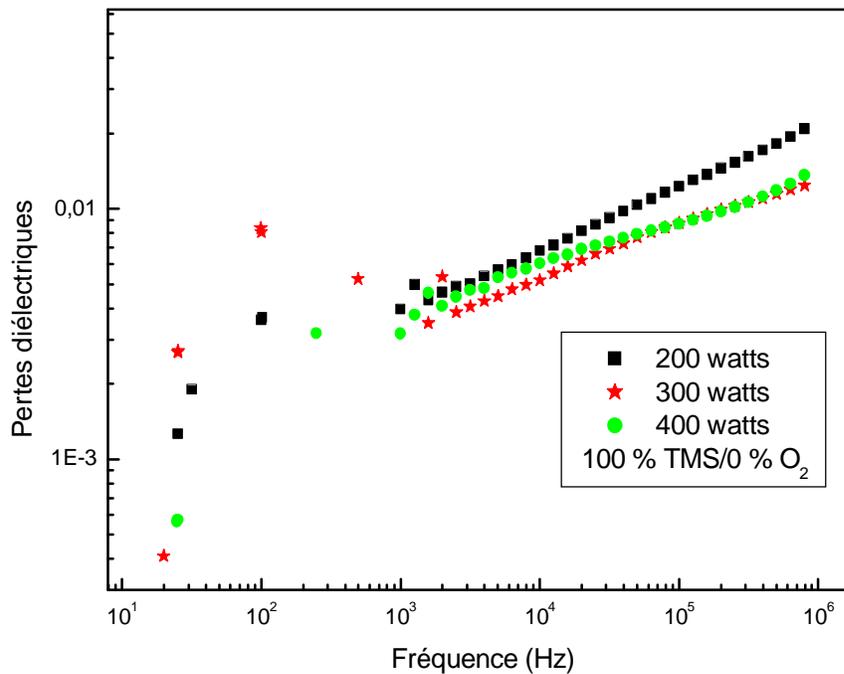


**Figure III.11:** Evolution de la permittivité et de l'intensité des pics SiC et SiOH en fonction de la puissance de décharge.

On remarque que la permittivité diminue avec la diminution des espèces SiOH. En effet, les éléments hydroxyles sont des entités polaires qui produisent une augmentation de la permittivité des films. Plusieurs travaux [26][32] ont montré que la présence des éléments hydroxyles dans un matériau induit une augmentation de la permittivité. La diminution des groupements SiOH dans nos films lorsque la puissance de décharge augmente va donc être traduite par une diminution de la permittivité. De plus, on remarque que les espèces SiC augmentent dans les films lorsque la puissance de décharge augmente. Ces espèces étant moins polarisables que les groupements SiOH et SiO, leur évolution est en accord avec celle de la permittivité.

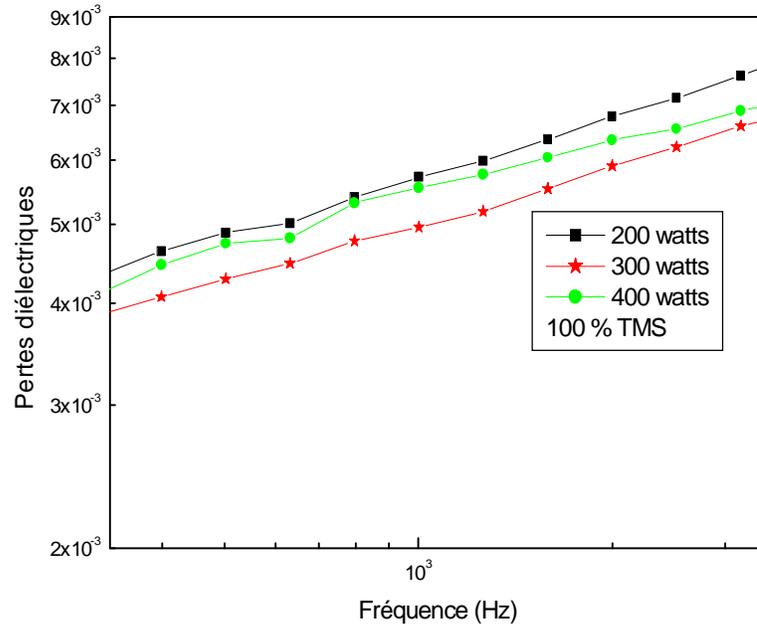
### III. 4. 2 Pertes diélectriques:

L'allure des pertes diélectriques représentée sur la figure III.12 montre que pour les moyennes fréquences, la valeur des pertes diélectriques varie lentement pour les trois puissances de décharge (figure III.13a) et reste entre  $4 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$ .



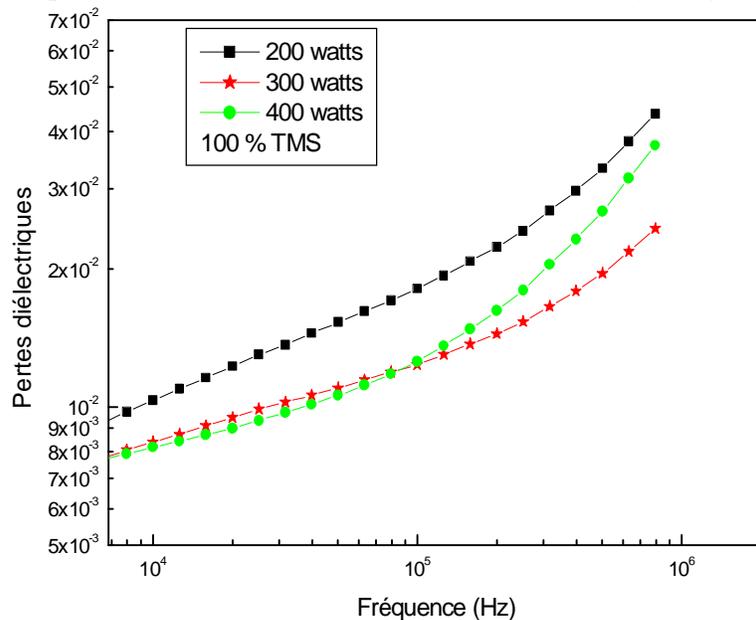
**Figure III.12:** Variation fréquentielle des pertes diélectriques en fonction de la puissance de décharge des films élaborés dans un plasma de TMS pur et à une pression totale de 1 mTorr.

Pour les hautes fréquences, on remarque que les pertes diélectriques (figure III.13b) prennent des valeurs proches pour les films déposés à 300 et 400 watts si la fréquence ne dépasse pas  $10^5$  Hz, et des valeurs plus importantes pour les films déposés à 200 watts.



**Figure III.13a:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la puissance aux moyennes fréquences.

À 100 kHz les valeurs passent de  $1,8 \cdot 10^{-2}$  pour une puissance de décharge de 200 watts à  $1,2 \cdot 10^{-2}$  pour une puissance de décharge de 400 watts. Cette diminution de la valeur de pertes diélectriques est probablement due à la diminution des éléments hydroxyles dans les films.



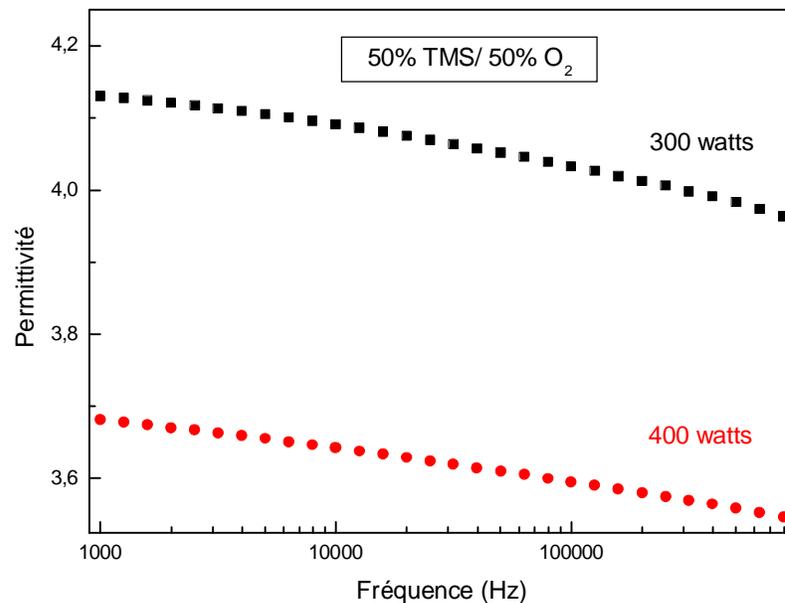
**Figure III.13b:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la puissance aux hautes fréquences.

En effet, comme nous l'avons signalé précédemment l'aptitude des groupements hydroxyles à s'orienter suivant la direction du champ appliqué et leur mouvement produit des frottements au sein du film et laisse apparaître des pertes de nature résistive [21].

### III. 5 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeurs de 50% O<sub>2</sub>/50% TMS:

#### III. 5. 1 Permittivité:

La figure III. 14 représente la variation fréquentielle de la permittivité en fonction de la puissance de décharge pour un taux d'oxygène dans le précurseur de 50%. On remarque que la valeur de permittivité à 1 kHz chute de 4,1 à 3,7 lorsque la puissance de décharge augmente. Cette diminution est due à la diminution de groupements hydroxyles comme nous avons vu précédemment, mais cette fois la diminution est moins importante par rapport aux films déposés à partir d'un plasma de TMS pur où la diminution est de 6,7 à 4,1 (à 1kHz). L'addition de l'oxygène favorise (comme nous avons vu dans les résultats FTIR) la formation des liaisons SiOSi et la diminution des groupements méthyles et hydroxyles.

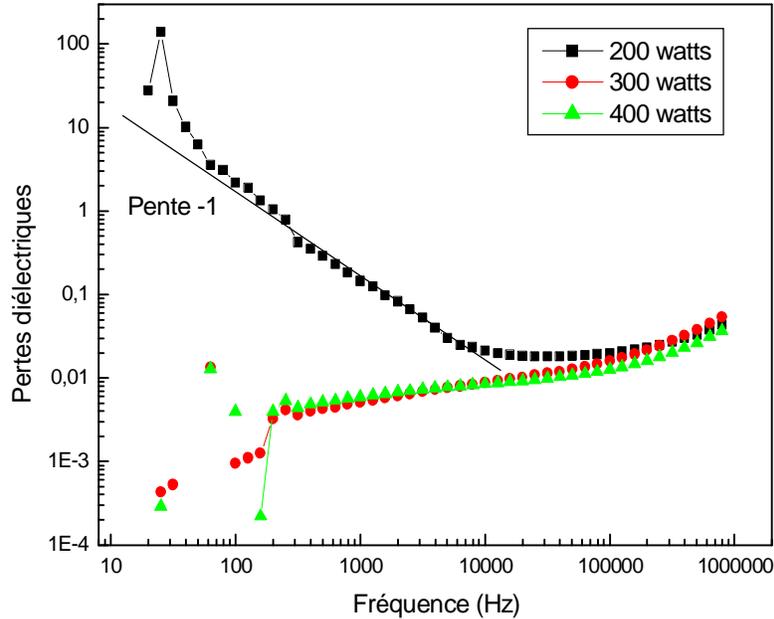


**Figure III. 14 :** Variation fréquentielle de la permittivité en fonction de la puissance de décharge pour un taux d'oxygène de 50% dans le précurseur.

D'autre part, l'augmentation de la puissance de décharge provoque une désorption de l'hydrogène et donc la diminution des groupements SiOH.

### III. 5. 2 Pertes diélectriques:

La figure III. 15 représente la variation fréquentielle des pertes diélectriques des films déposés dans un mélange de 50% O<sub>2</sub> à différentes puissances de décharge plasma.

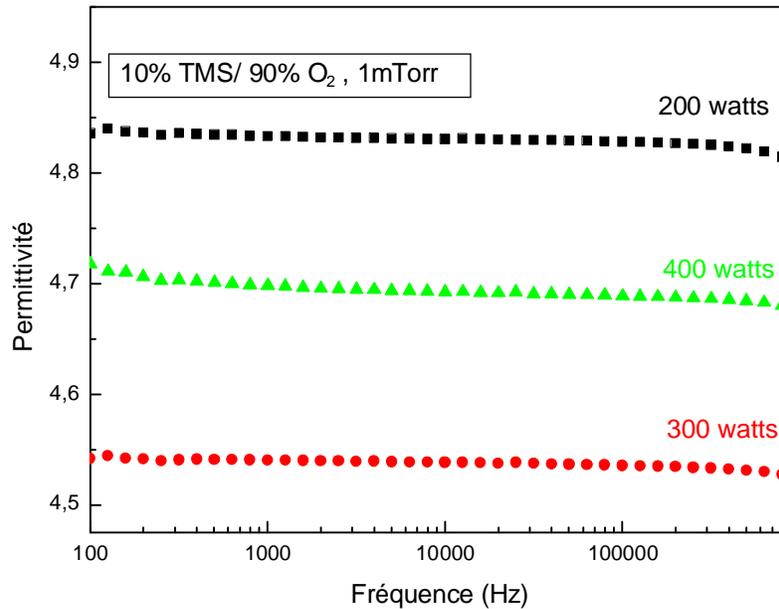


**Figure III.15:** Variation des pertes diélectriques en fonction de la puissance.

On remarque que le film élaboré avec une puissance de 200 watts présente des valeurs de pertes diélectriques très élevées aux basses fréquences et dont la pente de variation est proche de 1. Cette variation peut être due à une prédominance de la composante continue de la conductance. La présence importante de ce composant dans ces films peut être due à une absorption de groupements hydroxyles plus prononcée pour ces films. Des courants de fuites importants à cause d'un défaut dans la métallisation (quasi court-circuit) peuvent également être à l'origine de ces valeurs élevées des pertes diélectriques et leur variation avec une pente proche de 1. Lorsqu'on augmente la puissance de décharge de 200 watts à 400 watts une diminution des pertes diélectriques est enregistrée, ces pertes varient de  $2 \cdot 10^{-2}$  à  $1,6 \cdot 10^{-2}$  (à 100kHz). Pour une puissance de décharge de 300 watts la courbe des pertes diélectriques des films est superposée à celle des films déposés à 400 watts. L'augmentation de la puissance de décharge au-delà de 300 watts n'a pas un effet significatif sur les pertes diélectriques.

### III. 5. 3 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeurs de 90% O<sub>2</sub>/10% TMS:

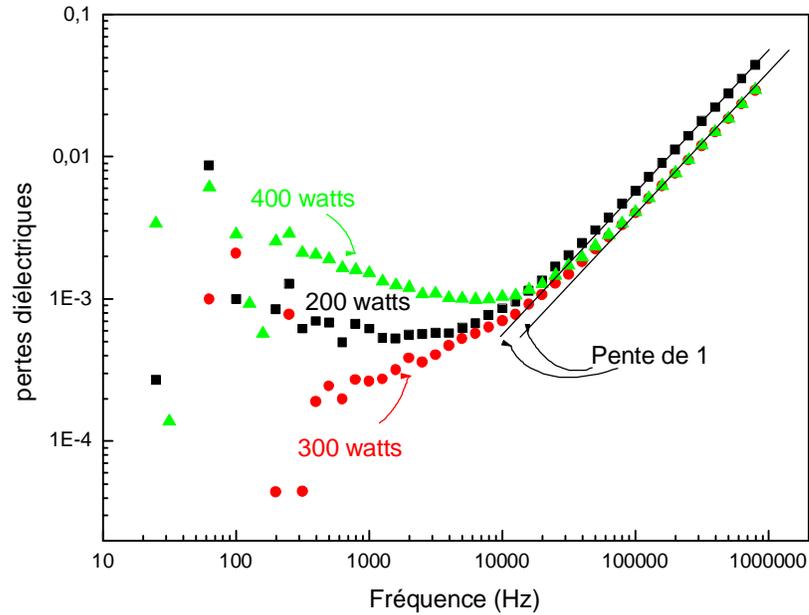
La figure III. 16 représente la variation fréquentielle de la permittivité en fonction de la puissance de décharge de films déposés dans un plasma créé dans un mélange composé de 90 %O<sub>2</sub>/ 10 % TMS.



**Figure III. 16 :** Variation fréquentielle de la permittivité en fonction de la puissance de décharge pour un taux d'oxygène de 90% dans le précurseur.

Pour les films déposés à 90% O<sub>2</sub> dans le mélange précurseur, la valeur de la permittivité varie entre environ 4,8 et 4,5 dans le domaine de la puissance de décharge exploré. Cette valeur est proche de celle de l'oxyde thermique (3,9-4,1). Lorsqu'on augmente la puissance de décharge de 200 watts à 300 watts, la permittivité diminue de 4,8 à 4,5. Cette diminution est probablement due à la diminution de la densité du film élaboré. L'augmentation de la puissance de décharge à 400 watts augmente la densité du film ce qui mène à l'augmentation de la permittivité.

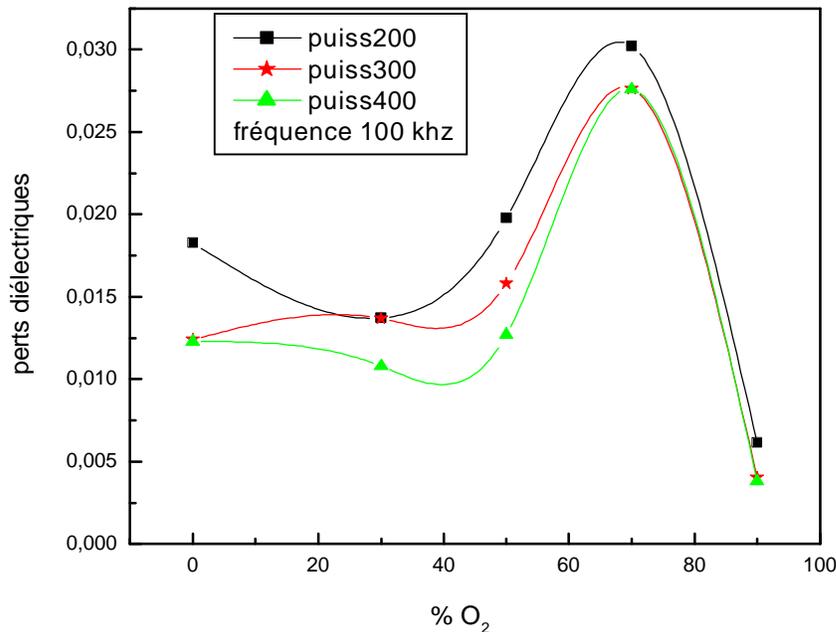
La figure III. 17 représente la variation des pertes diélectriques des films élaborés à 90% d'oxygène dans le plasma en fonction de la puissance de décharge. Les pertes diélectriques dans les films déposés avec 90% O<sub>2</sub> dans le plasma montrent deux domaines de variation différents. Dans le domaine fréquentiel 100-10<sup>4</sup> Hz, les pertes diélectriques diminuent d'abord passant (à 1 kHz) de 6.10<sup>-4</sup> pour une puissance de 200 watts à 2,6.10<sup>-4</sup> pour une puissance de 300 watts, elles augmentent ensuite à 1,5.10<sup>-3</sup> pour une puissance de 400 watts.



**Figure III.17:** Variation fréquentielle des pertes diélectriques pour différentes puissances de décharge transmises à un plasma créé 90% O<sub>2</sub>/10% TMS.

Dans le domaine fréquentiel  $10^4$ - $10^6$  Hz les pertes diélectriques augmentent d'une façon linéaire avec une pente de 1, cette augmentation a été attribuée précédemment à l'effet de la résistance du contact qui devient prédominante pour les hautes fréquences.

Sur la figure III.18 nous avons reporté l'évolution des pertes diélectriques à 100 kHz en fonction du taux d'oxygène dans le mélange précurseur pour trois valeurs de la puissance de décharge plasma. Nous remarquons que l'augmentation de la puissance de décharge est accompagnée par une diminution de la valeur des pertes diélectriques quelle que soit la valeur du taux d'oxygène introduite dans le précurseur. Par ailleurs, il apparaît que pour un taux d'oxygène variant de 0 à 50% la valeur des pertes diélectriques est de l'ordre de  $10^{-2}$ , elle passe par un maximum pour un taux d'oxygène de 70% puis à 90% d'oxygène, la valeur des pertes diélectriques est minimale et est de l'ordre de  $10^{-3}$  pour les trois valeurs de la puissance de décharge.



**Figure III.18:** Evolution de la valeur des pertes diélectriques à 100 kHz en fonction du taux d'oxygène de l'oxygène pour trois valeurs puissance de la de décharge.

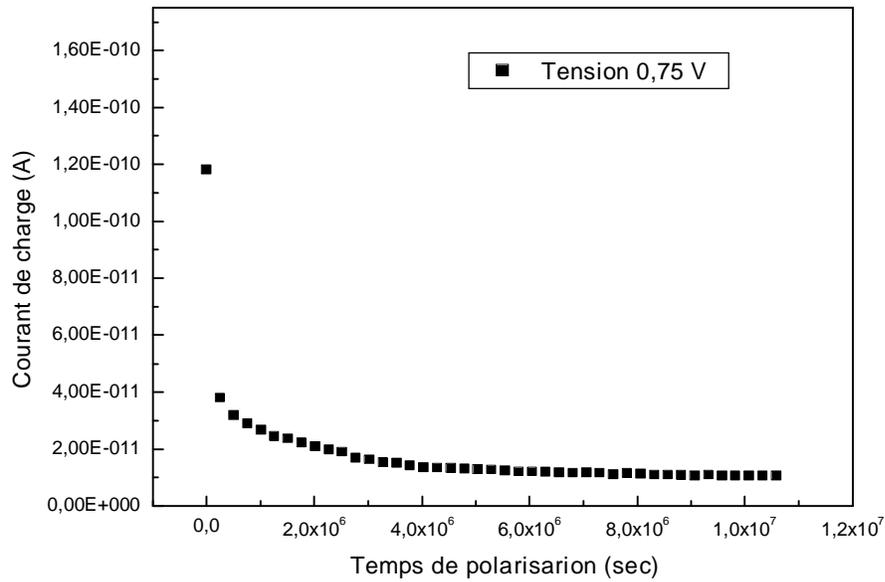
Cette faible valeur des pertes diélectriques est en bon accord avec les analyses FTIR, qui ont montré que les films élaborés à 90% O<sub>2</sub> présentent des structures très proches de celle de l'oxyde de silicium.

### III. 6 Réponse indicielle à un échelon de tension :

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des mesures électriques de nos films. En premier temps, on mènera une étude du courant transitoire et du courant permanent dans les films élaborés à partir de vapeurs de TMS seules, ensuite, l'effet de la puissance de décharge et du taux d'oxygène sur l'évolution du courant électrique à été mené en second temps.

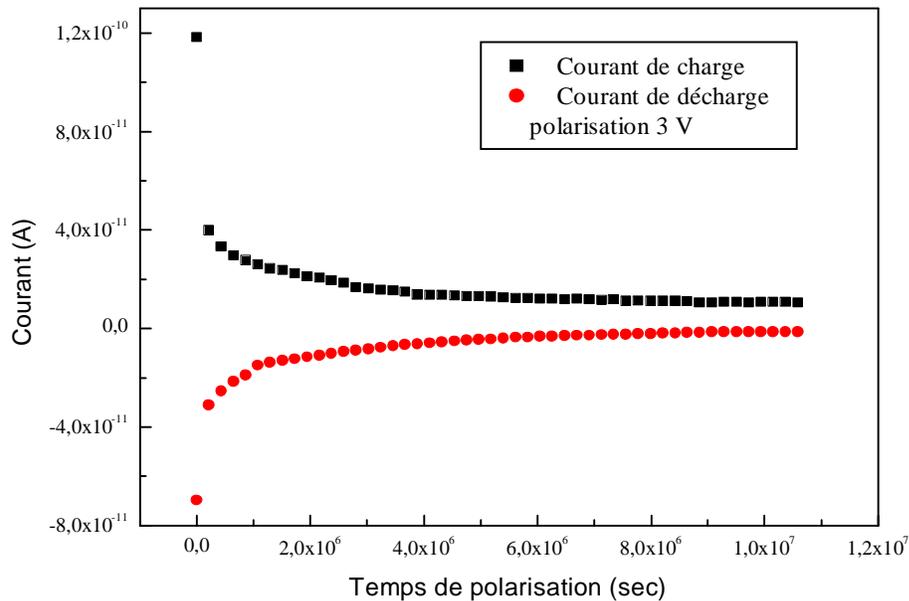
#### III. 6. 1 Courant de charge et de décharge :

Pour déterminer le mécanisme de conduction responsable du passage du courant électrique dans les films déposés, nous avons appliqué des échelons de tension entre les bornes de la structure MIM. L'évolution du courant de charge en fonction du temps de polarisation est représenté sur la figure III. 19. Le courant de charge présente deux régimes: pour les temps courts, c'est le régime transitoire où le courant électrique diminue rapidement (il décroît de  $1,2 \cdot 10^{-10}$  à  $2 \cdot 10^{-11}$  A), on appelle ce courant '**courant transitoire**'. L'origine de ce courant est due à une polarisation lente. Pour les temps longs, on atteint le régime permanent où le courant électrique se stabilise et prend une valeur constante: c'est le **courant permanent**.



**Figure III. 19:** courant de charge en fonction du temps de polarisation d'un film élaboré dans un plasma de 100 % TMS et avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

Si on court circuit la structure MIM une fois le régime permanent atteint le courant enregistré présente un courant de décharge avec un signe opposé (figure III. 20).



**Figure III. 20:** Évolution des courants de charge et de décharge en fonction du temps de polarisation d'un film élaboré dans un plasma créé dans 100 % TMS avec une puissance de décharge de 200 watts et une pression de 1 mTorr.

On remarque une variation très rapide durant les premières secondes où le courant électrique diminue rapidement, puis il se stabilise pour les temps longs. La superposition ou non de ces deux courants donne une information sur le mécanisme qui pourrait être responsable de la conduction dans le film élaboré.

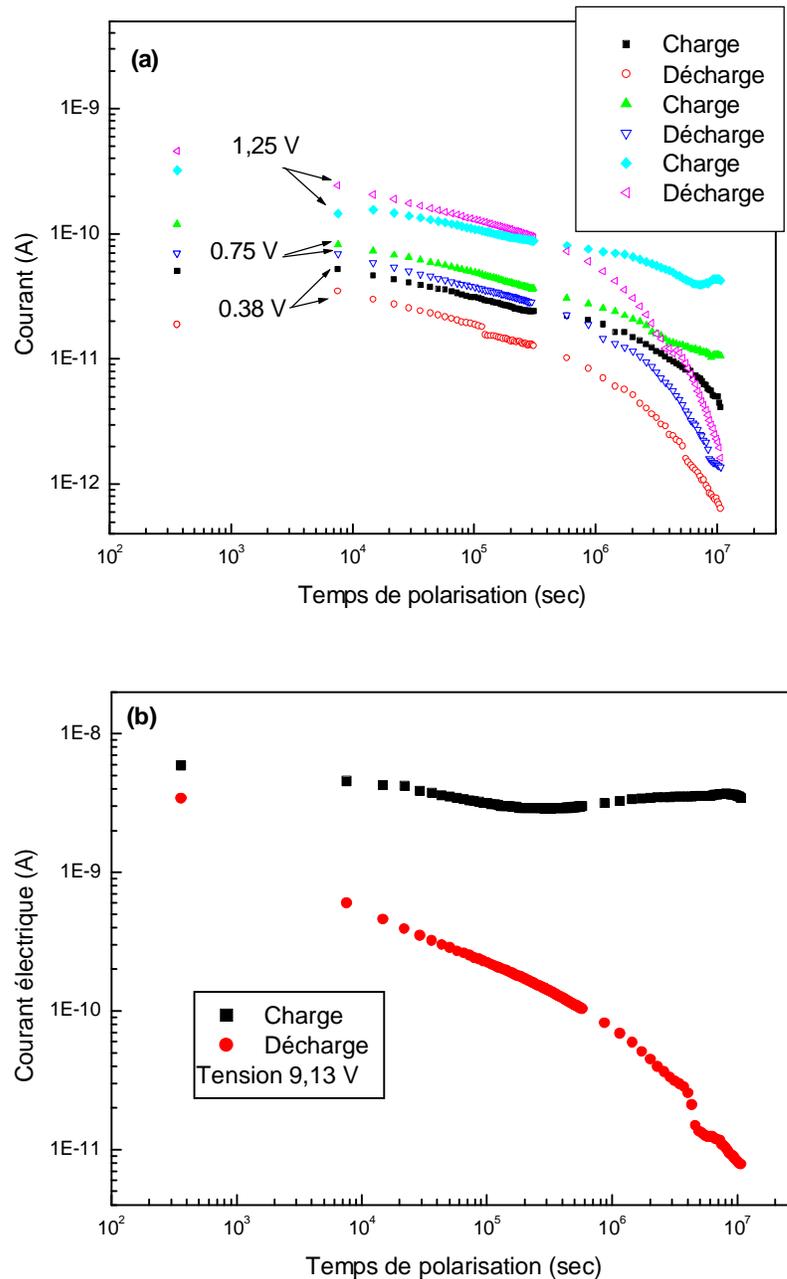


Figure III. 21: Evolution du courant de charge et de décharge en fonction de temps pour différente tension de polarisation.

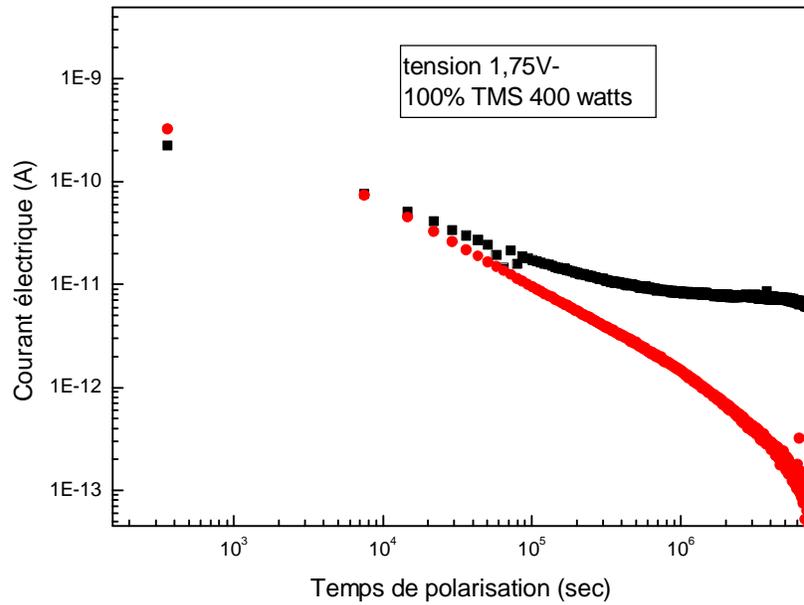
Les figures III. 21a et b représentent la variation du courant de charge et de décharge respectivement sur une échelle bilogarithmique pour plusieurs valeurs de la tension de polarisation. On remarque que les courants de charge et de décharge se superposent au signe près pour les faibles valeurs de la tension de polarisation (0,38 à 1.25V) et deviennent de plus en plus distincts pour des valeurs élevées de la tension de polarisation. De plus, on remarque que le courant de charge augmente avec l'augmentation de la tension de polarisation, il passe de  $4 \cdot 10^{-12}$  A pour un champ électrique de  $1,6 \cdot 10^4$  V/cm à  $3 \cdot 10^{-9}$  A pour un champ électrique de  $4 \cdot 10^5$  V/cm.

### III. 6. 2 Détermination du mécanisme régissant le régime transitoire du courant dans les films élaborés dans un plasma du TMS pur:

D'après les résultats FTIR présentés dans le deuxième chapitre, nous avons trouvé que la structure des films élaborés dans un plasma de TMS pur est de nature organique. La présence du courant transitoire dans les polymères peut être due à l'existence d'un ou de plusieurs effets [61] [62]:

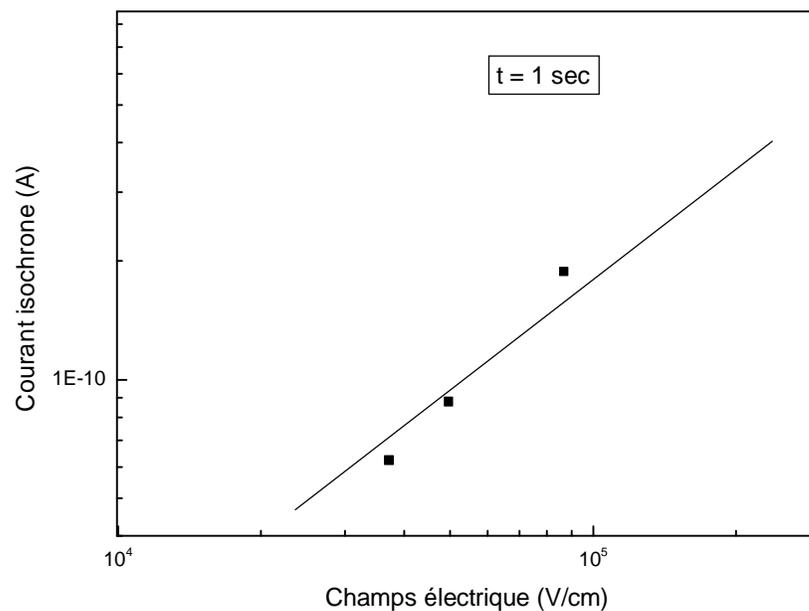
1. La relaxation dipolaire.
2. L'effet tunnel.
3. La formation d'une charge d'espace à travers l'injection de porteurs.
4. La polarisation aux électrodes.

La figure III. 22 représente la variation du courant d'absorption et de résorption en fonction du temps de polarisation pour un échantillon élaboré dans un plasma de TMS pur avec une puissance de décharge de 400 watts et une pression totale de 1 mTorr. On remarque que les courants d'absorption et de résorption se superposent pour les courts temps de polarisation, puis ce décalent l'un de l'autre de deux décades pour un temps de polarisation de 3 heures. La contribution de deux types de mécanisme peuvent être à l'origine de cette évolution: le premier est de type dipolaire pour les faibles temps et le deuxième est attribué à la formation d'une charge d'espace au sein du film pour les temps longs [61][62]. L'analyse FTIR présentée au chapitre II a révélé la présence des groupements SiOH dans les films élaborés. Ces groupements présentent des entités dipolaires qui peuvent être responsable de l'existence de ce mécanisme.



**Figure III. 22:** Variation du courant d'absorption et de résorption en fonction du temps de polarisation pour un échantillon élaboré dans un plasma de TMS pur avec une puissance de décharge de 400 watts et une pression totale de 1 mTorr

Pour vérifier la présence d'un mécanisme dipolaire, nous avons tracé la variation du courant isochrone en fonction du champ électrique appliqué pour les temps courts (1 sec) (figure III. 23).



**Figure III. 23:** Variation des courants isochrones en fonction du champ appliqué pour un temps court (1 s).

Cette figure montre une variation linéaire de ces courants, ce qui suggère la prédominance d'un mécanisme dipolaire pour les faibles champs de polarisation et pour les temps courts. Ce mécanisme serait responsable de la variation rapide des courants électriques.

Pour des temps suffisamment longs, on remarque que les courants d'absorption et de résorption (figure III. 22) sont très distincts (décalage de deux décades à peu près). Cette non superposition du courant d'absorption et de résorption est associé à la présence d'un mécanisme limité par l'interface (effet Schottky) [61][63], ou limité par le volume (effet Poole Frenkel ou la formation d'une charge d'espace) [61][63]. Dans le cas d'un effet Schottky ou Poole Frenkel le courant isochrone varie linéairement avec une pente de 1 en fonction de champ appliqué. Pour faire la distinction entre ces deux effets, il faut prendre une structure à électrodes dissymétriques ayant des valeurs de travaux de sortie très différentes. Dans le cas d'un effet Schottky, le courant enregistré lorsqu'on inverse les polarités des électrodes est très dissymétrique (écart de plusieurs décades), alors qu'il reste pratiquement inchangé dans le cas de l'effet Poole Frenkel. Dans le cas d'un mécanisme limité par charge d'espace le courant isochrone présente une variation avec une pente de 1 (régime ohmique) pour les faibles tensions et une variation en  $V^2$  (régime de charge d'espace) pour les fortes tensions. Le tracé du courant isochrone en fonction du champ appliqué permet d'apprécier le mécanisme responsable du transport des charges dans le films élaborés. La figure III. 24 représente l'évolution du courant isochrone en fonction du champ appliqué. On remarque que le courant isochrone varie avec une pente de 1 pour les faibles valeurs du champ appliqué et avec une pente de 2 pour les forts champs. L'expression du courant de conduction dans le cas d'un mécanisme limité par charge d'espace (en négligeant l'effet de piégeage des électrons) est donnée par l'équation suivante [61][63]:

$$J = \frac{9}{8} m e_0 e_r \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{III. 17})$$

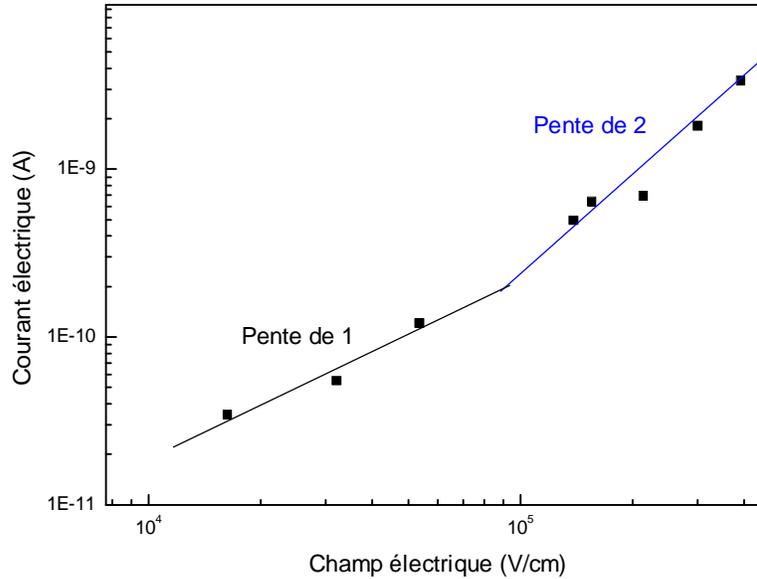
Où  $\mu$  : est la mobilité.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m).

$\epsilon_r$  : la permittivité du diélectrique (le film).

V : la tension électrique appliquée.

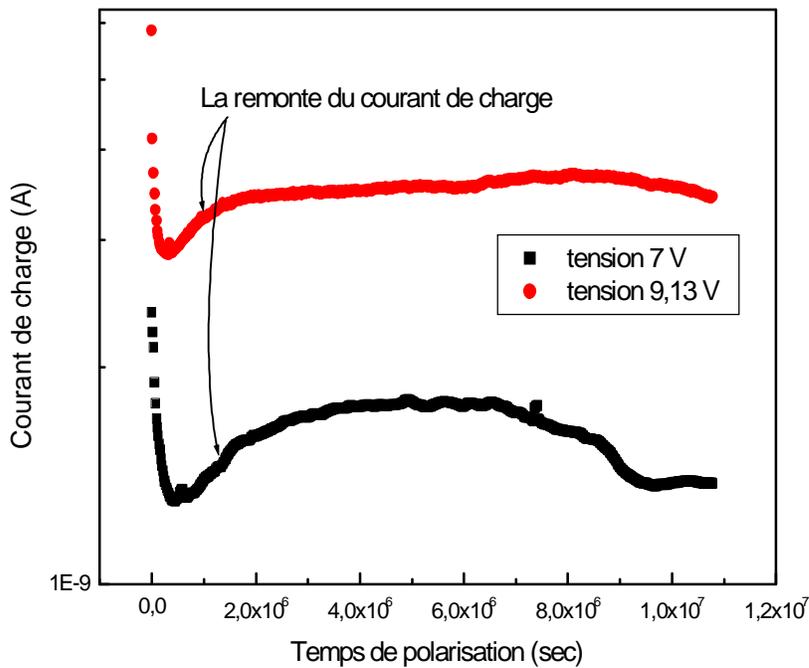
d : l'épaisseur du diélectrique.



**Figure III. 24:** Variation des courants isochrones en fonction du champ appliqué enregistré après une minute.

Pour des faibles valeurs de champs électriques appliqués le mécanisme de conduction est de type ohmique et l'expression du courant s'écrit [61][63]:

$$J = qn m \frac{V}{d} \tag{III. 18}$$



**Figure III. 25:** Variation du courant de charge en fonction du temps de polarisation pour un film élaboré à partir de TMS pur.

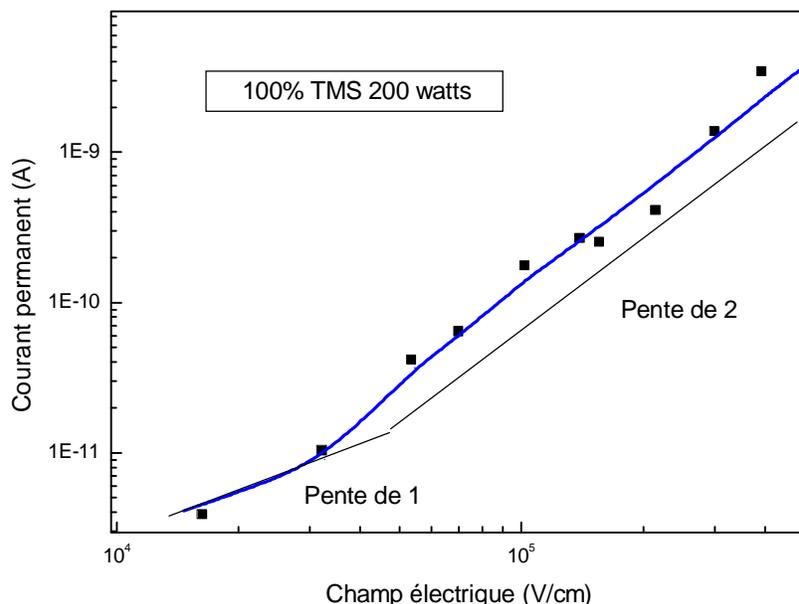
Où  $q$  : la charge de l'électron.

$n$  : la densité de porteurs.

Pour des valeurs de champ appliqué importantes, on remarque que les courants d'absorption et de résorption sont très distincts même pour les temps courts. De plus, la variation du courant de charge en fonction du temps présente une remontée pour les temps longs (figure III. 25). Ce comportement peut être associé à une conduction de type ionique [61]. D'après Y. Segui, l'origine de cette remonte est l'accumulation de charges ionique aux interfaces (de la structure MIM) due à la décroissance du courant de polarisation ionique et l'accroissement du champ aux électrodes à cause de cette polarisation qui se traduit par un courant électronique.

### III. 6. 3 Détermination du mécanisme de conduction dans les films élaborés dans un plasma de vapeurs de TMS pur:

Le régime permanent est obtenu lorsque le régime transitoire est complètement éteint; il caractérise le phénomène de transport ou de conduction dans le film. Le courant électrique dans ce cas est appelé courant permanent. Le tracé de la variation du courant permanent en fonction de la tension de polarisation permet de remonter au mécanisme responsable de la conduction dans le film. La figure III. 26 représente la variation du courant permanent en fonction de la tension de polarisation d'un film élaboré dans plasma de TMS pur à une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr.



**Figure III. 26:** Variation du courant permanent en fonction de la tension de polarisation d'un film élaboré dans plasma de TMS pur à une puissance de décharge de 200 watts et une pression totale de 1 mTorr

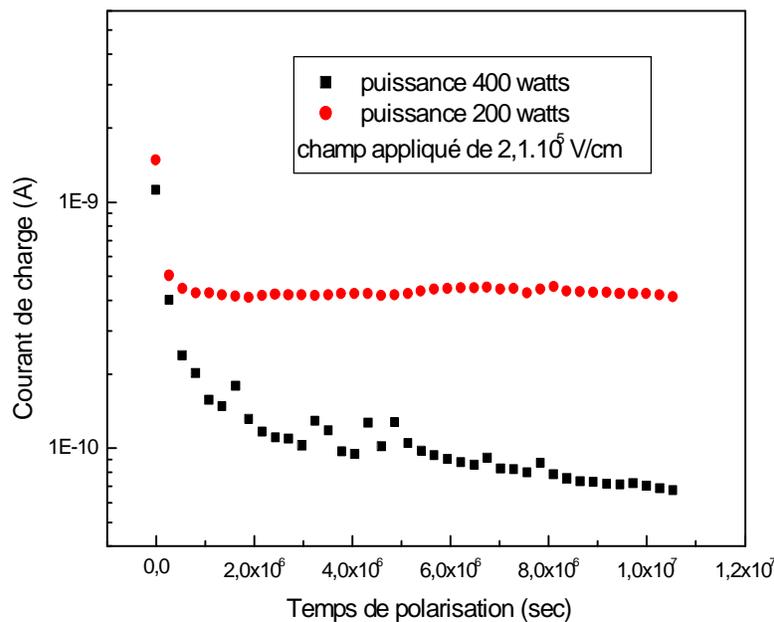
On remarque que la variation du courant permanent en fonction de la tension de polarisation est constituée de deux parties.

- ▮ Pour les faibles champs (valeurs inférieures à  $10^5$  V/cm) le courant varie linéairement (avec une pente de 1) avec le champ électrique.
- ▮ Pour une valeur du champ appliqué supérieure à  $10^5$  V/cm l'allure du courant électrique suit une loi en  $V^2$ .

Le mécanisme de conduction responsable du passage du courant électrique dans le film élaboré à partir d'un plasma créé dans un précurseur composé de 100% TMS est probablement dû à la formation d'une charge d'espace dans le film. Par ailleurs, plusieurs travaux supportent et privilègent un tel mécanisme de conduction dans les films élaborés à partir de précurseurs organosiliciés tels que HMDSO [61], HMDSN [64] ou d'autres précurseurs tels que MSZ (Méthyl-silsesquiazane) [65],  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [66].

### III. 6. 4 Effet de la puissance de décharge sur l'évolution du courant électrique:

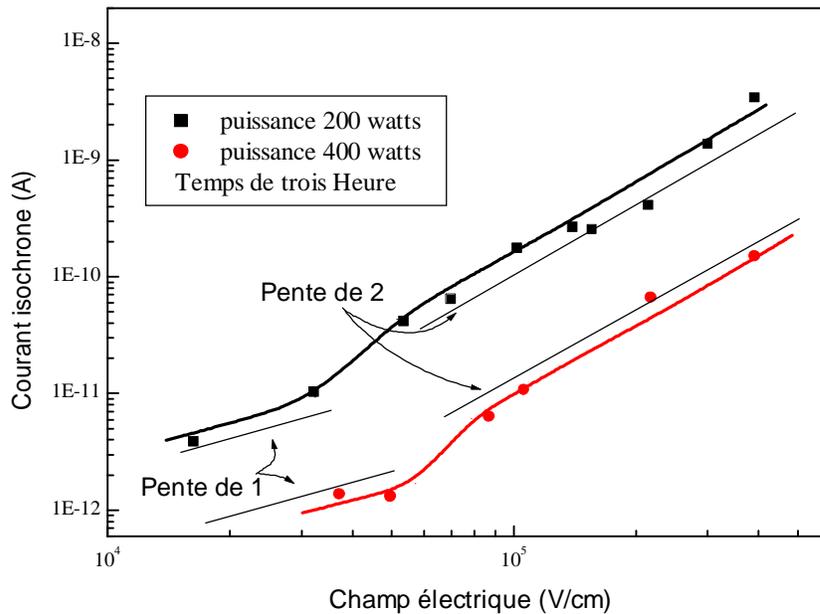
Sur la figure III. 27 nous avons représenté l'évolution du courant de charge des films élaborés à partir de vapeurs de TMS pur pour deux valeurs de la puissance de décharge. On remarque que le courant de charge diminue lorsque la puissance de décharge augmente, la valeur du courant de charge en régime permanent chute de  $4.10^{-10}$  A pour une puissance de décharge de 200 watts à  $6.10^{-11}$  A (presque une décade) pour une puissance de 400 watts.



**Figure III. 27:** Evolution de courant de charge des films élaborés à partir de vapeurs de TMS pur à différentes puissances de décharge.

Il apparaît donc que la puissance plasma a un effet sur l'évolution du courant électrique et son augmentation améliore les propriétés électriques des films élaborés (ceci est traduit par une diminution du courant électrique).

Sur la figure III. 28 nous avons mené la variation du courant isochrone en fonction du champ appliqué pour deux valeurs de la puissance de décharge.



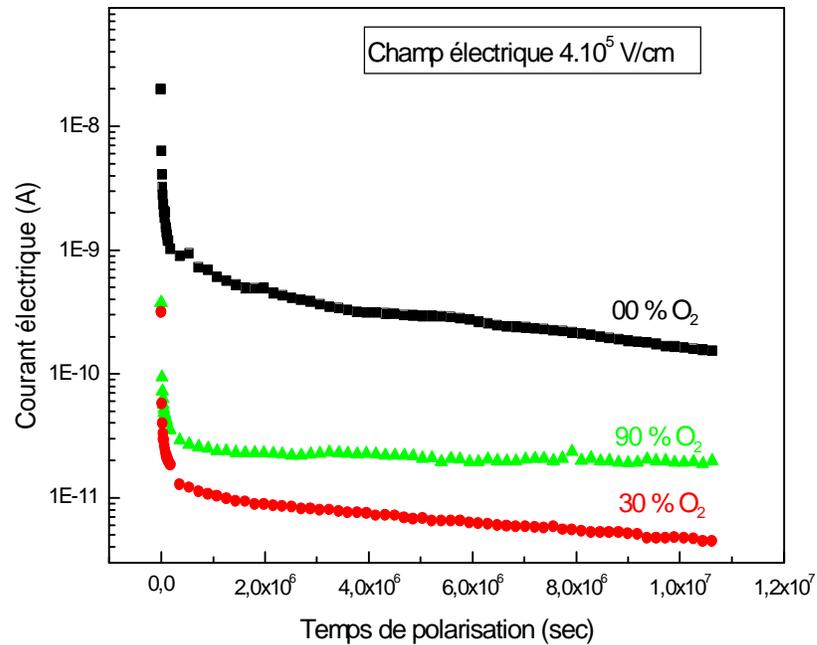
**Figure III. 28:** Variation du courant isochrone en fonction du champ appliqué pour de différentes valeurs de la puissance de décharge.

On remarque que l'allure du courant isochrone ne change pas avec la variation de la puissance de décharge de films élaborés, seulement une diminution de la valeur du courant isochrone est observée lorsque la puissance augmente. Une variation avec une pente de 1 pour les faibles champs suivie d'une pente de 2 pour les forts champs appliqués est observée et confirme l'existence d'un phénomène de conduction par charge d'espace.

### III. 6. 5 Effet de l'addition de l'oxygène sur l'évolution du courant électrique dans les films élaborés:

Dans cette dernière partie, nous allons étudier l'évolution du courant électrique de films déposés avec différents pourcentages d'oxygène dans le mélange plasma (00, 30, 90%) à une puissance de décharge de 400 watts. Les courbes des courants électriques enregistrés pour ces différents taux d'oxygène sont représentées sur la figure III. 29. Il apparaît que les films élaborés présentent deux régimes de variation du courant de charge (comme dans le cas de film élaboré

dans un plasma de TMS pur) quelque soit la valeur de la proportion d'oxygène additif: un régime transitoire pour les courts temps de polarisation et un régime permanent pour des temps de polarisation suffisamment longs. On remarque que le régime permanent est obtenu plus rapidement pour un fort taux d'oxygène. Pour un champ appliqué de  $4.10^5$  V/cm pendant un temps de 180 min, on remarque que le courant électrique diminue de  $1,5.10^{-10}$  A pour un film déposé dans un plasma de TMS pur à  $4,4.10^{-12}$  A pour un film élaboré dans un plasma de 30%  $O_2$ /70% TMS.

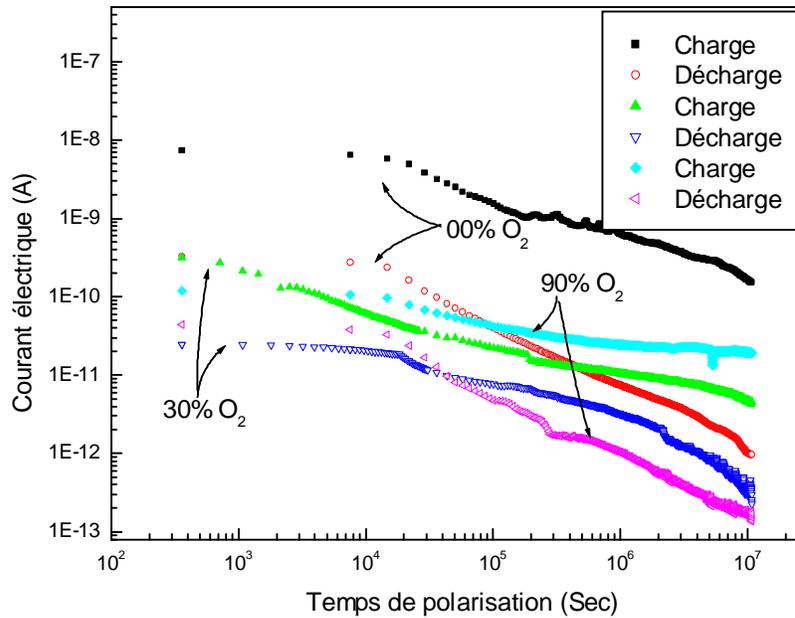


**Figure III. 29 :** Evolution du courant de charge de films élaborés à partir de différentes proportions d'oxygène dans le mélange plasma.

Puis augmente pour prendre une valeur de  $2.10^{-11}$  A pour un film préparé dans un plasma de 90%  $O_2$ /10 % TMS. Les valeurs du courant enregistrée dans les films élaborés à partir des mélanges restent toujours inférieures à celles enregistrées dans les films élaborés à partir de vapeur de TMS seul. Ceci permet de dire que l'addition de l'oxygène dans le plasma de TMS pendant l'élaboration des films améliore les propriétés électriques de ces derniers à travers le changement de leur composition. En effet, l'analyse FTIR a révélé que l'addition de l'oxygène dans le mélange plasma a mené à l'élaboration de films de nature inorganique. Ce changement structural peut être à l'origine de la diminution des niveaux des courants électriques.

La figure III. 30 représente la variation du courant de charge et de décharge en fonction du temps de polarisation des films élaborés avec différents taux d'oxygène dans le mélange

plasma. On remarque que l'écart entre le courant de charge et de décharge diminue lorsque le film est préparé avec un fort taux d'oxygène dans le mélange plasma.



**Figure III. 30:** Evolution du courant de charge et de décharge en fonction de temps de polarisation.

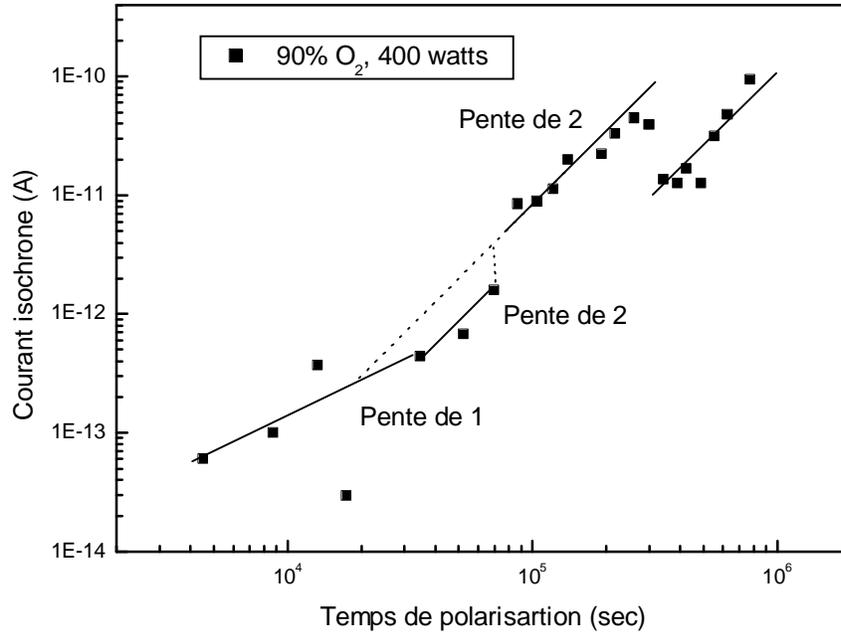
Sur la figure III. 31 nous avons reporté l'évolution des courants isochrones en fonction du champ appliqué pour un film déposé avec 90% O<sub>2</sub>. Cette figure montre que les courants isochrones présentent une allure proche de celle représentée sur la figure II. 32 et qui représente l'évolution théorique d'un mécanisme limité par charge d'espace avec pièges [63]. On remarque sur la figure III. 31 que le courant isochrone subit une diminution au-delà d'une valeur du champ appliqué de  $3.10^4$  V/cm, il est très difficile de trouver une explication convenable à ce comportement. L'échauffement de l'électrode peut contribuer à cette diminution du courant isochrone.

L'expression du courant électrique sera modifiée compte tenu de la concentration des pièges présents dans le diélectrique, elle est de la forme suivante :

$$J = \frac{9}{8} m e_0 e q \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{III. 19})$$

où  $\theta$  : représente le terme de piégeage, il est donné d'après Coelho [67] et [68] O'dwyer par la relation suivante :

$$q = \frac{n_i}{n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(\frac{(E_t - E_c)}{kT}\right) \quad (\text{III. 20})$$

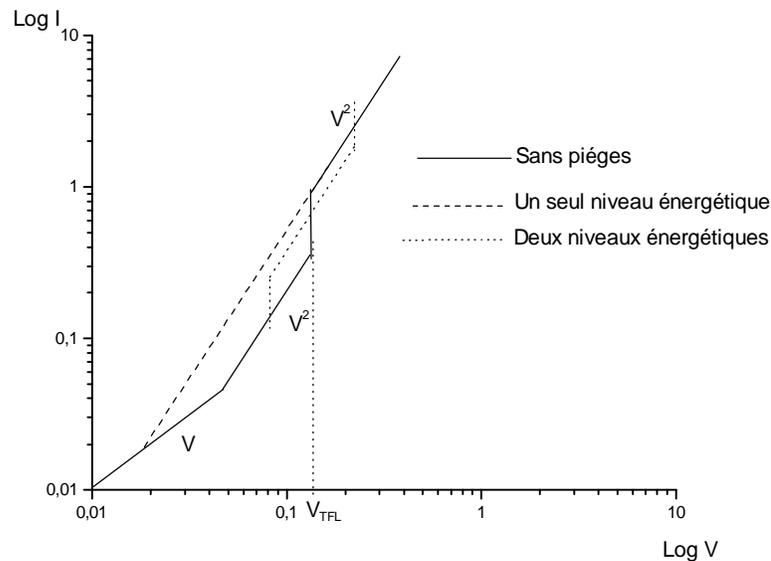


**Figure III. 31:** Evolution du courant isochrone en fonction du Champ appliqué dans des films élaborés à partir d'un dans un plasma de 90%O<sub>2</sub>/10 % TMS avec une puissance de décharge de 400 watts.

où :  $n_i$  est la concentration intrinsèque en appliquant un champ E.

$n_t$  est la concentration des porteurs piégés.

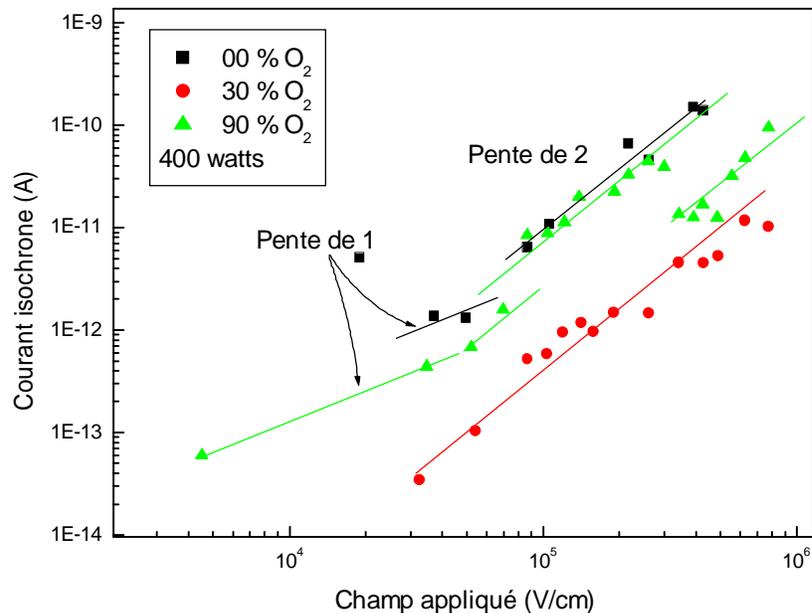
$N_c$  et  $N_t$  représentent la densité d'états dans la bande de conduction et la densité des pièges, respectivement.



**Figure II. 32:** Caractéristique courant-tension dans un diélectrique contenant des pièges.

Une étude plus poussée doit être menée pour confirmer ce résultat, par exemple le domaine de tension exploré doit être plus large (au minimum trois décades) et une étude de la variation du courant électrique en fonction de l'épaisseur des films doit être menée pour confirmer ces résultats.

La figure III. 33 représente la variation du courant isochrone en fonction du champ appliqué pour différents taux d'oxygène de films élaborés et avec une puissance de 400 watts.



**Figure III. 33:** Courant isochrone en fonction du pourcentage d'oxygène des films déposés avec une puissance de 400 watts.

On remarque une diminution du courant électrique enregistré avec l'addition de l'oxygène, le courant isochrone diminue de  $1,3 \cdot 10^{-12}$  A pour un film élaboré à partir d'un plasma de 100 % TMS à  $1 \cdot 10^{-13}$  A pour un film élaboré dans un mélange plasma de 30 % O<sub>2</sub>/70 % TMS et avec une valeur de champ appliqué de  $5,4 \cdot 10^4$  V/cm. Si le taux d'oxygène additif au plasma prend une forte valeur (90%) le courant électrique devient proche du courant de film élaboré dans un plasma de TMS pur.

### Conclusion:

Dans ce chapitre nous avons présenté dans un premier temps les résultats des mesures diélectriques des films élaborés dans différentes conditions de dépôt afin de déterminer l'effet de ces conditions sur les valeurs des pertes diélectriques et de la permittivité.

La variation du taux d'oxygène introduit dans le mélange précurseur induit une variation des propriétés diélectriques des films. Pour les faibles taux d'oxygène, une valeur de la

permittivité proche de 3,9 a été obtenue alors que pour les forts taux d'oxygène, on obtient une valeur de la permittivité supérieure à 4,1. Ces derniers films présentent par conséquent, les valeurs de pertes diélectriques les plus faibles. L'augmentation de la puissance de décharge peut induire une légère amélioration des propriétés diélectriques de films élaborés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié la variation des courants électriques dans les films en fonction du temps de la polarisation. Cette étude a permis de suggérer le mécanisme peut être à l'origine de la conduction dans ces films. La non superposition du courant de charge et de décharge ainsi que l'allure du courant isochrone qui présente deux domaines de variation (une variation avec une pente de 1 pour les faibles champs suivie d'une variation avec une pente de 2 pour les forts champs) nous laisse suggérer une conduction limitée par charge d'espace qui serait à l'origine des phénomènes de transport du courant électrique.

## *Conclusion générale*

L'étude des propriétés physico-chimiques des films élaborés à partir de vapeurs de TMS a révélé que l'augmentation de la puissance de décharge favorise la formation de films denses à travers la diminution des groupements méthyles. Cette densification est accompagnée par une élimination des éléments hydroxyles. L'introduction de l'oxygène en mélange avec les vapeurs de TMS a favorisé la formation de liaisons SiOSi. Des films de nature inorganiques et de type  $\text{SiO}_x$  ont été déposés pour les forts taux d'oxygène (90%) dans le précurseur et ce quelle que soit la valeur de la puissance de décharge. La diminution de l'angle  $\text{SiOSi}$  influe sur la présence des éléments hydroxyles dans les films.

Les mesures diélectriques faites sur des films élaborés dans de différentes conditions de dépôt ont montré que ces conditions ont un effet sur la variation des valeurs de pertes diélectriques et de la permittivité. L'augmentation de la puissance de décharge plasma micro-onde peut améliorer les propriétés diélectriques des films par une variation de leur densification. La variation du taux d'oxygène introduit dans le plasma modifie les propriétés diélectriques des films, par le changement de leur structure. Selon le taux d'oxygène introduit, nous avons obtenu des films de faibles permittivité ( $\epsilon_r \approx 3,8$ ) lorsque le taux d'oxygène varie de 0 à 50%, des films de forte permittivité entre 5 et 7 pour un taux d'oxygène de 70 % et des films avec des valeurs de permittivité proche de celle de l'oxyde de silicium (à 90% d'oxygène). La corrélation des résultats de l'analyse FTIR et des mesures diélectriques montre le rôle qu'ont les groupements hydroxyles dans le changement de la valeur de la permittivité et des pertes diélectriques.

Une étude des réponses des films à une excitation indicielle a montré la présence de courants transitoires quel que soit les conditions d'élaborations utilisées. La non superposition du courant de charge et de décharge ainsi que les courbes des courants isochrones qui ont montré une variation avec une pente de 1 pour les faibles valeurs de champs appliqués et une variation avec une pente de 2 pour les forts champs, nous a permis de suggérer la présence dans les films d'un mécanisme de conduction limité par charge d'espace. L'augmentation de la puissance de décharge induit une diminution du courant dans les films déposés, ainsi que l'addition de l'oxygène qui a permis également une diminution du courant de fuite dans les films élaborés. Signalons, que pour

confirmer la présence d'un mécanisme limité par charge d'espace dans les films élaborés, des études plus poussées doivent être menées. L'étude des courants isochrones en fonction de l'épaisseur de films et dans de large domaine de variation du champ appliqué (3 à 4 décades) permettrait de mieux conclure quant à la présence d'un mécanisme de conduction contrôlé par charge d'espace. De plus, l'étude du comportement électrique de ces films sous l'effet de contraintes thermiques durant la mesure ou avant la mesure (recuit thermique) permettrait sans doute de donner des informations d'une part sur les mécanismes de transport électriques et d'autre part sur les espèces présentes dans les films et responsables de l'évolution des propriétés électriques et physico-chimiques de ceux-ci.

# Bibliographie

- [1] H. Hidalgo  
« Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde ». Thèse de doctorat en Sciences de l'Université de Limoges, (2003).
- [2] Les dépôts, site Internet <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>.
- [3] Ion Beam Assisted Deposition (IBAD). Site internet.  
[http://cim.aamu.edu/French/cim\\_aamu\\_edufr.htm](http://cim.aamu.edu/French/cim_aamu_edufr.htm).
- [4] M. Chayani  
« Spécificité structurale et propriétés d'oxyde de silicium déposé par procédé plasma ». Thèse de doctorat en Sciences de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [5] Chapman, N. Brian « Glow discharge processes » (1980), by John Wiley and Sons (USA).
- [6] J. Perrin, « Synthèse par décharge », Ecole d'été, (1983). Edition de physique.
- [7] N. Benissad  
« Dépôt d'oxyde de silicium dans un réacteur plasma micro-ondes de grand diamètre en mélange hexamethyldisiloxane / oxygène ». Thèse de doctorat en Sciences de l'Université Paris XI Orsay, (1999).
- [8] C. Bourreau  
« Croissance et caractérisation de couches minces d'oxyde de silicium obtenues par plasma de composés organosiliciés (HMDSO, TEOS) ». Thèse de doctorat de l'institut des matériaux de Nantes.
- [9] A. Granier, F. Nicolazo, C. Vallee, A. Goulet, G. Turban and B. Grolleau, Plasma Sources Sci. Technol. Vol 6 (1997), pp147-156.
- [10] Y. Song, T. Sakurai, K. Kishimoto, K. Maruta, S. Matsumoto and K. Kikuchi, Vacuum Elsevier Science Ltd. Vol 4, number 4 (1998), pp 525-530.
- [11] R. Saida  
« Etude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasmas froids ». Thèse de doctorat d'état de l'Université de Constantine, (2003).
- [12] J. Zhang and E. R. Fisher, J. Phys. Chem. B. Vol 108, number 28 (2004), pp 9821-9828.
- [13] C. Raynaud, J. of Non-Crystalline Solids. Vol 280 (2001), pp 1-31.
- [14] M. Park, C. W. Teng, V. Sakhrani, M. B. McLaurin, R. M. Kolbas, R. C. Sanwald, R. J. Nemanich, J. J. Hren and J. J. Cuomo, J. of Appl. Phys. Vol 89, number 2 (2001), pp1130-1137.
- [15] G. Dennler

- « Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères : étude de la première phase de dépôts ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (2002).
- [16] L. Agrés, Y. Segui, R. Delsol and P. Raynaud, *J. Appl. Polym. Sci.* Vol 61 (1996), pp 2015-2022.
- [17] P. Lauque, H. Carchano et C. Jacolin, *Eur. Poly. J.* Vol 32, number 6 (1996), pp 725-733.
- [18] L. Peters, *Semiconductor International*, Juin 2000.
- [19] R. K. Laxman, N. H. Hendricks, B. Arkles and T. A. Tabler, *Semiconductor International*. Vol 23m number 13 (2000), pp 10.
- [20] K. Aumaille  
« Etude comparative de procédé de dépôt par plasma d'organosiliciés: TEOS, HMDSO, HMDSN ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, (1997).
- [21] A. Zenasni,  
« Couches à faibles permittivités diélectriques élaborés par plasma micro-onde d'organosiliciés ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (2003).
- [22] D. Magni, C. Deschenaux, A. Creatore and P. Fayet, *J. of Appl. Phys. D: Appl. Phys.* Vol 34, (2001), pp 87-94.
- [23] K. Teshima Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, *Thin Solid Films*. Vol 420-421 (2002), pp 324-329.
- [24] A. Hallil  
« Synthèse par décharge luminescente RF et caractérisation de couches minces de carbone amorphe hydrogène. Diagnostic de la décharge par sonde de Langmuir ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1995).
- [25] M. A. Bica de Moraes, S. F. Durrant and F. P. Rouxinol, *Thin Solid Films*. Vol 398-399 (2001), pp 591-596.
- [26] A. Grill and V. Patel, *J. of Appl. Phys.* Vol 85, number 6 (1999), pp 3314-3318.
- [27] C. S. Yang, Y. H. Yu, K. M. Lee, H. J. Lee and C. K. Choi, *Thin Solid Films*. Vol 435 (2003), pp 165-169.
- [28] H. J. Lee, K. S. Oh and C. K. Choi, *Surface and Coatings technology*. Vol 171 (2003), pp 269-301.
- [29] F. Kraus, S. Cruz and J. Müller, *Sensors and Actuators*. Vol B88 (2003), pp 300-311.
- [30] S. Nušpůrk, *J. of Non-Crystalline Solids*. Vol 299-302 (2002), pp 1033-1041.
- [31] R. Szeto and D. W. Hess, *J. of Appl. Phys.* Vol 52, number 2 (1980), pp 903-908.
- [32] J. Song, G. S. Lee and P. K. Ajmera, *Thin Solid Films*. Vol 270 (1995), pp 512-516.
- [33] P. Bergonzo and L. W. Boyd, *J. of Appl. Phys.* Vol 76, number 7 (1994), pp 4372-4376.
- [34] S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdan and Z. Takkouk, *Thin Solid Films*. Vol 250 (1994), pp 206.
- [35] S. Sahli, S. Rebiai, P. Raynaud, Y. Segui, A. Zenasni and S. Mouissat, *Plasmas and Polymers*. Vol 7, number 4 (2002), pp 327-340.

- [36] G. F. Leu, A. Brockhaus and J. Engremann, *Surface and Coatings technology*. Vol 174-175 (2003), pp 928-932.
- [37] Y. Inoue, H. Sugimura and O. Takai, *Thin Solid Films*. Vol 345 (1999), pp 90-93.
- [38] M. F. A. M. Van Hest, A. Klaver, D. C. Schram and M. C. M. Van de Sanden, *Thin Solid Films*. Vol 449 (2004), pp 40-51.
- [39] K. T. Queeney, M. K. weldo, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta and R. L. Opila, *J. of Appl. Phys.* Vol 87, number 3 (2000), pp 1322-1330.
- [40] N. Til and M. W. C. dharma-Wardana, *J. of Appl. Phys.* Vol 86, number 1 (1999), pp 387-395.
- [41] E. Bouvier  
« Etude de la nature de couches barrières à l'xygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration ». Thèse de doctrat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1999).
- [42] D. F. Lai, J. Robertson and W. I. Milne, *Thin Solid Films*. Vol 383 (2001), pp 220-223.
- [43] G. Lucovsky, M. J. Martini, J. K. E. A and Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol B5 (1987), pp 530.
- [44] D. W. Oxtoby, N. H. Nachtrieb and W. A. Freeman, « Principles of modern chemistry », 2<sup>nd</sup> Edition, Saunders (1987).
- [45] F. Iacona, G. Ceriola and F. La Via, *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol 4 (2001), pp 43-46.
- [46] I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* Vol 50 (1987), pp 320.
- [47] R. M. Almeida and C. G. Pantano, *J of Appl. Phys.* Vol 68, number 8 (1990), pp 4225-4231.
- [48] V. G. Plotnichenko, V. O. Sokolov and E. M. Dianov, *J. of Non-crystalline Solids*. Vol 261 (2000), pp 186-194.
- [49] D. S. Kim and Y. H. Lee, *Thin Solid Films*. Vol 283 (1996), pp 109-118.
- [50] P. Raynaud, T. Amilis and Y. Segui, *Applied Surface Science*. Vol 138-139 (1999), pp 285-291.
- [51] J. L. Jauberteau, J. Aubreton and I. Jauberteau, *International Journal of Mass Spectrometry* (1999), pp 63-77.
- [52] S. Hadj Moussa  
« Elaboration par plasmas froids et caractérisation de couches minces de polysilazane ». Thèse de magister, Université de Constantine (1990).
- [53] M. Latreche  
« Contribution à l'étude des procédés de croissance de films minces obtenus par plasma RCER à partir de monomères organosiliciés ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1993).
- [54] C. Haluschka, C. Engel and R. Riedel, *Journal of the European Ceramic Society*. Vol 20 (2000), pp 1365-1374.
- [55] A. K. Jonscher, *Chelsea Dielectrics Press*. London (1983), Chapitre3.

- [56] R. Delsol  
« Etude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées, obtenues dans un plasma multipolaire à résonance cyclotronique électronique répartie ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1995).
- [57] A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, A. Rebiai and Y. Segui, *Surface and Coatings Technology*. Vol 174-175 (2003), pp 162-165.
- [58] C. S. Yang, Y. H. Yu, H. J. Lee, K. M. Lee and C. K. Choi, *Thin Solid Films*. Vol 475, Number 1-2 (2005), pp 150-154.
- [59] T. K. S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev and R. Kumar, *Thin Solid Films*. Vol 462-463 (2004), pp 156-160.
- [60] M.R. Wang, Rusli, M.B. Yu, N. Babu, C.Y. Li and K. Rakesh, *Thin Solid*. Vol 462-463 (2004), pp 219-222.
- [61] Y. Segui  
« Contribution à l'étude des mécanismes de conduction dans les films minces de polymère, Application à la passivation des composants à semi-conducteur ». Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1978).
- [62] H. J. Wintle, R. Bartnikas and R.M. Eichorn, *Engineering dielectrics*. Vol IIA, ASTM publications, Philadelphia, (1982), pp 239-353-354.
- [63] *Techniques d'ingénieur D 2 301* (2006). Site internet.  
<http://www.techniques-ingenieur.fr/informations/contacts.asp>
- [64] S. Sahli, S. Merahi, S. Mouissat, Z. Maakouf, S. Rebiai, A. Zenasni, P. Raynaud, Y. Segui  
"Investigations on the electrical properties of thin layers deposited from organosilicon/oxygen mixtures using plasma discharge". 5<sup>th</sup> Edward A. Bouchet International Conference on physics and high technology (EBIC'5), Hammamet (Tunisie), 11-15 Août (2003).
- [65] T.C. Chang, S.T. Yan, P.T. Liu, Z.W. Lin, H. Aoki, S.M. Sze, *Thin Solid Films*. Vol 447-448 (2004), pp 516-523.
- [66] S.A. Awan, R.D. Gould, S. Gravano, *Thin Solid Films*. Vol 355-356 (1999), pp 456-460.
- [67] R. Coelho, B. Aladenise, "Les diélectriques propriétés diélectriques des matériaux isolants". Edition Hermes, pp 25-45.
- [68] J.J. O'DWYER. "The theory of electrical conduction and breakdown in the solid dielectrics" P, Glarendon Press. Oxford, (1973), pp 82-105-163.

## **Résumé:**

Dans ce travail nous avons mené une étude de l'effet des paramètres de dépôt (puissance de décharge et taux d'oxygène additif dans le mélange plasma) sur les propriétés physico-chimiques et diélectriques de films minces déposés par plasma PECVD micro-onde dans un réacteur RCER à partir de vapeurs de TMS seul ou mélangées avec des proportions d'oxygène.

L'analyse physico-chimique de films déposés a révélé que pour les faibles taux d'oxygène, les films élaborés sont de nature organique, alors que pour les forts taux d'oxygène les films élaborés sont de nature inorganique et leur structure est proche de celle de l'oxyde de silicium. De plus, l'augmentation de la puissance de décharge produit une fragmentation plus prononcée de la molécule de TMS et induit une diminution des groupements méthyles et des éléments hydrogène.

La valeur de la permittivité varie en fonction du taux d'oxygène. Pour un taux d'oxygène de 90% la valeur de la permittivité est proche de celle de l'oxyde de silicium et les pertes diélectriques sont minimales, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenues par spectroscopie FTIR. Il apparaît que la valeur de la permittivité et des pertes diélectriques sont liées à la présence des éléments hydroxyles dans le film. Une incorporation plus prononcée des éléments hydroxyles provoque une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques. L'étude du courant électrique en fonction de la tension appliquée aux films élaborés suggère la présence d'un mécanisme de conduction limité par charge d'espace. L'addition de l'oxygène et l'augmentation de la puissance de décharge induisent une amélioration des propriétés électriques des films déposés.

## **Abstract:**

In this work the study of the effect of the deposition parameters (discharge power and additive oxygen rate in the mixture) on the physico-chemical and dielectric properties of thin films deposited by PECVD technique in microwave DCER plasma reactor from TMS vapors only or mixed with proportions of oxygen has been reported.

The physico-chemical analysis of deposited films show that for the weak rates of oxygen the elaborated layers are organic in nature, whereas, for the strong rates of oxygen the elaborate layers are inorganic in nature and their structure was close to that of the thermal silicon oxide. Moreover, the increase of the power discharge produces a more fragmentation of the TMS molecule and induced a reduction of the methyl and hydrogen groups.

The value of the permittivity varies according to the rate of oxygen in the mixture. For 90% rate of oxygen, the value of the dielectric constant is near to the value found for thermal silicon oxide and the dielectric losses were very low. This results corelate well with FTIR spectroscopy results. It appears that the value of the permittivity and the dielectric losses is linked to the presence of the hydroxyls elements in the elaborated films. A more incorporation of the hydroxyls elements lead to the increase of the permittivity and the dielectric losses. The study of the electric current according to the polarisation voltage suggests the presence of space charge mechanism. The addition of the oxygen and the increase of the discharge power lead to an improvement of the electric properties of the deposited films.

## المخلص:

يهتم هذا العمل بدراسة تأثير وسائط الترسيب ( طاقة التفريغ و نسبة الأوكسجين المضافة في مزيج البلازما) على الخصائص الفيزيوكيميائية والعزلية لشرايح الرقيقة المحضر بواسطة تقنية الطور البخاري المنشط بالبلازما (PECVD) ميكروموجية في مفاعل RCER انطلاقا من بخار رباعي مثيل السيلان (TMS) نقي أو ممزوج مع نسب من غاز الأوكسجين.

التحليل الفيزيوكيميائي لرقائق المترسب بين أن الرقائق المترسب في مزيج يحتوي على نسب ضعيفة من الأوكسجين هي ذات طبيعة عضوية، بينما نتحصل على رقائق ذات طبيعة لاعضوية وذات تركيبة مماثلة لأوكسيد السيلسيوم الحراري عند استعمال نسب عالية من الأوكسجين. ارتفاع طاقة التفريغ يؤدي إلى زيادة التقطيع لجزيئة رباعي ميثيل السيلان (TMS) مما ينتج عنه انخفاض في عناصر الهيدروجين و الميثيل.

التغير في النسب الأوكسجين في مزيج البلازما يؤدي إلى تغير قيم سماحية الرقائق. عند نسبة % 90 أوكسجين نتحصل على قيم سماحية قريبة من سماحية أوكسيد السيلسيوم و قيم الضياع في العزلية ضعيفة ، مما يوافق النتائج المتحصل عليها عن طريق التحليل الفيزيوكيميائي. يتبين من خلال النتائج المحصل عليها أن قيم السماحية و الضياع في العزلية مرتبط بتواجد عناصر الهيدروكسيل ( OH ) في الرقائق المترسب ، حيث أن ارتفاع قيم السماحية و الضياع في العزلية ناتج عن ارتباط كبير لعناصر الهيدروكسيل. دراسة التيار الكهربائي بدلالة فرق الكمون المطبق على الرقائق المحضرة بين تواجد ناقلية limité par charge d'espace. الارتفاع في قيم إستطاعة التفريغ و نسب الأوكسجين يؤدي إلى تحسين الخصائص الكهربائية للرقائق المترسب.

# Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Microsystème et Instrumentation et a été dirigé par le Professeur **S. SAHLI**. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et mes vifs remerciements pour la confiance qu'il a mise en moi en me confiant ce sujet. J'ai pu apprécier durant la réalisation de ce travail, ses précieux conseils scientifiques, sa grande disponibilité. Je salue son dynamisme et son esprit de travail ainsi que toutes les qualités humaines qu'ils portent.

Mes vifs remerciements à Mme **F. MANSOUR**, Professeur au département d'électronique, Université de Constantine pour l'honneur qu'elle m'a fait d'accepter d'être la présidente de ce jury. Les mesures diélectriques ont été réalisées grâce à sa précieuse collaboration.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr **M. S. AIDA**, professeur au département de physique, Université de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter de juger mon travail.

Que Mr **A. BELLEL** Maître de conférence au département d'électronique, Université de Constantine, trouve ici ma profonde gratitude pour avoir accepté de participer au jury de ce travail.

Je suis également très reconnaissant à Mr **A. Zenasni** du Laboratoire de Génie Electrique\* pour sa collaboration dans la préparation des échantillons, à Mme **S. REBIAI**, Mr **A. TELIA** et Mr **M. T. BENHABILES**, Maîtres de conférence au département d'électronique, Université de Constantine pour leur sympathie et leur soutien moral.

Je ne pourrais jamais terminer sans oublier de remercier tous les membres de l'équipe Plasma du LMI, je les remercie pour les nombreuses discussions scientifiques qui m'ont beaucoup appris et pour les bons moments qu'ils ont partagés avec moi.

Je tiens à remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

\* Adresse actuelle : Laboratoire d'Electronique, Technologies et Instrumentation (LETI), Grenoble, France.

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I:</u></b>	<b><i>Généralités sur les couches minces et présentation Des détails expérimentaux</i></b>
<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I. 1 Généralités sur les dépôts de couches minces:.....</b>	<b>3</b>
I. 1. 1 Dépôt chimique en phase vapeur:.....	3
I.1. 2 Dépôt par évaporation thermique sous vide:.....	4
I.1. 3 Dépôt thermique par faisceaux d'ions :.....	5
I. 1. 4 Dépôt des couches minces par plasma PECVD:.....	5
<b>I. 2 Rappels sur les décharges électriques:.....</b>	<b>6</b>
I. 2. 1 Décharge plasma:.....	7
I. 2. 2 Définition du plasma: .....	7
I. 2. 3 Décharge luminescente :.....	8
I. 2. 4 Définition du degré d'ionisation :.....	8
I. 2. 5 Décharge DC (Direct Current):.....	10
I. 2. 6 Décharge radio fréquence RF:.....	10
I. 2. 7 Décharge micro onde ou MW (Micro Wave): .....	11
<b>I.3 L'intérêt de la technologie plasma:.....</b>	<b>11</b>
<b>I. 4 Dépôt de l'oxyde de silicium par PECVD :.....</b>	<b>11</b>
I. 4. 1 Les précurseurs utilisés pour déposer l'oxyde de silicium :.....	12
I. 4. 1. 1 Le silane SiH <sub>4</sub> : .....	12
I. 4. 1. 2 Les organosiliciées:.....	13
<b>I. 5 Les domaines d'application des couches minces d'oxyde de silicium: .....</b>	<b>14</b>
<b>I. 6 Détails expérimentaux :.....</b>	<b>15</b>
I. 6. 1 Présentation du réacteur RCER :.....	15
I. 6. 2 Présentation du produit de synthèse utilisé dans ce travail: .....	16
I. 6. 3 Banc de caractérisation physico-chimique (spectroscopie FTIR):.....	17

I. 6. 4 Banc de caractérisation diélectrique :.....	18
I. 6. 5 Banc de caractérisation électrique :.....	19
<b>Conclusion.....</b>	<b>19</b>

**Chapitre II :**                      *Les caractéristiques physico-chimiques des films élaborés*

<b>Introduction.....</b>	<b>20</b>
<b>II.1 Analyse de cinétique de croissance des couches déposées à partir de mélanges TMS/O<sub>2</sub>: .....</b>	<b>20</b>
II.1.1 Caractéristiques physiques des dépôts:.....	20
<b>II. 2 Etude FTIR de films déposés dans un plasma de TMS pur:.....</b>	<b>23</b>
<b>II.3 Effet de l'addition de l'oxygène aux vapeurs de TMS sur l'évolution des spectres infrarouge des films élaborés: .....</b>	<b>24</b>
II. 3. 1 Films déposés à une puissance de 200 watts:.....	24
II. 3. 2 Evolution du pic SiOSi en fonction du taux d'oxygène :.....	29
<b>II. 4 Effet de la puissance de décharge sur l'évolution des spectres infrarouges:.....</b>	<b>34</b>
II. 4. 1 Films déposés dans un plasma de TMS pur:.....	34
II. 4. 2 Films déposés à partir d'un mélange contenant un faible taux d'oxygène dans le mélange: .....	37
II. 4. 3 Films déposés à partir d'un mélange contenant un fort taux d'oxygène:.....	39
<b>Conclusion:.....</b>	<b>41</b>

**Chapitre III :**                      *Propriétés diélectriques des films déposés*

<b>Introduction:.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.1 Élaboration des structures:.....</b>	<b>43</b>
<b>IV. 2 Variation générale de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de fréquence:.....</b>	<b>44</b>
IV.2.1 Permittivité:.....	44
IV.2.2 Pertes diélectriques:.....	46
<b>IV. 3 Effet de l'addition de l'oxygène sur les caractéristiques diélectriques des films élaborés:.....</b>	<b>49</b>
IV. 3. 1 Permittivité:.....	49
IV. 3. 2 Pertes diélectriques:.....	50
IV. 3. 3 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur de la permittivité:.....	51
IV. 3. 5 Effet des groupements hydroxyles sur la valeur des pertes diélectriques:.....	52

<b>IV. 4 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeur de TMS pur:</b> .....	<b>53</b>
IV. 4. 1 Permittivité:.....	53
IV. 4. 2 Pertes diélectriques:.....	55
<b>IV. 5 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeur de 50% O<sub>2</sub>/50% TMS:</b> .....	<b>57</b>
IV. 5. 1 Permittivité:.....	57
IV. 5. 2 Pertes diélectriques:.....	58
IV. 5. 3 Effet de la puissance de décharge sur les films déposés dans un plasma de vapeurs de 90% O <sub>2</sub> /10% TMS:.....	59
<b>IV. 6 Réponse indicielle à un échelon de tension :</b> .....	<b>61</b>
IV. 6. 1 Courant de charge et de décharge :.....	61
IV. 6. 2 Détermination du mécanisme régissant le régime transitoire du courant dans les films élaborés dans un plasma du TMS pur:.....	64
IV. 6. 3 Détermination de mécanisme de conduction dans les films élaborés dans un plasma du TMS pur:.....	68
IV. 6. 4 Effet de la puissance de décharge sur l'évolution du courant électrique:.....	69
IV. 6. 5 Effet de l'addition de l'oxygène sur l'évolution du courant électrique de films élaborés:.....	70
<b>Conclusion:</b> .....	<b>75</b>
<b>Conclusion générale.</b> .....	<b>76</b>
<b>Bibliographie.</b> .....	<b>78</b>