

République Algérienne Démocratique et Populaire

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR**

Département d'Electronique

**N° d'ordre :
Série :**

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister
En Electronique

OPTION

Systemes Microélectroniques et Matériaux

Par

Melle CHABANE Rayene

THEME

**ÉTUDE DE L'EFFET DE LA POLARISATION DU SUBSTRAT SUR
LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ELECTRIQUES DE
FILMS MINCES DEPOSES PAR PLASMAS RCER A PARTIR DE
MELANGES HMDSO/O₂**

Soutenu le : 13 / 06 / 2005

Devant le jury composé de:

<u>Président:</u>	F. MANSOUR	Prof. à l'Université de Constantine
<u>Rapporteur:</u>	S. SAHLI	Prof. à l'Université de Constantine
<u>Examineurs:</u>	M.S. AIDA	Prof. à l'Université de Constantine
	A. BELLEL	M.C. à l'Université de Constantine

Ce travail a été supporté par l'action intégrée CMEP 04 MDU613

Chapitre I

Généralités sur les plasmas

Chapitre II

Effet de la polarisation du substrat
sur les propriétés physico-chimiques
des couches minces déposées

Chapitre III

Caractérisation électrique des films
déposés
Essai de corrélation

Introduction

Générale

Dans l'industrie microélectronique au silicium, la course à une miniaturisation des composants pour une intégration de plus en plus poussée se trouve actuellement confrontée aux problèmes des hautes températures utilisées pour faire croître l'oxyde de silicium.

En effet, les dimensions des composants intégrés devenant de plus en plus réduites, rendent le fonctionnement du dispositif intégré plus sensible à la présence des défauts dans le matériau semi-conducteur. A cet effet, les hautes températures de préparation de l'oxyde de silicium thermique ($> 900^\circ$) deviennent un handicap majeur dans l'évolution de ces technologies.

Il s'est alors vite avéré indispensable de trouver un matériau diélectrique susceptible de remplacer l'oxyde de silicium thermique et qui serait déposé à basse température, condition beaucoup plus compatible avec les exigences des nouvelles technologies microélectroniques VLSI et ULSI (Very Large Scale Integration et Ultra Large Scale Integration, respectivement).

La réalisation de dépôt par voie chimique assisté par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) permet de réduire la température du substrat durant l'élaboration, c'est pourquoi les plasmas sont aujourd'hui répandus dans de nombreux domaines autre que la microélectronique:

- l'optique (dépôts de films de SiO_2 et Si_3N_4 servant de films interférentiels anti-UV, film antireflet en SiO_xN_y [1]).
- la mécanique (dépôts durs de SiC , diamant et CN_x)
- les emballages agroalimentaires [2].
- la modification de l'état de surface de polymères.
- le biomédical (stérilisation par plasma [3]).

De nombreuses techniques sont utilisées pour l'élaboration de couches minces inorganiques de type SiO_x et organiques de formule générale $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ou $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z\text{N}_w$. Les précurseurs utilisés pour déposer ces couches minces peuvent être des produits non toxiques et non explosifs contrairement au silane (SiH_4). Ces produits qu'on appelle "organosiliciés", et dont les trois principaux sont le tétraéthylorthosilicate, l'hexaméthylidisiloxane et l'hexaméthylidisilazane notés, respectivement, TEOS [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$], HMDSO [$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$] et HMDSN [$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$] permettent de déposer des films minces diélectriques [4][5][6].

Toutefois, il est à noter, que quel que soit le type de l'organosilicié utilisé, il faut tenir compte des paramètres de dépôt et du dispositif expérimental d'élaboration.

L'objectif principal de ce travail consiste à caractériser des couches minces, de composition proche de celle de la silice thermique ou à caractère organique, obtenues à partir de vapeurs de HMDSO (pur ou dilué dans de l'oxygène), et ce, en faisant varier certaines conditions d'élaboration telles que la puissance de décharge injectée et la polarisation RF imposée au substrat.

Le présent travail fait suite en fait à plusieurs travaux menés au sein du LMI (Laboratoire de Micro-système et instrumentation) en collaboration avec le LGET (Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse).

Le mémoire présenté a été structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre a été consacré à une brève présentation de généralités sur les plasmas, le produit organosilicié utilisé pour déposer les couches minces de type SiO_x , ainsi qu'à la description du dispositif expérimental employé.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'analyse physico-chimique des films élaborés par plasma en partant d'un mélange de vapeurs d'hexaméthylidisiloxane pures ou diluées dans de l'oxygène. Un intérêt particulier sera porté à l'analyse de l'effet de la polarisation du substrat et de la puissance de décharge sur les spectres FTIR des films élaborés.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons la caractérisation diélectrique des couches minces déposées en fonction des conditions de dépôt et plus particulièrement la polarisation du substrat. Une étude des réponses des films à un échelon de tension sera abordée. Une corrélation avec l'étude physico-chimique permettra une meilleure compréhension des propriétés électriques des films déposés dans le réacteur RCER à partir du mélange HMDSO/ O_2 .

Une conclusion sur l'ensemble de cette étude sera présentée à la fin de ce mémoire.

1. Introduction

L'étude menée dans ce mémoire s'intéresse à l'analyse de l'effet de certaines conditions de dépôt sur les propriétés électriques et les propriétés physico-chimiques de films minces déposés par plasma froid à partir de molécules d'hexaméthylsiloxane pures ou diluées dans de l'oxygène.

Dans un premier lieu, nous présenterons dans ce chapitre quelques notions sur les plasmas, les couches minces de type SiO_x et $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, ainsi qu'une description du produit de synthèse et du bâti de dépôt utilisés.

2. Les plasmas

On désigne par le terme "plasma" un gaz, partiellement ionisé, composé d'atomes (ou molécules) neutres, d'ions et d'électrons dont la charge totale est nulle.

Sur l'échelle de transformation de la matière, on classe les plasmas comme étant le quatrième état de la matière après les trois états classiques : solide, liquide et gazeux.

Les plasmas froids sont des plasmas faiblement ionisés. Les électrons sont les particules fondamentales du plasma grâce à leur mobilité (énergie cinétique moyenne) qui est beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes (ions, molécules ou atomes). Ils sont responsables en grande partie des dissociations, ionisations et excitations dans la décharge.

Rappelons qu'on peut obtenir un plasma par la fragmentation d'un gaz sous faible pression en appliquant une décharge électrique entre deux électrodes.

3. Principe d'une décharge électrique

L'application d'un champ électrique sur des charges résiduelles présentes dans un réacteur (généralement sous faible pression) peut générer, lorsqu'on atteint une certaine valeur de tension, une radiation qu'on appelle "**décharge électrique**". Cette dernière est un ensemble de phénomènes physico-chimiques et électriques accompagnés par le passage d'un courant électrique initialement neutre. La décharge électrique utilisée pour déposer des matériaux en couches minces est appelée "décharge luminescente" (glow discharge).

Selon la fréquence excitatrice f appliquée par le générateur, on peut distinguer trois types de plasmas. Avant de présenter ces trois types de plasmas, rappelons que la fréquence plasma électronique f_{pe} et la fréquence plasma ionique f_{pi} sont données par les relations [7] :

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_i e^2}{m_i \epsilon_0}}$$

où n_e et n_i sont la densité électronique et la densité ionique, respectivement.

m_e et m_i désignent la masse des électrons et des ions, respectivement.

e est la charge électronique.

- Les plasmas basses fréquences ($f < f_{pi} < f_{pe}$) : $f < 450 \text{ kHz}$, les ions comme les électrons répondent aux variations instantanées du champ alternatif.
- Les plasmas radiofréquences ($f_{pi} < f < f_{pe}$) : dans une gamme de fréquence s'étendant entre 0.5 et quelques MHz, les électrons du plasma continuent à suivre le signal électrique alors que les ions sont confinés ou piégés. La fréquence RF la plus utilisée est 13.56 MHz.
- Les plasmas micro-ondes ou hyperfréquences ($f_{pi} < f_{pe} < f$) : dans ce type de plasma, les électrons et les ions ne peuvent plus suivre les variations du champ électrique. La fréquence d'excitation des plasmas micro-ondes destinés au dépôt de couches minces a été fixée à 2.45 GHz.

4. Les couches minces de silice thermique

La silice thermique (SiO_2) désigne un oxyde de silicium formé par l'oxydation du Silicium. Elle est très stable chimiquement et ses propriétés physiques et chimiques ne sont pas affectées par l'humidité ou par un traitement thermique modéré. La silice thermique n'absorbe pas d'eau et elle présente une grande adhérence à son substrat (Si). Par ailleurs, les oxydes de

Silicium présentent une faible permittivité ($\epsilon_r=3.9$ à 1MHz) et supportent de forts champs électriques de claquage ($E=1.1.10^7\text{V/cm}$) [8].

Pour ces raisons, l'utilisation de la silice thermique est devenue, depuis le début des années soixante, un standard en matière de matériaux pour la microélectronique.

Dans le tableau I-1, nous avons présenté quelques données sur les propriétés thermiques, optiques, électriques et mécaniques de la silice thermique [8] :

<i>Grandeur physique</i>	<i>Valeur</i>
Densité	2.22 g/cm^3
Indice de réfraction	1.456
Résistivité électrique	$10^{14} - 10^{16} \Omega/\text{cm}$
Champ de claquage	10^7 V/cm
Température de diffusion	1600°C
Constante diélectrique (à 200°C)	3.8
Coefficient de dilatation thermique	$5.5 \cdot 10^{-7} /^\circ\text{C}$
Conductivité thermique	1.3 W/m/K
Dureté	10 GPa

Tableau I-1 : Caractéristiques de la silice thermique SiO_2

5. Les précurseurs siliciés utilisés pour déposer des couches minces de silice

Nombreux produits à base de Silicium peuvent être utilisés pour déposer de la silice. En fait, selon les propriétés désirées du matériau élaboré et l'application auquel on le destine, le choix du précurseur se fait.

a. La filière du silane

La filière du silane comprend principalement le silane (SiH_4) et le disilane (Si_2H_6). Ces gaz sont utilisés en mélange avec de l'oxygène ou du protoxyde d'azote (N_2O). Le silane doit être manipuler avec précaution à cause de son inflammabilité en présence de l'oxygène.

b. La filière des organosiliciés

Une des principales familles de précurseurs utilisés pour le dépôt de films siliciés est la famille des organosiliciés. Un organosilicié est une grosse molécule composée d'une partie organique et d'un ou plusieurs atomes de silicium. L'ossature de la plupart des molécules organosiliciées est composée de la liaison Si-O dont l'un des atomes est entouré de groupements carbonés (méthyle, éthyle,etc), afin d'avoir des molécules en architectures variables selon le besoin, telles que le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

L'utilisation des organosiliciés comme précurseurs réside dans le fait qu'ils soient peu toxiques et non explosifs contrairement au silane (SiH_4). Néanmoins, ils présentent l'inconvénient de générer des contaminations de carbone ce qui n'est pas le cas du SiH_4 . Cependant, la difficulté est de trouver les bonnes conditions d'élaboration et du fonctionnement du réacteur afin d'obtenir une stœchiométrie voisine de la silice thermique. Pour atteindre ce but, on y parvient, généralement, en diluant les organosiliciés dans de l'oxygène ou le protoxyde d'azote N_2O .

6. Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des films étudiés dans ce travail

Le gaz précurseur utilisé pour le dépôt des couches minces considérées dans notre étude est un monomère de la famille des organosiliciés, il s'agit de l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). L'utilisation de ce produit se développe, essentiellement, dans le domaine des couches protectrices et des couches barrières [9]. Ce produit est liquide dans les conditions normales de température et de pression. Comme la plupart des organosiliciés, le HMDSO présente les mêmes qualités citées au-dessus. En plus de son faible coût et sa facilité d'emploi, sa tension de vapeur saturante est élevée par rapport à celle du TEOS, ce qui permet de l'évaporer à des températures plus faibles que celles nécessaires pour les molécules de TEOS. Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure I-1.

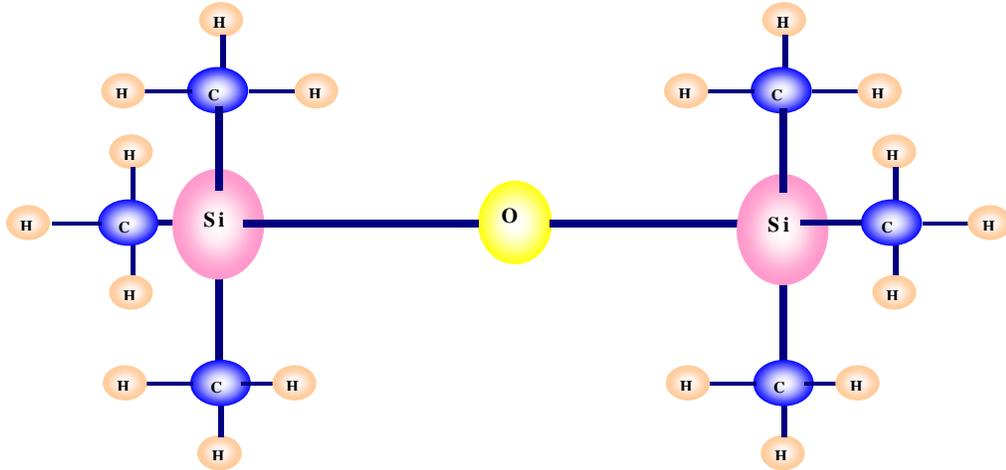


Figure I-1 : Formule chimique développée de la molécule de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO)

Les films élaborés à partir de cet organosilicié présentent de nombreuses propriétés intéressantes, une bonne adhérence sur différents substrats ainsi qu'une bonne transparence des dépôts.

Ses caractéristiques sont présentées sur le tableau I-2 [5] :

Caractéristique	Valeur
Masse molaire	162,38 (g/mol)
Densité	0,764 (g.cm ⁻³)
Pureté	99 (%)
Température d'ébullition	99 (C°)

Tableau I-2 : Caractéristiques de l'hexaméthylsiloxane (HMDSO)

7. Procédés de dépôt des couches minces de type SiO_x

Diverses techniques permettent l'obtention de films d'oxyde de Silicium. Certaines, comme la CVD thermique (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des températures du substrat relativement élevées. Pour travailler à des plus basses températures que celles utilisées

en CVD thermique, on a recours à l'augmentation de la réactivité des gaz utilisés dans le procédé avant qu'ils n'atteignent le substrat. Cela peut être accompli en fournissant de l'énergie aux réactifs par excitation en phase gazeuse, c'est-à-dire en créant une décharge. C'est ainsi que le principe d'un dépôt par PECVD (Dépôt par Voie Chimique assisté par Plasma) s'est accru.

- **Dépôt par PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)**

Cette technique est la plus utilisée dans le domaine du dépôt de la silice à basse température. Elle est très flexible et peut être adaptée aux besoins industriels tels que les dépôts et /ou le traitement de grandes surfaces.

▼ **Principe de la PECVD**

Le principe de dépôt par PECVD repose sur la création de particules ou des espèces à déposer par l'apport énergétique des électrons créés entre deux électrodes soumises à un champ électrique appliqué E . La fragmentation des molécules introduites dans le réacteur est la source principale des espèces rentrant dans la croissance du film.

La PECVD fait toujours appel à l'utilisation d'une source gazeuse qui après ionisation de ces molécules par les électrons énergétiques du plasma fait croître le matériau à déposer.

L'avantage de la PECVD réside dans le dépôt d'une grande variété de matériaux sur différents types de substrats (les substrats qui ne supportent pas des hautes températures) en variant simplement l'un des paramètres suivants:

- la pression dans l'enceinte
- le débit des gaz précurseurs
- la puissance de décharge
- la température du substrat
- la polarisation du substrat

Le mécanisme de dissociation principale est dû aux collisions avec les électrons énergétiques du plasma :

$$RX + e^- \rightarrow R + X + e^-$$

8. Le dispositif expérimental de dépôt des films étudiés

Le dispositif qui a été utilisé pour l'élaboration des couches minces organosiliciées, objet de notre étude, est un réacteur de type RCER (réacteur à Résonance Cyclotronique Electronique Répartie) (figure I-2).

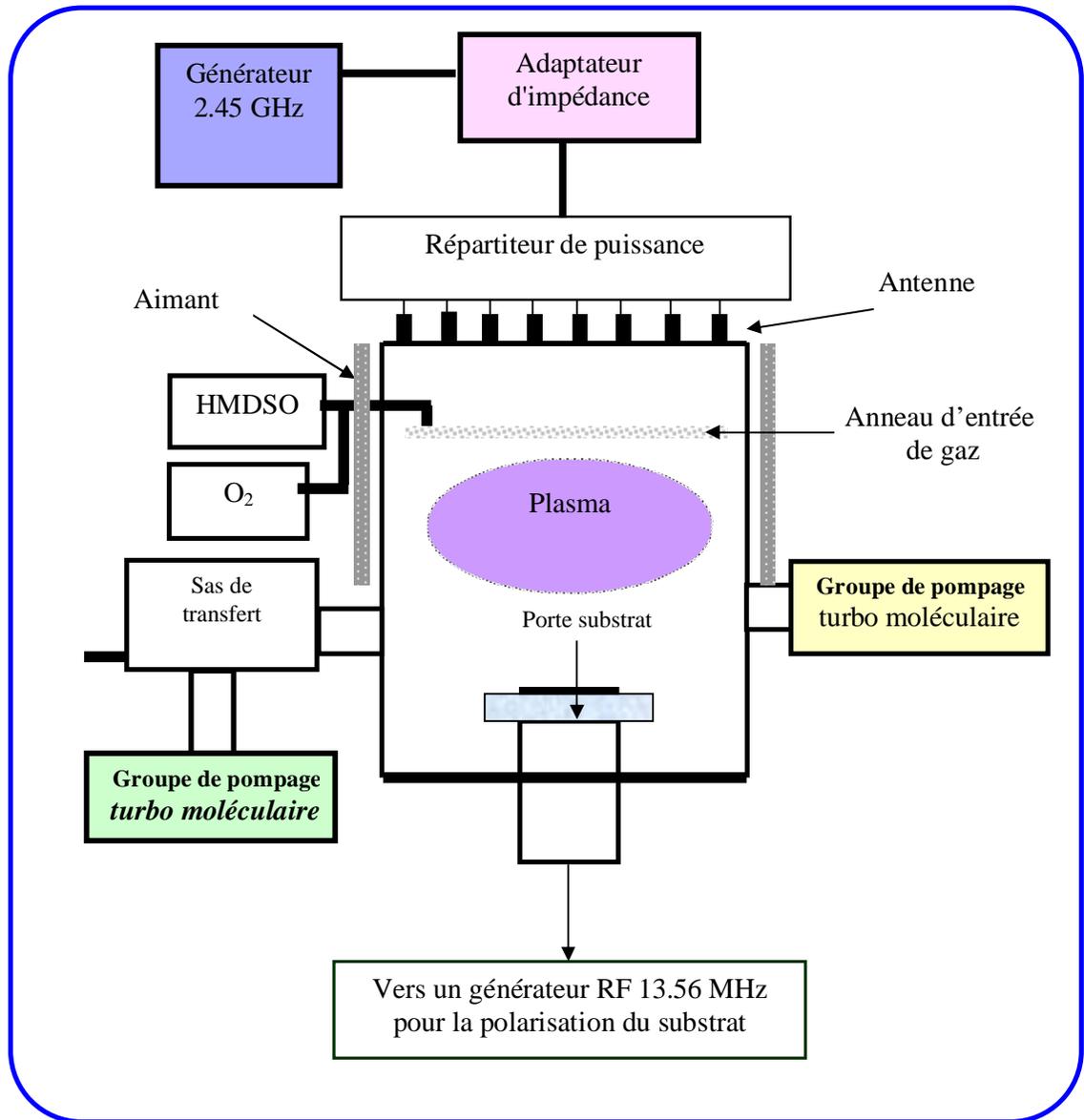


Figure I-2 : Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt par plasma micro-onde des films étudiés

Les sources RCER sont des sources à haute densité ionique (10^{11} cm^{-3}) et à énergie électronique élevée (5 à 10 eV). Ces fortes densités ioniques sont employées pour le dépôt de couches minces comme les couches de silice.

Le principe du RCE consiste à superposer un champ électrique de l'onde incidente et un champ magnétique qui lui est perpendiculaire. Les électrons se déplacent selon une série de rotation le long de la ligne du champ magnétique à une fréquence cyclotron [8] :

$$\omega_c = \frac{e}{m_e} \cdot B$$

où e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron et B le champ magnétique.

La fréquence ω la plus utilisée pour exciter le plasma est de 2.45 GHz, à cette fréquence le champ magnétique B est de 875 Gauss.

Le réacteur RCER qui a été utilisé pour déposer les films que nous avons caractérisés est muni de huit aimants répartis sur sa paroi extérieure et disposés alternativement avec huit antennes pour propager les micro-ondes au voisinage des festons, où le champ magnétique est 875 Gauss (figure I-3). La puissance micro-onde est délivrée par un générateur dont la puissance maximale est de 1200 Watts.

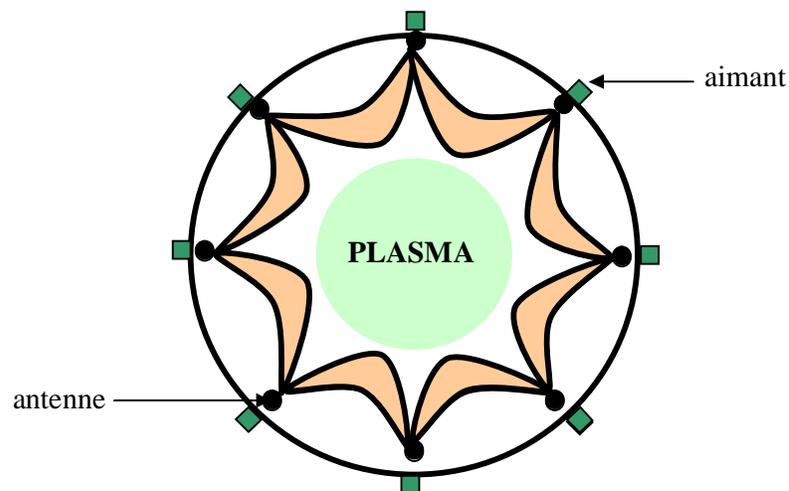


Figure I-3 : Vu de dessus du réacteur RCER [4]

- **Polarisation du substrat**

Le substrat a été polarisé à l'aide d'un générateur radio-fréquence délivrant des puissances allant de 0 à 100 Watts et ce à une fréquence de 13.56 MHz, afin de créer une chute de potentiel au voisinage du substrat et d'imposer à ce dernier un potentiel de polarisation négatif. Un circuit d'adaptation comprend une bobine à inductance variable et un condensateur relie ce générateur au substrat et permet d'adapter le système (figure I-4).

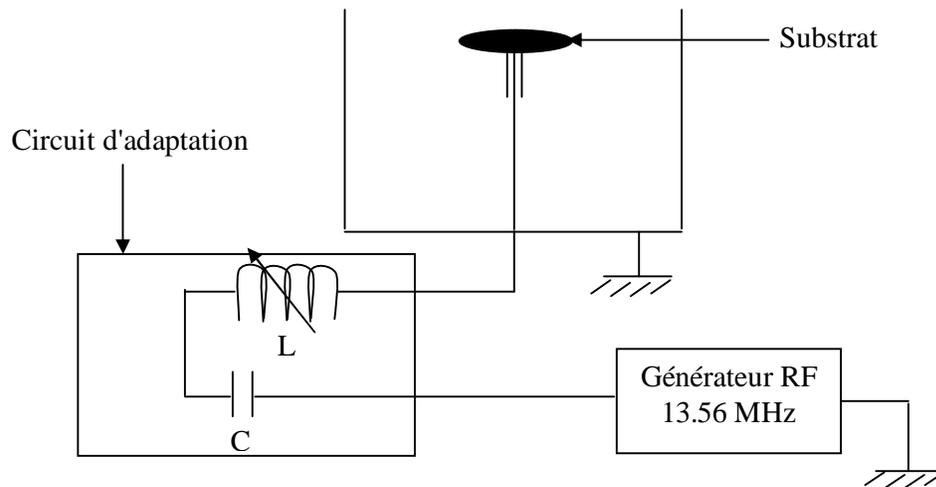


Figure I-4 : Polarisation RF [8]

9. Les conditions de dépôt

La structure et la composition des couches déposées par plasma froid dépendent de [10] [11] :

- Ø la nature du gaz précurseur
- Ø le pourcentage du gaz oxydant
- Ø la pression du gaz
- Ø la puissance de décharge dans le réacteur
- Ø la température du substrat lors du dépôt

Les conditions dans lesquelles ont été élaborés nos échantillons sont les suivantes:

- ✓ le précurseur initial est l'hexaméthylsiloxane pur ou dilué dans de l'oxygène pour un taux d'oxygène variant entre 70 et 90%
- ✓ une puissance de décharge variant de 200 à 600 Watts
- ✓ une pression totale de gaz égale à 1mTorr
- ✓ une polarisation du substrat variant du flottant (0V) à -80 Volts

10. Les substrats

Deux types de substrats ont été utilisés :

- i- des substrats de silicium intrinsèque en vue de dépôt de films destinés à l'analyse infrarouge et aux mesures d'épaisseur. La structure des échantillons utilisés pour ces analyses est présentée sur la figure I-5. Une marche abrupte séparant le film du substrat a été prévue pour la mesure de l'épaisseur des films en utilisant un palpeur mécanique.

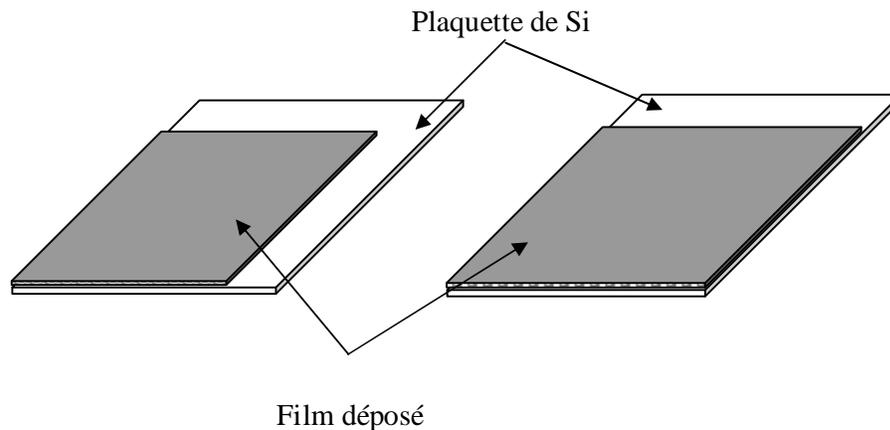


Figure I-5 : Structure utilisée pour l'analyse par spectroscopie FTIR et la mesure d'épaisseur

- ii- des lames de verre métallisées avec des électrodes parallèles en Al destinées aux mesures électriques (figure I-6-a: métallisation avant dépôt) et (figure I-6-b métallisation après dépôt)

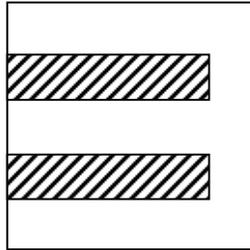


Figure I-6-a

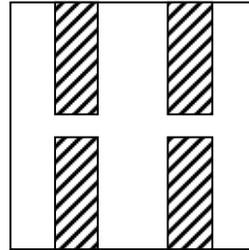


Figure I-6-b

La structure utilisée pour cette analyse sera présentée ultérieurement.

11. Conclusion

Cette mise au point bibliographique a pour objet de présenter quelques points essentiels afin de mieux comprendre la suite de notre étude.

Nous avons présenté très brièvement quelques notions sur les dépôts par plasma ainsi qu'une description du précurseur utilisé et du réacteur dans lequel nos échantillons ont été préparés*.

* Les échantillons ont été élaborés au LGET de Toulouse dans le cadre d'une convention de coopération Algéro-Française DEF/CNRS et CMEP, action 04 MDU613.

1. Introduction

Ce chapitre de notre travail a été mené dans le but d'étudier l'effet de certains paramètres de dépôt sur les propriétés FTIR de nos films afin de pouvoir expliquer leurs caractéristiques électriques.

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier d'une façon directe et en temps réel les liaisons chimiques qui existent entre les différents éléments composant le film.

Nous nous intéressons à l'évolution des spectres FTIR des films élaborés par plasma à partir de vapeurs d'hexaméthylsiloxane pures, et de mélanges hexaméthylsiloxane/oxygène (HMDSO/O₂) en fonction des conditions de dépôt et plus particulièrement la polarisation du substrat.

2. Intérêt de la polarisation du substrat

Les films minces déposés par plasma peuvent, pour certaines conditions de dépôt, contenir des porosités surtout si la vitesse de croissance est élevée [12]. La présence de ces porosités est néfaste pour les propriétés diélectriques du matériau à cause d'une incorporation de l'eau dans les pores. Cette structure poreuse est caractéristique des films SiO₂ déposés à basse température surtout par plasma micro-onde à cause des vitesses de dépôt généralement élevées aussi bien à partir de HMDSO que de silane [8].

Pour diminuer la concentration de ces porosités et par conséquent augmenter la densité des films, on a généralement recours à deux alternatives :

- Ø Chauffer le substrat [13]
- Ø Polariser le substrat [4][8]

Lorsqu'on impose un potentiel de polarisation sur un substrat, on accentue l'effet du bombardement ionique durant la croissance du film. Ce bombardement peut induire des changements sur les propriétés chimiques et physiques selon l'énergie des ions le bombardant, et ce, en activant des phénomènes de surface.

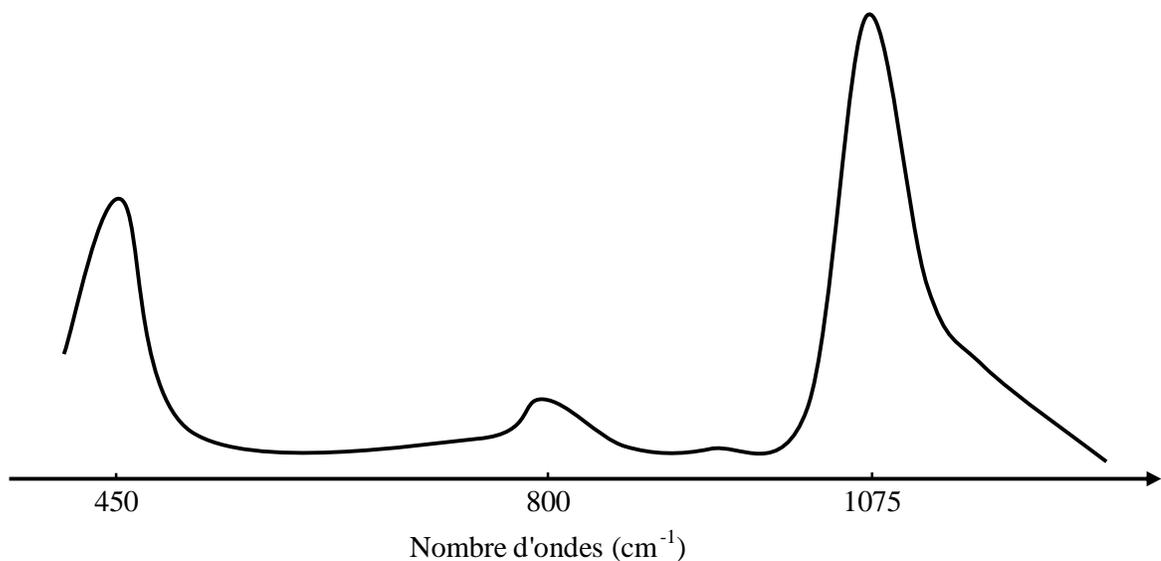
D'après les travaux de Hess [14] et Rossnagel [15], les ions de faible énergie peuvent apporter aux neutres qui sont en train de se déposer de l'énergie, provoquant la pulvérisation des couches superficielles et créant ainsi des sites actifs favorables à l'adsorption des radicaux précurseurs et permettant la désorption de certaines liaisons en surface.

Les ions énergétiques peuvent également s'implanter dans la couche et endommager le film à déposer.

3. Analyse des films déposés par spectroscopie infrarouge

3.1 Spectre infrarouge d'un film de type SiO_2

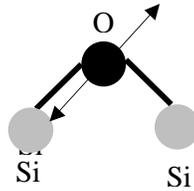
Des couches minces de type SiO_x ont été déposées par procédés plasma à partir de molécules organosiliciées telles que le TEOS, le HMDSO [16] et le HMDSN [17] en mélanges riches en oxygène dans différents types de réacteurs (RF, Helicon et RCER). Les propriétés de ces couches dépendent essentiellement du mélange choisi ainsi que des paramètres considérés. Le spectre infrarouge de la silice thermique est illustré sur la figure II-1 [18] :



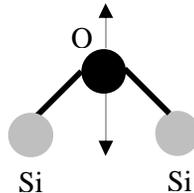
FigureII-1 : Spectre infrarouge de la silice thermique

Sur ce spectre, on distingue les trois pics caractéristiques du groupement Si-O-Si [4][19]:

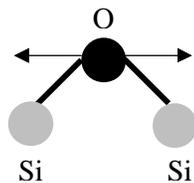
- ✓ Le pic de rotation autour de 450 cm^{-1} qui correspond à la vibration de l'atome d'oxygène hors du plan du groupement Si-O-Si.



- ✓ Le pic de déformation autour de 800 cm^{-1} qui correspond à la vibration de l'atome d'oxygène dans le plan du groupement Si-O-Si et le long de la bissectrice de l'angle Si-O-Si.



- ✓ Le pic d'étirement (élongation) autour de 1075 cm^{-1} qui correspond à la vibration de l'atome d'oxygène dans le même plan Si-O-Si mais dans une direction parallèle à une droite passant par les deux atomes de silicium.



Le pic caractéristique de la liaison Si-O-Si est accompagné, généralement, d'un épaulement centré autour de 1150 cm^{-1} [4] qui est dû à un mode de vibration du groupement Si-O-Si polarisé perpendiculairement au plan d'incidence dans le cas d'un oxyde de silicium.

3.2 Évolution du pic d'élongation du groupement Si-O-Si

L'étude du pic d'étirement du groupement Si-O-Si permet de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques des couches en fonction des conditions d'élaboration.

✓ Grandeurs caractéristiques du pic d'étirement

Ø rapport b/a

Le rapport b/a entre l'amplitude de l'épaule et l'amplitude du centre du pic d'élongation asymétrique de la liaison Si-O (figure II-2), est directement lié à la composition x de l'oxyde de silicium $Si-O_x$ [13].

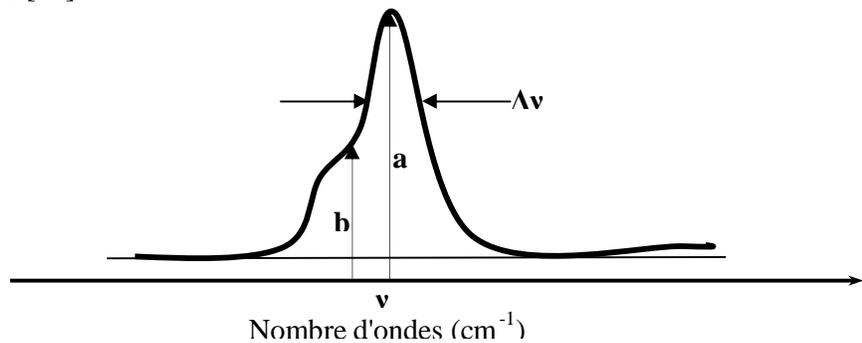


Figure II-2: Pic d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si

- Pour un rapport $b/a \leq 0.4$, la valeur de x est égale à 2; l'oxyde élaboré est stoechiométrique [19].
- Pour un rapport $b/a > 0.4$, $x < 2$; le film déposé est sous-oxydé [19].

Ø Fréquence ν et largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$

En plus du rapport d'amplitude b/a du pic d'étirement, deux autres grandeurs caractéristiques permettent de mieux cerner les propriétés physico-chimiques des films élaborés. Pour la silice thermique, la fréquence ν du pic d'étirement est autour de 1075 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ est de l'ordre de 76 cm^{-1} [4].

La position σ du pic d'étirement Si-O est liée à l'angle (q) formé par le pont siloxane ; elle est donnée par la relation $\sigma = \sigma_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right)$, où, σ_0 est une valeur expérimentale qui a été estimée à 1117 cm^{-1} selon différents auteurs qui ont supposé que la silice est idéale et son pic d'élongation est centré à une fréquence de 1078 cm^{-1} avec un angle q de 150° [8][20].

4. Résultats expérimentaux

4.1 Banc de caractérisation par spectroscopie FTIR

L'étude physico-chimique de nos films a été faite à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicolet avatar 360 travaillant dans une gamme de nombre d'ondes s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} et ce, en utilisant des films déposés sur des substrats en silicium intrinsèque. Nous commençons d'abord, par enregistrer le spectre du substrat seul (silicium résistif) qui servira comme référence, ensuite nous enregistrons le spectre relatif au film analysé. Le spectre final obtenu est en fait la moyenne de 32 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les films obtenus à partir de vapeurs de HMDSO pures et diluées dans de l'oxygène montrent la présence de plusieurs bandes de transmission correspondant à différentes vibrations moléculaires, que nous avons identifiées à partir de données bibliographiques [17][21][22][23].

4.2 Influence de la polarisation du substrat sur l'évolution des spectres FTIR des films élaborés

L'étude concerne les films organosiliciés élaborés à partir de vapeurs d'hexaméthylsiloxane seules. L'analyse s'intéresse à la détermination de l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés physico-chimiques des couches déposées. Les dépôts ont été effectués à une pression totale dans la chambre de dépôt (réacteur RCER) de 1mTorr et une puissance de décharge de 400 Watts.

a. Évolution du spectre infrarouge d'un film déposé à partir de vapeurs de HMDSO seules pour une polarisation nulle

La figure II-3 représente le spectre obtenu sur un film déposé en partant d'un plasma riche en organosilicié (HMDSO pur) à une puissance de 400 Watts et une polarisation du substrat nulle.

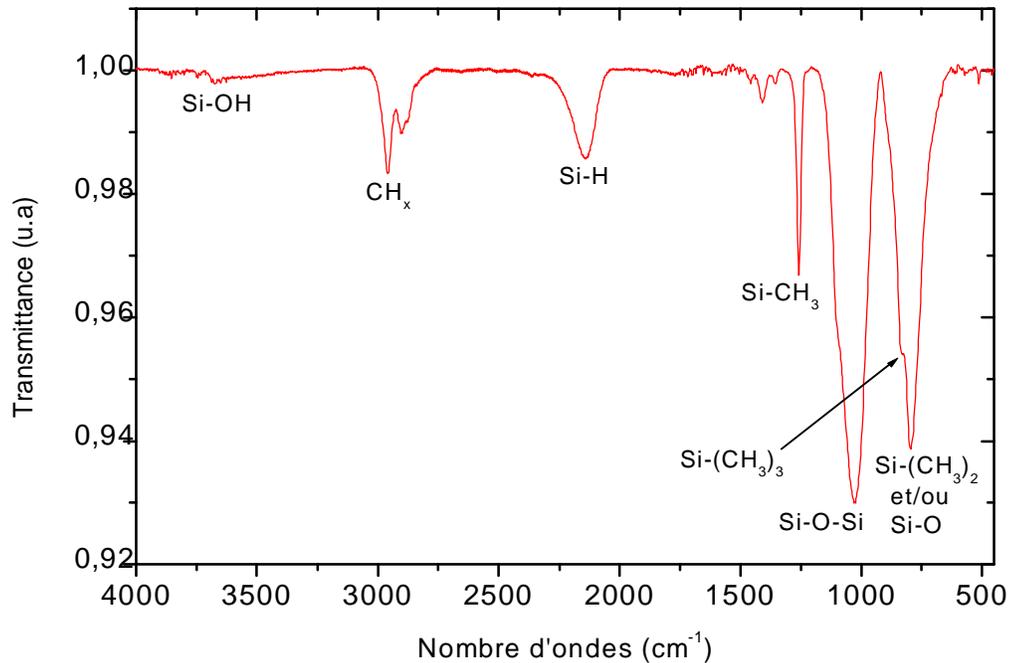


Figure II-3: Spectre infrarouge d'un dépôt élaboré à partir d'un plasma créé dans 100% HMDSO à une puissance de 400 Watts, une pression de 1 mTorr et sur un substrat porté en flottant

Le spectre infrarouge d'un film déposé à partir de HMDSO pur, pour une polarisation du substrat nulle, montre un bon nombre de pics de transmission caractéristiques de groupements inorganiques et de groupements organiques et que nous avons assignés à :

- A 806 cm^{-1} , apparaît un pic qui est dû à la rotation de CH_3 dans la liaison $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$. Signalons qu'à la même fréquence apparaît également la vibration de la liaison Si-O.
- Le pic à 840 cm^{-1} est dû à la rotation du CH_3 dans la liaison $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$.
- Entre 1000 et 1100 cm^{-1} , apparaît un pic associé à la vibration de l'élongation asymétrique de Si-O-Si.
- A 1256 cm^{-1} apparaît un pic qui est attribué à la vibration du mode torsion de CH_3 dans $\text{Si}-\text{CH}_3$.
- A 2142 cm^{-1} se situe un pic qui est attribué à des vibrations d'élongation de la liaison Si-H.

- A 2960 cm^{-1} se trouve le pic de vibration des modes d'élongation des CH_x symétriques et asymétriques.
- Une large bande dans la région $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux groupements silanols Si-OH .

b. Évolution du spectre infrarouge pour une polarisation de -80V à partir de vapeurs de HMDSO seules

Pour mieux visualiser l'effet de la polarisation du substrat sur la composition du film élaboré, nous avons représenté sur la figure II-4 l'évolution du spectre infrarouge d'un film déposé à 400 Watts sur un substrat polarisé à -80V à partir de HMDSO pur.

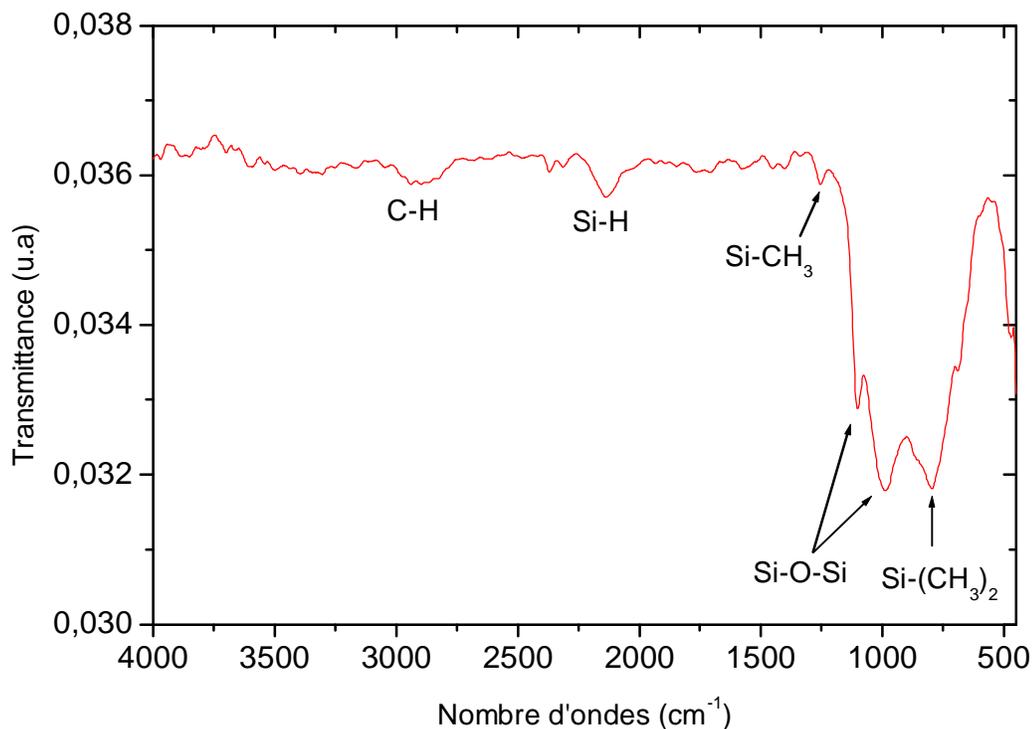


Figure II-4: Spectre infrarouge d'un dépôt élaboré à partir d'un plasma créé dans 100%HMDSO à une puissance de 400 Watts, une pression de 1mTorr et sur un substrat polarisé à -80 Volts

La forte valeur de la polarisation imposée (-80V) induit une évolution des pics de vibration avec une conservation des éléments hydrocarbonés. Le pic Si-O-Si (1027 cm^{-1}) reste le plus intense dans la bande des nombres d'ondes ($4000 - 450\text{ cm}^{-1}$). Un déplacement de la position des pics

vers les faibles nombres d'ondes est observé lorsque les films ont été déposés à -80 Volts. Ce décalage vers les basses fréquences traduit un changement d'environnement des groupements, ce changement d'environnement est dû à un intense bombardement ionique induit par la valeur élevée de la polarisation qui génère des porosités dans la couche ainsi que des liaisons pendantes [4].

c. Influence de la puissance de décharge sur la composition des films élaborés à $-80V$ à partir de HMDSO pur

La croissance d'un film déposé par plasma est due principalement à des réactions entre la surface de la couche en formation et les espèces actives (les électrons, les ions et les radicaux) créées dans le plasma. La fragmentation de la molécule du gaz précurseur provoquant la création des radicaux [24] (qui se trouvent généralement en quantité relativement importante, 10^3 à 10^5 fois plus que les électrons [19]) détermine la formation du film élaboré.

Nous avons présenté sur la figure II-5 les spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures en fonction de la puissance micro-onde transmise au plasma lorsque la polarisation du substrat et la pression du gaz sont maintenues constantes et égales à $-80V$ et $1mTorr$ respectivement.

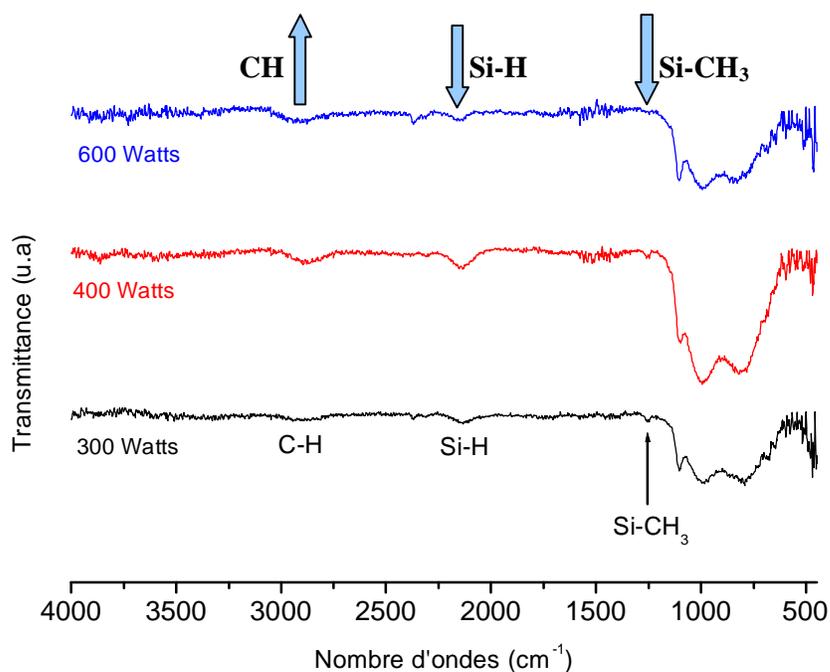


Figure II-5: Effet de la puissance de décharge micro-onde sur les spectres IR des films déposés à partir de 100%HMDSO avec une polarisation du substrat de $-80V$ olts

La dissociation des molécules de l'organosilicié est favorisée par la puissance de décharge appliquée. Une augmentation de cette dernière n'induit pas de changement notable sur la nature des liaisons chimiques constituant le matériau. Néanmoins, une variation de l'intensité de certains pics de transmission est observée.

Pour mettre en valeur cette variation, nous avons présenté sur la figure II-6 l'évolution de l'intensité des pics de transmission des liaisons Si-CH₃ (1260 cm⁻¹), Si-H (2130 cm⁻¹) et C-H (2870 cm⁻¹) en fonction de la puissance de décharge pour des films élaborés à une polarisation du substrat de -80 Volts.

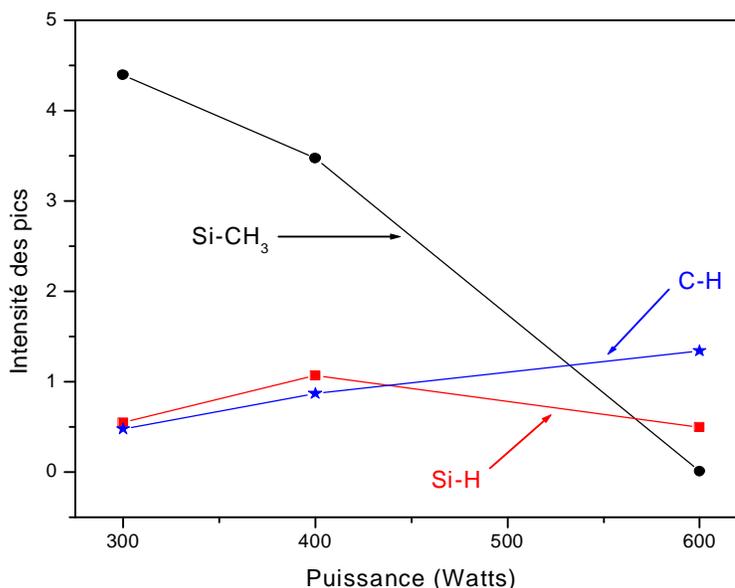


Figure II-6: Effet de la puissance de décharge sur l'intensité des pics Si-CH₃, Si-H et C-H des films élaborés à partir de HMDSO pur à une pression de 1 mTorr et un substrat polarisé à -80 Volts

Nous constatons que lorsque la puissance de décharge augmente, le pic de transmission dû aux vibrations des groupements méthyles liés au silicium (liaison Si-CH₃) devient moins intense pour disparaître après, à une puissance de 600 Watts.

L'intensité du pic de transmission associé à la liaison Si-H tend à augmenter lorsque la puissance a été variée de 300 à 400 Watts, puis diminue à 600 Watts. Par ailleurs, la liaison C-H observée vers 2870 cm⁻¹ augmente avec la puissance micro-onde.

D'après la structure de la molécule HMDSO, on remarque que la liaison Si-H n'existe pas. Sa présence peut être justifiée par les réactions (1), (2) et (3) induites à partir de la fragmentation des liaisons Si-CH₃ [6][24] :



Les réactions (1) et (2) expliquent la réduction des liaisons Si-CH₃ et l'augmentation de celles de C-H avec la puissance de décharge. La diminution de l'intensité du pic Si-H observé lorsqu'on atteint une puissance de 600 Watts, peut être due à une augmentation de la température du substrat sous l'effet d'un bombardement plus intense (à 600 Watts) par les espèces du plasma, d'une part et par la forte valeur de la polarisation appliquée au substrat, d'autre part. Ces deux phénomènes échauffent le substrat, ce qui favorise ainsi la désorption de certains radicaux [25].

4.3 Effet de l'addition d'oxygène aux molécules de HMDSO

Sur la figure III-7 nous avons représenté l'évolution des spectres FTIR en fonction du taux d'oxygène ajouté dans le mélange HMDSO/O₂ (taux d'oxygène est de 0, 70 et 90%). Nous remarquons que les spectres des films élaborés dépendent de la composition du précurseur utilisé. Cette dépendance devient relativement faible lorsque le taux d'oxygène dans le mélange dépasse 50%.

Les spectres FTIR montre que films minces organosiliciés déposés par plasma contiennent des groupements hydroxyles (-OH et Si-OH) lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange est inférieure ou égale à 70%.

L'addition d'oxygène en fortes proportions (>70%) aux molécules organosiliciées permet de déposer des films à caractère inorganique sans groupements organiques (si ce n'est seulement en trace) [11][23]. Les films ne contiennent pas de groupements hydroxyles que s'ils étaient déposés à faibles puissances de décharge.

L'origine de la présence des groupements hydroxyles a été attribuée aux deux phénomènes suivants :

- une fragmentation de la molécule favorisant l'association des atomes d'hydrogènes avec des groupements Si-O et/ou simplement des atomes d'oxygènes amenant à la formation de liaisons Si-OH et/ou -OH.
- L'absorption d'humidité par les échantillons dès leur remise à l'air.

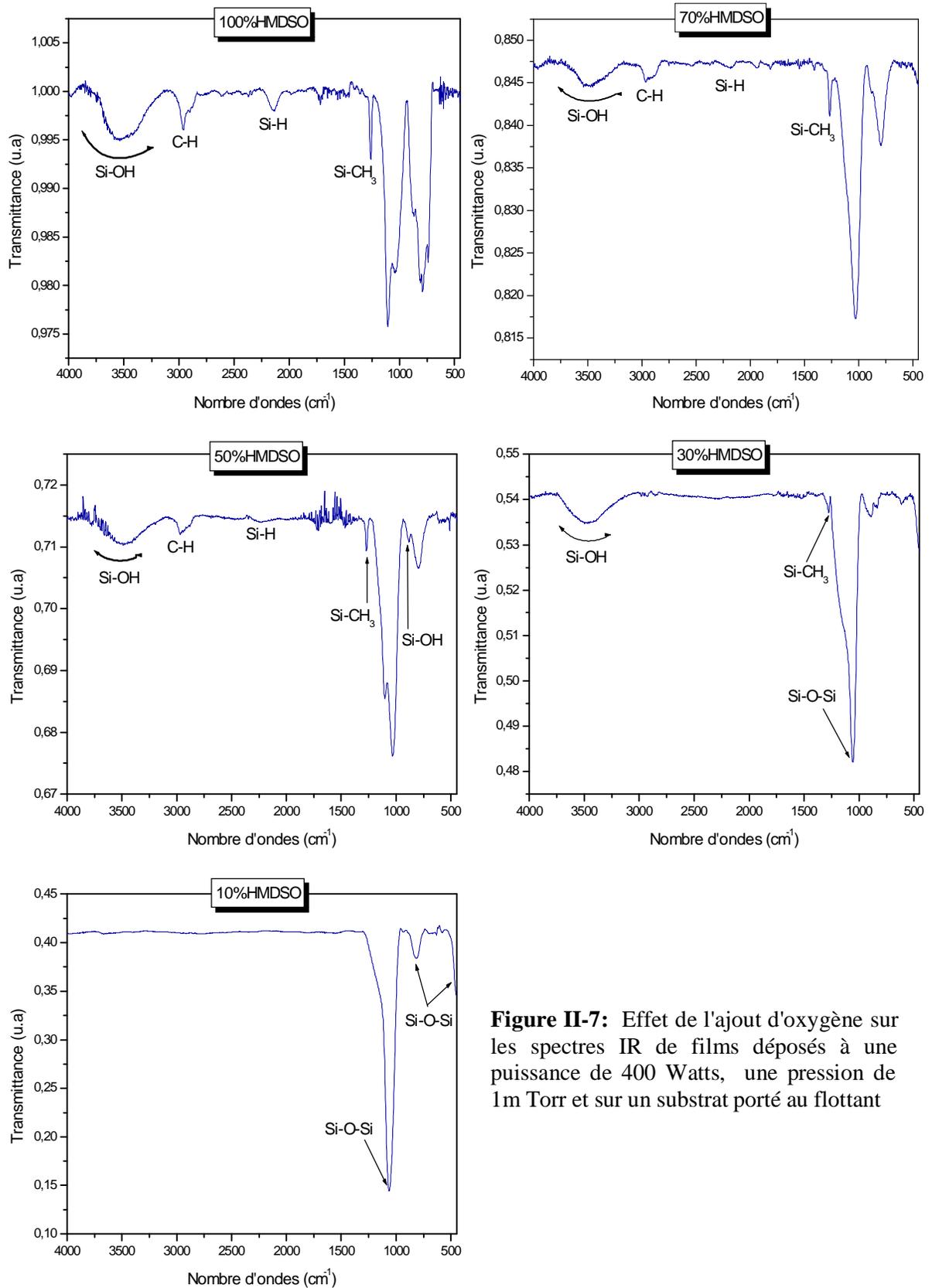


Figure II-7: Effet de l'ajout d'oxygène sur les spectres IR de films déposés à une puissance de 400 Watts, une pression de 1m Torr et sur un substrat porté au flottant

4.4 Évolution des spectres infrarouges pour deux conditions d'élaboration différentes en fonction de la polarisation du substrat

a. Cas d'un plasma de mélange 30%HMDSO/70%O₂

Sur la figure II-8 nous avons présenté l'effet de la polarisation du substrat sur l'évolution des spectres FTIR de films déposés à 200 Watts à partir du mélange 30%HMDSO/70%O₂. La polarisation du substrat a été variée de -10V jusqu'à -80 Volts.

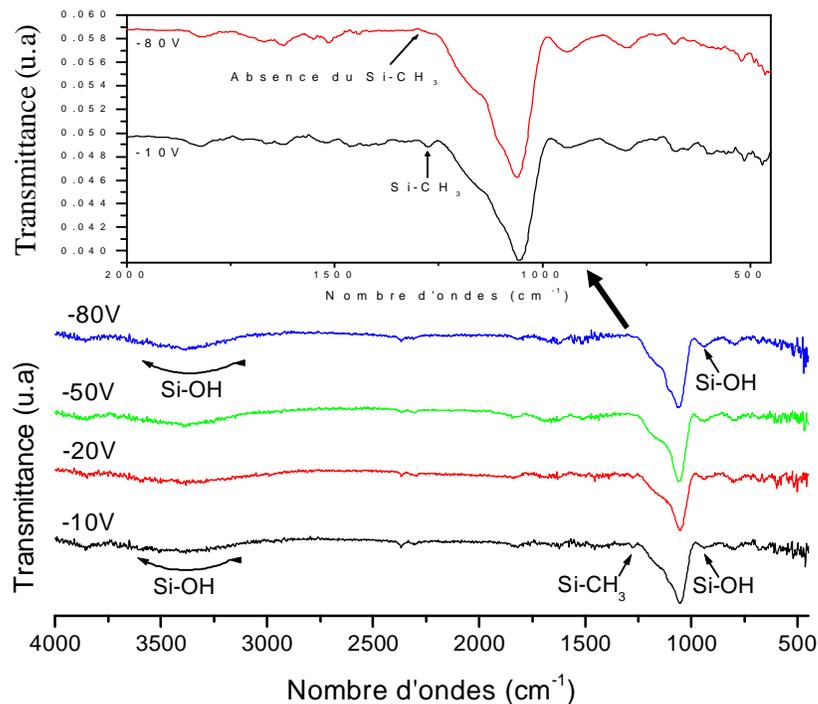


Figure II-8: Effet de la polarisation du substrat sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma crée dans 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 Watts et une pression de 1mTorr

Nous remarquons, d'une part, que les films élaborés en partant d'un mélange plasma 30%HMDSO/70%O₂ sont de type SiO_xC_yH_z; ce type de films est caractérisé par leur richesse en radicaux libres. Une des caractéristiques des dépôts plasma est la présence de radicaux après la remise à l'air [8]. Ces radicaux ayant une durée de vie longue, ils réagissent probablement avec l'air pour former des groupes contenant de l'oxygène. Par exemple, les radicaux silyl (Si[•]) se trouvant dans le film peuvent subir des réactions d'oxydation avec l'eau et l'oxygène et former ainsi des fonctions silanoles :



D'autre part, nous remarquons qu'un léger bombardement ionique (-10V, -20V) réduit l'intensité du pic caractéristique du groupement carbonyle Si-CH₃ situé à 1275 cm⁻¹. Ce dernier disparaît à partir de -50 Volts. Un bombardement énergétique du substrat provoque ainsi la gravure et/ou l'ablation des éléments carbonés dans le film en cours de formation. Cet effet de gravure et/ou d'ablation est montré d'une manière évidente sur la figure II-9 représentant l'évolution de la cinétique de croissance des films déposés à partir du mélange HMDSO/O₂, dont le taux d'oxygène est de 70%, en fonction de la polarisation.

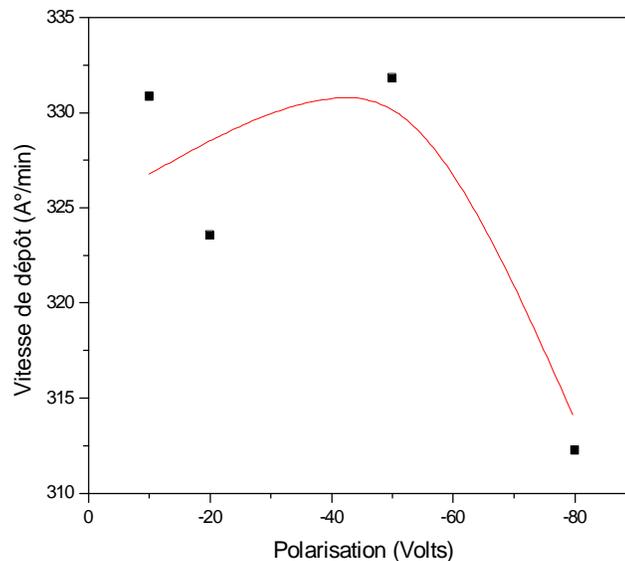


Figure II-9: Évolution de la vitesse de dépôt pour différentes valeurs de polarisation du substrat pour un film déposé à partir d'un plasma créé dans 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

La vitesse de dépôt a été affectée de manière remarquable par la polarisation du substrat. En effet, elle commence d'abord par croître d'environ 317 Å/min à 331 Å/min sous l'effet d'une polarisation égale à -50V, puis elle diminue d'une manière significative (passant de 331 Å/min à 312 Å/min) lorsque la polarisation du substrat atteint -80V. L'augmentation de la vitesse de croissance pour des polarisations inférieures à -50V peut être expliquée par une dissociation plus importante en phase gazeuse du monomère, en gros morceaux qui se déposent assez vite, et à

une activation de la gravure chimique grâce à une densité d'espèces actives (atomes d'oxygène par exemple) plus élevée autour du substrat. Cette activation induit l'ablation du carbone.

La diminution de la vitesse de croissance enregistrée pour $-80V$ peut être due à un processus de pulvérisation des couches sous l'impact des ions énergétiques.

Vallé [26] a montré que dans un réacteur hélicon, la polarisation induit un bombardement énergétique sur la surface. L'impact des ions a l'effet positif de densifier le film mais aussi de provoquer une diminution de la vitesse de dépôt par pulvérisation et par activation de la gravure chimique.

Pour mieux cerner l'effet de la polarisation du substrat sur l'évolution des pics caractéristiques des spectres IR des films déposés, nous avons reporté sur la figure II-10 la variation de l'angle q de la liaison Si-O-Si. L'angle q a été calculé à partir de la relation $s = s_0 \sin(\frac{q}{2})$, où s désigne la position du pic d'étirement Si-O et s_0 est une valeur expérimentale estimée à 1117 cm^{-1} [20]. Sur la même figure, nous avons reporté la variation du rapport de l'intensité du pic de vibration de la liaison Si-OH (3400 cm^{-1}) sur celle du pic relatif à la vibration Si-O-Si (1065 cm^{-1}) en fonction de la polarisation du substrat.

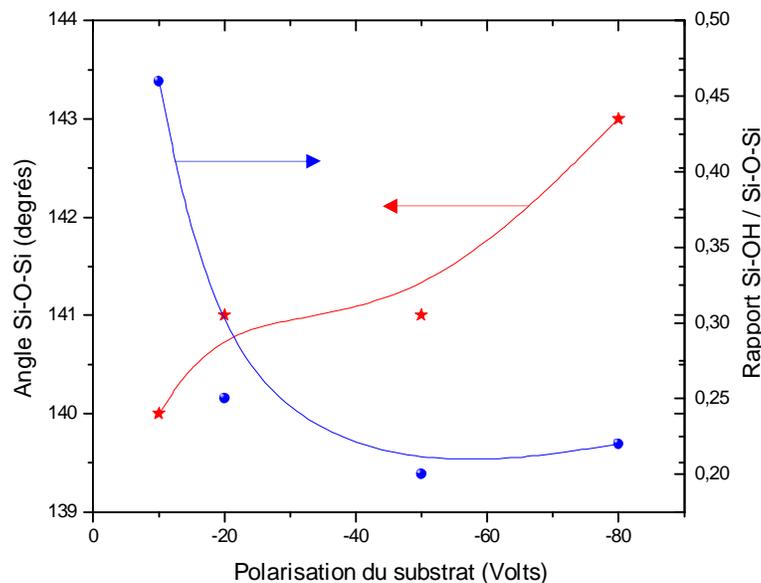


Figure II-10 : Évolution de l'angle de la liaison Si-O-Si et du rapport Si-OH/Si-O-Si en fonction de la polarisation du substrat dans les films déposés à partir du mélange 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1mTorr

Il apparaît que l'angle Si-O-Si s'élargit à mesure que le bombardement augmente, alors que le rapport de l'intensité du pic de la liaison Si-OH sur celle du pic de la liaison Si-O-Si montre une décroissance en fonction de la polarisation. D'après Charles et al [27], plus cet angle est petit plus le pont siloxane peut permettre l'incorporation des groupements hydroxyles.

La figure II-10 montre que nos constatations sont en accord avec celles de Charles et al. En effet, le bombardement énergétique induit un élargissement de l'angle Si-O s'opposant ainsi à l'incorporation de groupements silanols (Si-OH, - OH) dans le film. Cependant, une légère remontée de l'incorporation des groupements Si-OH est observée pour les films déposés avec une polarisation de -80 Volts. L'existence des « craquelures » et des pores dans les films élaborés à -80V, favorise l'absorption des groupes hydroxyles dans ces dépôts dès leur remise à l'air.

b. Cas d'un plasma de mélange 10%HMDSO/90%O₂

Les spectres de transmission infrarouges des films élaborés à partir du mélange 10%HMDSO et 90% oxygène, à différentes valeurs de polarisation du substrat, sont illustrés sur la figure II-11.

Pour les mélanges riches en oxygène (>70%), les spectres présentent les pics de transmission relatifs à la liaison Si-O qui sont les caractéristiques des films de type SiO₂ [11][18].

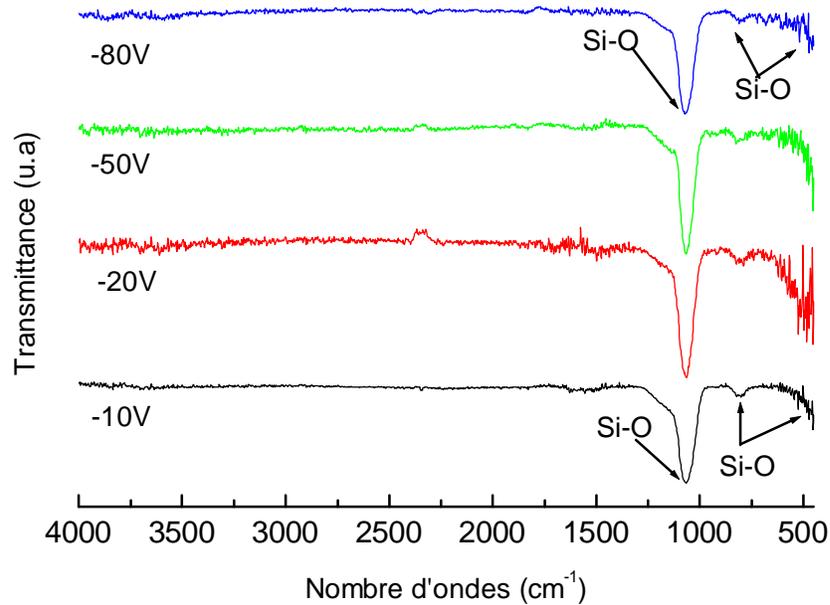


Figure II-11: Effet de la polarisation du substrat sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 Watts et une pression de 1mTorr

▼ Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation Si-O-Si

L'effet de la polarisation du substrat sur la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation de la liaison Si-O-Si, est illustré sur la figure II-12. La largeur à mi-hauteur subit un changement en fonction de la polarisation du substrat passant d'une valeur de 71 cm⁻¹ pour un film élaboré à -10V, à 56 cm⁻¹ pour une condition de polarisation de -80V. La largeur à mi-hauteur est représentative de la distribution angulaire de la liaison Si-O-Si dans le réseau. Dans une silice thermique totalement relaxé, la largeur à mi-hauteur du pic Si-O-Si varie entre 74 et 76 cm⁻¹ [5]. Cet élargissement de la largeur à mi-hauteur est dû à un désordre au sein de la structure du matériau. La source énergétique qui est la polarisation du substrat induit une diminution du désordre de la structure des films déposés, ce qui se traduit par une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic Si-O-Si lorsque la valeur de la polarisation augmente.

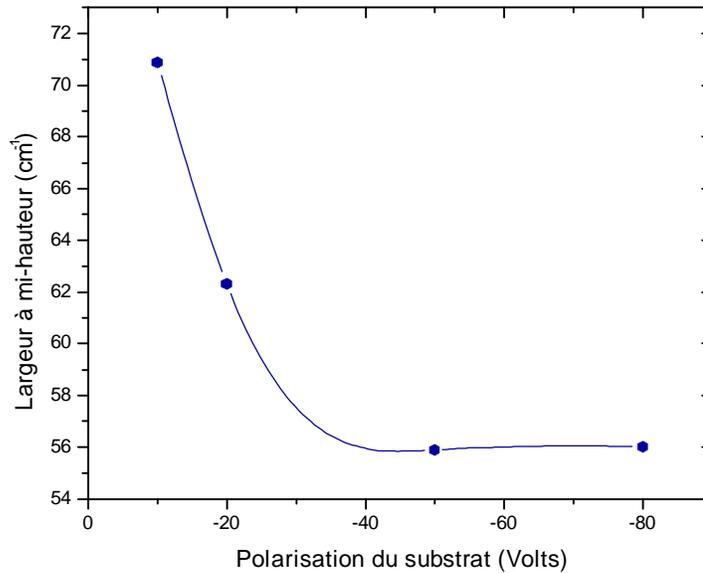


Figure II-12 : Évolution de la largeur à mi-hauteur du Pic d'élongation Si-O-Si situé aux alentours de 1060 cm^{-1} en fonction de la polarisation du substrat dans les films déposés à partir du mélange 10%HMDSO/90%O₂ à 200 W et 1mTorr

L'évolution du rapport de l'intensité de ce pic par rapport à son épaulement b/a et celle du coefficient de stœchiométrie x calculé à partir de la relation $x=[S(picSi-O-Si)-932]/68$ [19], sont illustrées sur le tableau II-1 :

<i>Polarisation (V)</i>	<i>Rapport b/a</i>	<i>Coefficient x</i>
-10	0.2	1.9
-20	0.2	1.96
-50	0.33	1.91
-80	0.29	1.91

Tableau II-1 : Valeurs du rapport b/a et du coefficient de stœchiométrie x

Les valeurs du rapport b/a sont inférieures à 0.4 ce qui, d'après Bourreau [13], est la signature d'une couche de silice stœchiométrique. Ce résultat semble en accord avec les valeurs de x calculées montrant une variation dans le domaine 1.9 – 1.96 (la valeur d'un oxyde stœchiométrique idéal (SiO₂) est égale à 2 [11]).

Le calcul de l'angle de la liaison Si-O-Si à partir de la formule $S = S_0 \sin\left(\frac{q}{2}\right)$ a donné des valeurs de q comprises entre 143.7° et 145° . Pour les films élaborés à une polarisation de $-10V$, la valeur de l'angle q est de 143.7° . Ce résultat montre que les deux atomes de silicium sont plus rapprochés que les atomes de la silice thermique, dont q est égal 144° [28]. Ce rapprochement des atomes de l'oxyde que nous avons déposé par plasma de mélange 10%HMDSO/90%O₂ à une polarisation du substrat de $-10 V$, montre que le film est plus dense que la silice thermique.

4.5 Évolution des spectres infrarouges pour deux polarisations du substrat en fonction de la puissance de décharge

a. Dépôts réalisés à une polarisation du substrat de -10 Volts

Nous avons regroupé sur la figure II-13 les spectres infrarouges des films élaborés à une polarisation du substrat de $-10V$, à une pression du gaz de 1mTorr et avec différentes valeurs de la puissance de décharge. Ces spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un mélange HMDSO/O₂ très riche en oxygène présentent des propriétés proches de celles de la silice thermique.

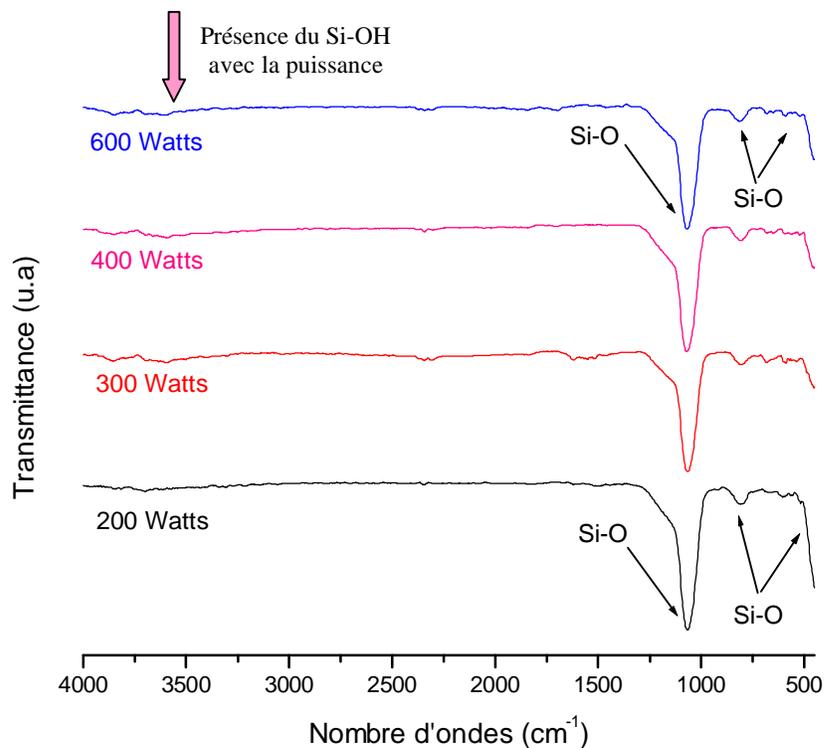


Figure II-13: Effet de la puissance de décharge sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une pression de 1mTorr et une polarisation du substrat égale à -10 Volts

Pour mieux visualiser l'effet de la puissance micro-onde sur les propriétés physico-chimiques des films élaborés, nous allons présenter sur la figure II-14 l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance injectée.

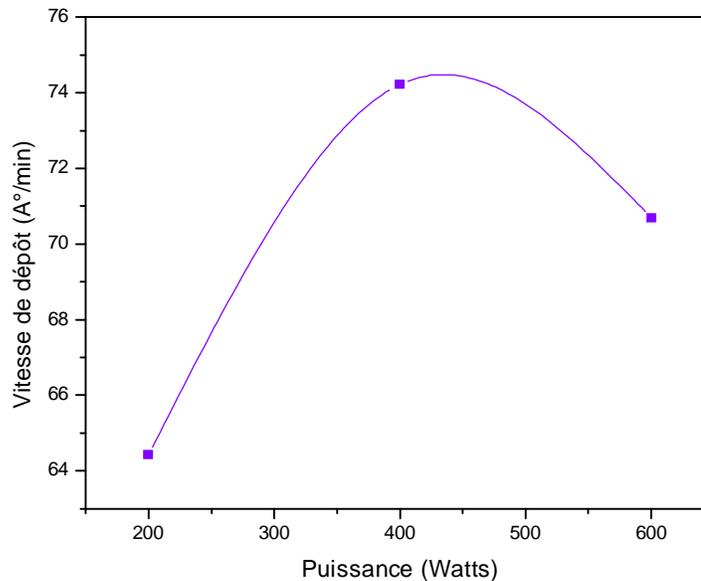


Figure II-14: Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance injectée pour un film déposé à partir d'un mélange plasma de 10%HMDSO/90%O₂ à 200 W, 1 mTorr et une polarisation de -10V

L'allure de la vitesse de dépôt évolue avec la puissance. En effet, elle croît d'environ 64 Å/min pour un dépôt effectué à une puissance de 200 Watts, jusqu'à 74 Å/min pour une puissance de décharge de 400 Watts. Cette augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance micro-onde s'explique par le fait que les fortes puissances favorisent la production de fragments réactifs et de radicaux [24] grâce à une dissociation plus importante du précurseur par les électrons de la décharge.

Aux fortes puissances, la vitesse de dépôt subit une diminution d'environ 70 Å/min. Cette décroissance avec la puissance est rarement constatée mais on peut l'attribuer aux effets accrus de l'oxygène atomique qui oxyde le film en formation. Ce phénomène réduit la croissance du film en produisant des espèces volatiles laissant derrière eux des ouvertures et des lacunes.

La présence de ces dernières facilite l'incorporation des groupements hydroxyles dans les pores, ce qui explique l'existence de groupements - OH observés entre 3600 – 3400 cm⁻¹.

Cependant, plusieurs travaux attribuent un tel affaiblissement de la vitesse de dépôt des films élaborés à l'effet de la température du substrat. Cette dernière augmente avec la puissance de

décharge sous l'influence d'un bombardement par les espèces du plasma et favorise la désorption de certains radicaux [25].

b. Dépôts réalisés à une polarisation du substrat de -80 Volts

Nous allons aborder dans ce qui suit l'autre partie consacrée à l'étude des spectres infrarouges des films élaborés à partir du mélange HMDSO/O₂ avec une polarisation du substrat de -80 Volts. Notons que la pression du gaz dans l'enceinte a été maintenue constante et égale à 1mTorr, alors que la puissance plasma a été variée de 200 à 600W.

Les spectres infrarouges obtenus (figure II-15) sont similaires aux spectres présentés dans le paragraphe (4-5-a), dont les dépôts sont réalisés à -10 Volts. Ils présentent tous les trois principaux pics de transmission situés autour de 450, 800 et 1064 cm^{-1} et qui correspondent respectivement aux trois modes de vibration de la liaison Si-O-Si (rotation, torsion et élongation).

Leur allure ressemble à celle de dépôts de type SiO_x. On remarque une légère présence de la bande du Si-OH (3400 cm^{-1}) à une puissance de 200 W, celle-ci disparaît ensuite aux fortes valeurs de puissance. Signalons que ce phénomène a été observé dans les travaux de Rebiai [19] avec l'organosilicié hexaméthylidisilazane (HMDSN).

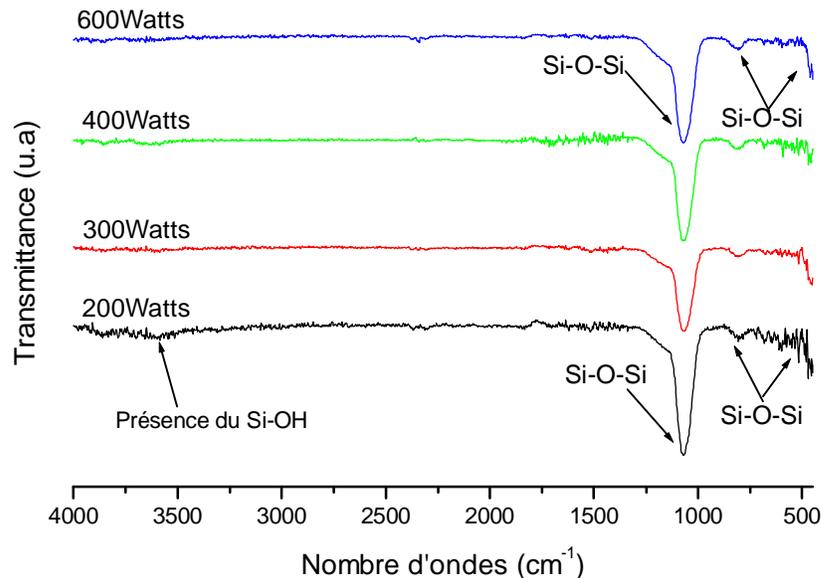


Figure II-15: Effet de la puissance de décharge sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une pression de 1mTorr et un substrat polarisé à -80 Volts

Afin d'extraire le maximum d'informations sur la structure des films obtenus, nous avons étudié l'influence que peut avoir l'épaisseur du film sur la position du pic Si-O-Si, sa largeur à mi-hauteur (LMH) ainsi son angle q . Ces variations sont illustrées sur les figures II-16-a et II-16-b. Elles sont enregistrées sur des films élaborés dans un plasma 10%HMDSO/90%O₂ dont la puissance de décharge a été variée de 200 W à 600 W, le substrat a été polarisé à -80V et la pression du gaz dans la chambre a été fixée à 1mTorr.

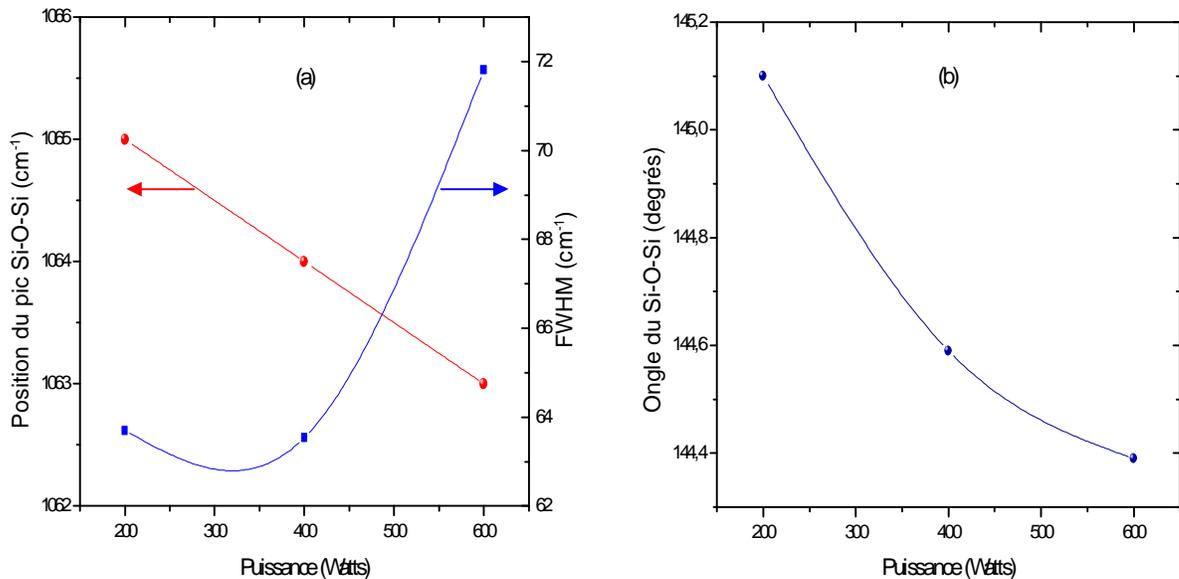


Figure II-16 : Évolution du pic d'élongation Si-O-Si, de sa largeur à mi-hauteur FWHM (a) et de l'angle de la liaison Si-O-Si (b) en fonction de la puissance à partir d'un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -80 V

D'après la figure II-16-a, la position du pic tend vers les basses fréquences à mesure que l'épaisseur du film augmente. Ce décalage s'accompagne par une augmentation de la largeur à mi-hauteur avec une diminution de l'angle Si-O-Si (figure II-16-b). Cela, rend compte d'une modification de la densité du film et un réarrangement du réseau. De plus, la valeur élevée de la largeur à mi-hauteur de ce pic est caractéristique des films SiO_x sous stœchiométriques [8].

Toutefois, les travaux de K. Kim et al [28] montrent qu'un tel décalage accompagné par un affinement de l'angle Si-O-Si avec un élargissement de la largeur à mi-hauteur ne peut être induit que par une densification du film déposé. Cependant, la forte polarisation du substrat combinée avec la puissance de décharge a permis l'élaboration des films denses avec des ponts Si-O-Si à faibles angles mais également le caractère sous-oxydé des couches SiO_x est plus marqué.

5. Conclusion

Les films déposés à partir de plasmas HMDSO purs sous un substrat fortement polarisé (-80V) présentent un ensemble de pics infrarouges qui mettent en évidence la présence de liaisons Si-O-Si, Si-C et Si-H.

La forte valeur de la polarisation du substrat induit un décalage vers les basses fréquences de la position des pics caractéristiques des films déposés. Ce décalage traduit le changement effectué au niveau de l'environnement des cycles, en créant, par conséquent des porosités et des liaisons pendantes.

L'augmentation de la puissance de décharge induit, d'une part, une fragmentation de la molécule de HMDSO. D'autre part, si elle est combinée avec la polarisation du substrat, a l'effet de provoquer la disparition de quelques éléments.

Pour les films élaborés à partir du mélange plasma 30%HMDSO/70%O₂, l'augmentation de la polarisation induit une gravure des éléments carbonés et réduit l'intensité des pics des groupements – OH.

L'addition d'un fort taux d'oxygène (90%) conduit à une composition des films élaborés proche de celle de l'oxyde de silicium [18]. Cette structure a été obtenue pour des valeurs de polarisation de (-10 et -80 V) et des puissances moins élevées.

I. CARACTERISATION DIELECTRIQUE DES FILMS DEPOSES

1. Introduction

Cette étude s'intéresse à la compréhension du comportement diélectrique des couches minces déposées par plasma à partir du monomère organosilicié HMDSO, et de corrélérer ce comportement avec leurs propriétés physico-chimiques ainsi qu'à leurs conditions d'élaboration.

La variation de la permittivité relative ϵ_r et des pertes diélectriques $tg(d)$ sera examinée en fonction de la fréquence, des conditions de dépôt par plasma et plus particulièrement de la polarisation du substrat au cours du processus de croissance du film.

La détermination des propriétés électriques sera effectuée à travers la caractérisation de structures MIM (Métal-Isolant-Métal), le film déposé constitue l'isolant.

2. Structure Métal-Isolant-Métal

Les mesures ont été faites sur des échantillons de structure MIM (Métal-Isolant-Métal). Les électrodes inférieures sont formées par deux bandes d'aluminium déposées sur une plaquette de verre préalablement nettoyée et dégraissée (figure III-1). Une partie de ces bandes d'Al est masquée de façon à préserver un contact électrique et le film est déposé sur le reste.

Deux autres bandes perpendiculaires aux premières sont ensuite déposées par évaporation thermique sous vide sur le film. Nous obtenons ainsi quatre (04) échantillons à structure « Sandwich » (Aluminium-film-aluminium). Les prises de contact ont été réalisées par des fils fins d'aluminium collés sur les électrodes au moyen d'une colle conductrice à base de paillette d'argent (communément appelée "laque d'argent").

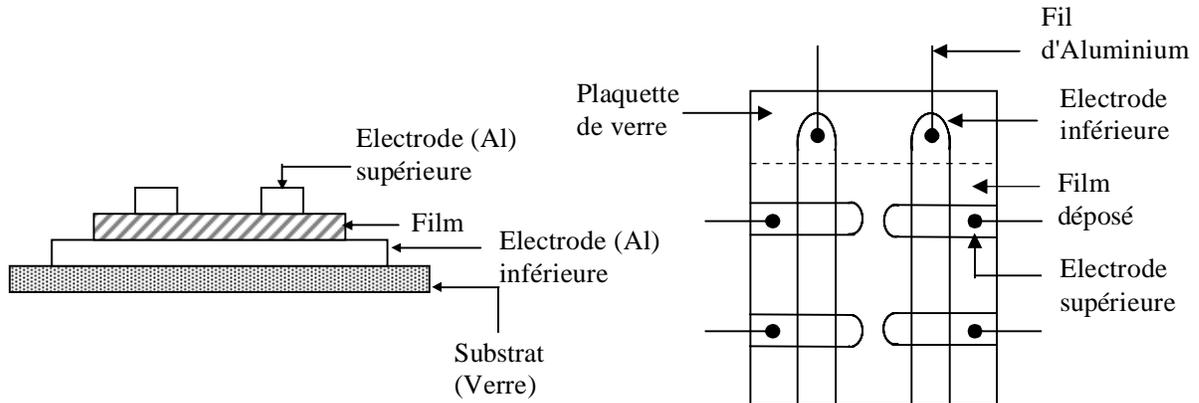


Figure III-1: Structure des échantillons MIM de test

3. Définition d'un diélectrique

Un diélectrique est un milieu matériel dans lequel un champ électrique peut exister à l'état stationnaire. Dans ce diélectrique les électrons sont très fortement liés aux atomes et pratiquement il n'existe pas d'électrons libres, ce qui favorise ses qualités d'isolation électrique. L'apparition d'un champ électrique au sein d'un diélectrique provoque une déformation des molécules dont le barycentre des charges positives et celui des charges négatives s'écarte en même temps que la molécule s'oriente. On appelle ce phénomène la polarisation du diélectrique.

4. Origine de la polarisation dans un diélectrique

La polarisation diélectrique est un phénomène lié au déplacement des charges positives et des charges négatives, ce qui permet au matériau d'emmagasiner l'énergie fournie par le champ électrique appliqué.

On distingue quatre (04) types de polarisation diélectrique :

- ∅ La polarisation électronique (gamme visible) : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet est peut intense avec un temps d'établissement très court (10^{-15} s).

- ∅ La polarisation ionique ou atomique (gamme de l'infrarouge) : elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule (le temps de manifestation a un facteur de 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique).
- ∅ La polarisation dipolaire ou d'orientation (gamme des hautes fréquences et hyperfréquences): les molécules qui possèdent un moment dipolaire permanent ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement varie entre 10^{-9} et 10^{-5} s.
- ∅ La polarisation par charge d'espace (gamme des basses fréquences) : cette polarisation provient de l'accumulation de charges aux interfaces entre deux phases. Le temps d'établissement est long ($> 10^3$ s).

5. La permittivité

La notion de permittivité est utilisée pour appréhender la qualité diélectrique d'un matériau. Elle mesure la facilité avec laquelle le diélectrique permet l'accumulation de charges sur les armatures du condensateur. La permittivité représente l'aptitude d'un diélectrique à stocker une énergie électrique potentielle sous l'effet d'un champ. Elle est calculée par le rapport de la capacité d'un condensateur à matériau diélectrique et celle d'un condensateur à vide. Elle est aussi appelée *constante diélectrique*.

En règle générale, on parle de la permittivité relative du diélectrique ϵ_r pour évaluer la permittivité d'un matériau telle que :

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

où : C est la capacité d'un diélectrique

C_0 est la capacité à vide

L'expression de la capacité à vide C_0 est donnée par l'équation :

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

où, ϵ_0 est la permittivité du vide égale à $8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, d est la distance inter-électrode et S représente la surface des électrodes.

La capacité d'un diélectrique est égale à :

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

où, ϵ représente la permittivité du diélectrique, $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ avec ϵ_r la permittivité relative du matériau.

Le calcul pratique de la permittivité relative d'un diélectrique se fait à partir des équations précédentes:

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad \text{ce qui donne} \quad \epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (4)$$

6. Les pertes diélectriques

Lors de l'alignement de dipôles sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ces derniers sont soumis à des forces de frottement, à des forces de rappel ainsi qu'à l'agitation thermique des atomes et des molécules du matériau. L'existence de ces forces s'oppose à l'orientation de ces dipôles et les oblige à consommer de l'énergie. Cette dernière se dissipe dans le matériau sous forme de chaleur, qualifiant ce dernier d'un diélectrique à pertes.

Dans ce cas, la permittivité du milieu est remplacée par une grandeur complexe ϵ_r^* [29]

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (5)$$

Lorsqu'on applique un signal alternatif de pulsation ω à un matériau, la capacité mesurée est une quantité complexe donnée par la relation :

$$C(\omega) = C'(\omega) + jC''(\omega) = \epsilon_0 \frac{S}{d} \{ \epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega) \} \quad (6)$$

$C'(w)$ correspond à la capacité ordinaire.

$C''(w)$ représente les pertes diélectriques.

On définit l'angle des pertes d par sa tangente qui est donnée par [29] :

$$\operatorname{tg}(d) = \frac{C''(w)}{C'(w)} = \frac{e''(w)}{e'(w)} \quad (7)$$

Pratiquement, $\operatorname{tg}(d)$ représente le rapport de l'énergie dissipée dans le diélectrique par rapport à l'énergie emmagasinée. Lorsque e'' est nulle, on dit que le diélectrique est sans pertes et s'approche d'un isolant parfait. La valeur de $\operatorname{tg}(d)$ varie de 10^{-5} pour les bons diélectriques (téflon, céramique,...) jusqu'à 10^{-1} pour les mauvais diélectriques.

7. Circuit électrique équivalent à une structure MIM

Le déphasage entre l'excitation électrique et la réponse du matériau diélectrique peut être modélisé par un circuit électrique équivalent. Si le circuit répond linéairement en amplitude et exponentiellement en temps, il peut être représenté par un circuit RC série ou parallèle [19][30].

7-a Circuit Série

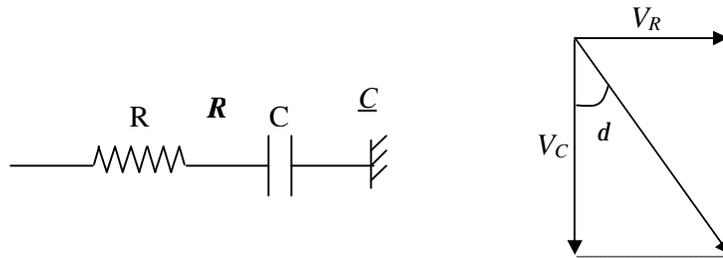


Figure III-2 : Schéma d'un circuit équivalent RC série et son diagramme de phase correspondant

Si on met un isolant entre deux électrodes, le circuit équivalent peut être celui d'une résistance R couplée en série avec une capacité C . A partir de la figure III-2, on peut calculer l'impédance équivalente du circuit comme suit :

$$Z = R + \frac{1}{jC \omega} \quad (8)$$

$$Z = \frac{1 + jRC \omega}{jC \omega} = R(1 + j\omega t) / j\omega t \quad (9)$$

avec $t = RC$

D'après le diagramme de phase de la figure III-2 on a :

$$\tan d = RC \omega = t\omega$$

7-b Circuit parallèle

On peut également modéliser un isolant par un circuit électrique équivalent, formé d'une capacité C traversée par un courant I_c (courant de déplacement) en parallèle avec une résistance R dans laquelle passe un courant de fuite I_R (figure III-3).

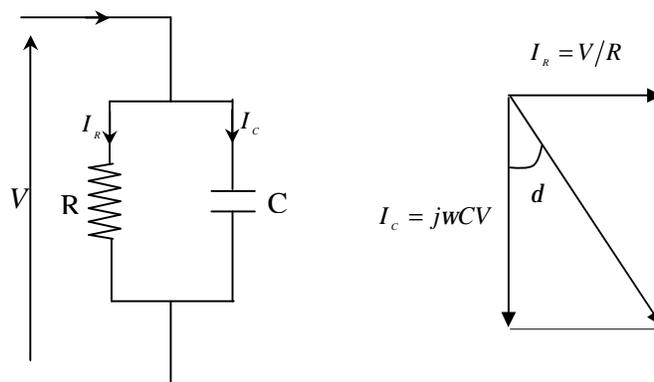


Figure III-3 : Schéma d'un circuit équivalent RC parallèle et son diagramme de phase correspondant

Le courant I_C est en quadrature de phase avec le courant I_R , l'expression du courant totale s'écrit :

$$I = I_C + I_R = \left(\frac{1}{R} + jC\omega \right) V \quad (10)$$

Puisque le facteur des pertes diélectriques traduit le déphasage du courant I_R par rapport à I_C , on peut le calculer comme suit :

$$\operatorname{tg} d = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{RC\omega} \quad (11)$$

L'effet du contact électrique entre le métal et le film se traduit par une résistance r en série avec le circuit équivalent, comme le montre la figure III-4 :

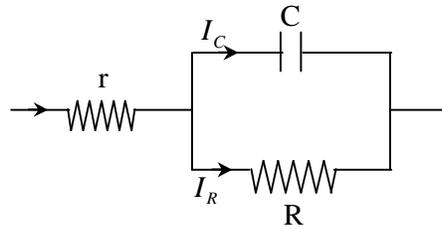


Figure III-4 : Schéma électrique du circuit équivalent RC parallèle en tenant compte de la résistance de contact

L'expression de l'impédance équivalente du circuit s'écrit :

$$Z = r + \frac{R}{(1 + jRC\omega)}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{(r+R) + r(RC\omega)^2}{(r+R)^2 + (rRC\omega)^2} + j \frac{R^2 C \omega}{(r+R)^2 + (rRC\omega)^2}$$

L'expression des pertes diélectriques s'écrit alors :

$$\operatorname{tg} d = \frac{r + R}{R^2 C \omega} + rC\omega \quad (12)$$

Comme $r \ll R$ on a alors :

$$\operatorname{tg} d \cong \frac{1}{RC} + rC w \quad (13)$$

8. Résultats expérimentaux

8.1 Banc de caractérisation

La caractérisation diélectrique a été menée en utilisant un pont RLC modèle NF 2345. Cet appareil permet de mesurer des valeurs de capacités inférieures au picofarad et des pertes diélectriques de l'ordre de 10^{-5} dans une plage de fréquence s'étendant de 40 à 10^5 Hz.

Le porte échantillon est placé dans une cage métallique formant une cage de Faraday afin de minimiser l'effet des perturbations extérieures. Les mesures de la capacité en fonction de la fréquence sur les structures MIM ont permis de calculer les valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques des films élaborés.

8.2 Allure générale de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Les figures III-5-a et III-5-b présentent un exemple de variation typique de permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence excitatrice. Dans cet exemple, le film a été élaboré à partir du mélange HMDSO/O₂ (30%HMDSO/70%O₂) avec les conditions de dépôt suivantes :

- la puissance micro-onde est de 200 Watts.
- la pression du gaz est de 1 mTorr.
- l'échantillon est porté au potentiel flottant (0V).

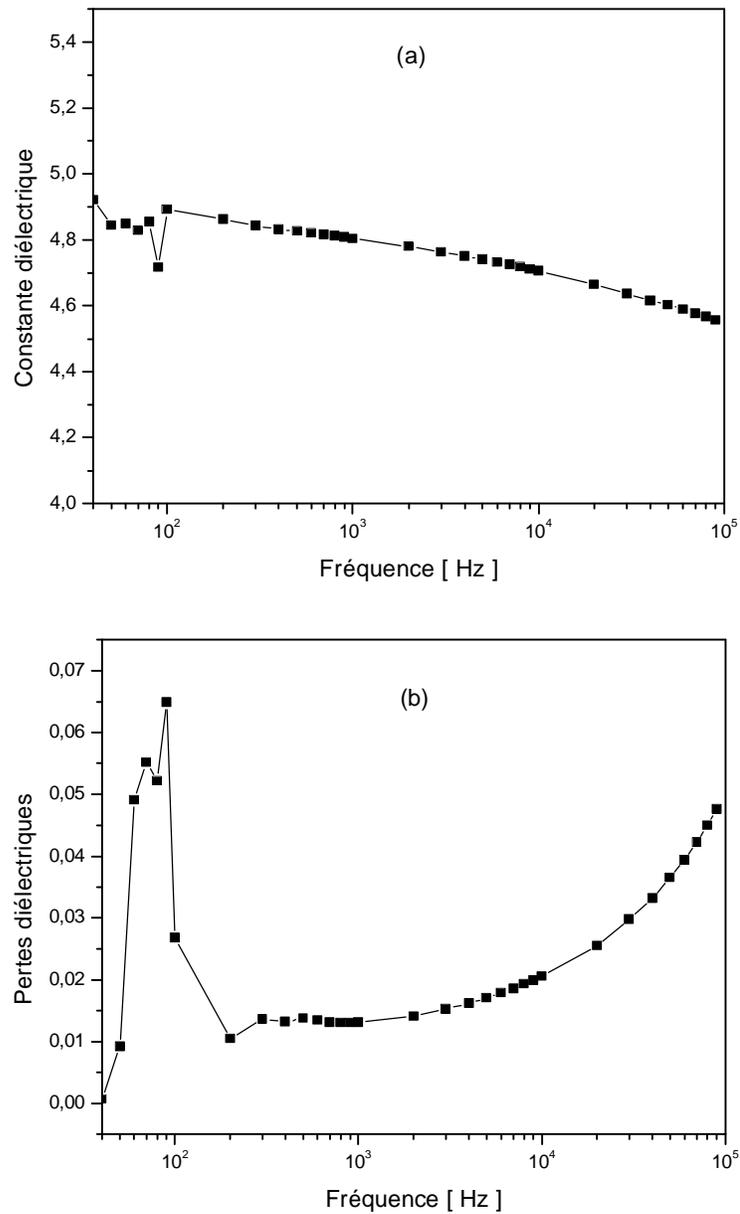


Figure III-5: Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la fréquence des films élaborés dans un plasma 30%HMDSO/70%O₂ à 200 Watts et 1mTorr

Bien que notre pont de caractérisation travaille dans une gamme de fréquence qui s'étend entre 40 à 10⁵ Hz, nous avons remarqué l'existence de deux domaines de variations de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence:

§ Basses fréquences (40 Hz - 100 Hz) :

L'allure de la variation de la permittivité et des pertes diélectriques présente des fluctuations aléatoires. Cette variation a été expliquée par l'interférence du signal délivré par le pont avec celui du réseau électrique à 50 Hz [30][31].

§ Fréquences moyennes (100 Hz - 100 kHz) :

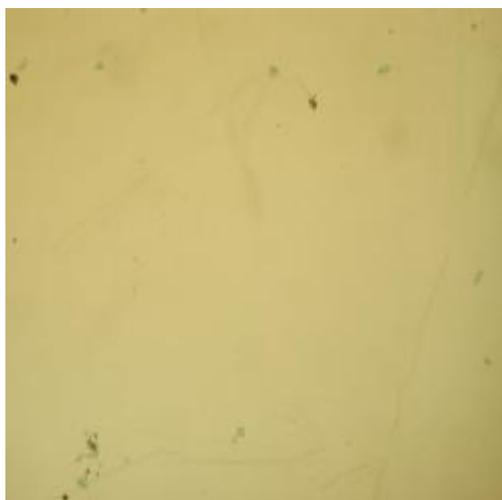
La permittivité et les pertes diélectriques dans ce domaine présentent une variation sans fluctuations aléatoires. A cet effet, nous présentons dans ce qui suit la variation de la permittivité et des pertes diélectriques dans une gamme de fréquence s'étendant de 100 à 10^5 Hz.

8.3 Évolution des propriétés diélectriques avec les conditions de dépôt

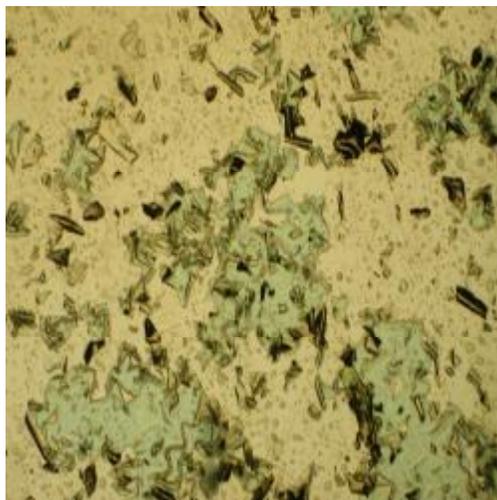
Il a été observé dans le chapitre précédent, que la position des pics caractéristiques des spectres infrarouges de films réalisés dans un plasma de vapeurs de HMDSO pures (sans addition d'oxygène) avec une polarisation du substrat de -80 V, se décalait vers les faibles nombres d'ondes. Après remise à l'air, ces couches se dégradent rapidement sur le substrat du silicium à cause d'un stress prononcé. Les films se détachent après formation de craquelures.

La figure III-6-a représente les photos de la surface de films préparés sur un substrat polarisé à -80 V, à une pression de 1 mTorr et une puissance de décharge de 300, 400 et 600 W. La figure III-6-b représente la morphologie de la surface des électrodes supérieures. Ces photos, prises grâce à un microscope optique pouvant agrandir jusqu'à 500 fois, montrent la dégradation de la surface des films surtout pour les fortes valeurs de polarisation et de puissance.

Signalons que ce phénomène a été observé dans les travaux de Delsol [4] sur des films organosiliciés déposés à partir de TEOS pur. C'est pourquoi nous ne présentons pas les réponses diélectriques des films déposés en utilisant ces conditions d'élaboration. Dans ce qui suit, nous présenterons uniquement les résultats des mesures des propriétés diélectriques des films déposés à partir de vapeurs d'hexaméthylsiloxane diluées dans de forts taux d'oxygène (70 et 90%) sous différentes conditions d'élaboration.



300 Watts (x100)



400 Watts (x100)



300 Watts (x500)

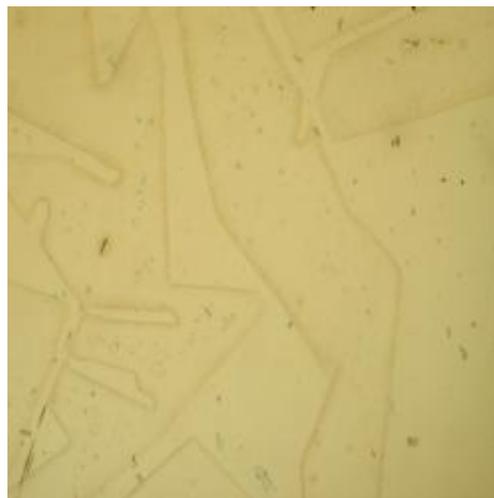


400 Watts (x500)

Figure III-6-a : Photos au microscope de la surface de films élaborés à partir de 100%HMDSO à une pression de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -80 Volts



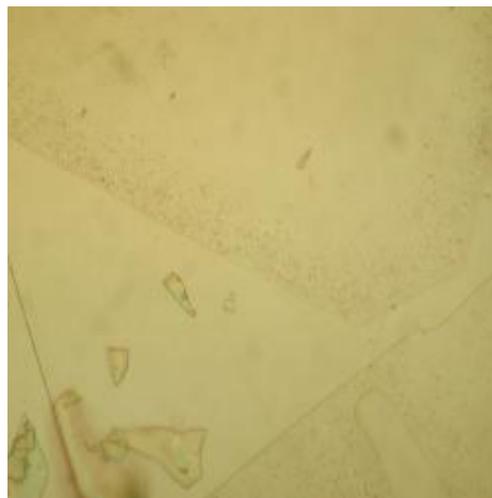
400 Watts (x100)



600 Watts (x100)



400 Watts (x500)



600 Watts (x500)

Figure III-6-b : Photos au microscope de la morphologie de la surface des électrodes supérieures de films élaborés à partir de 100%HMDSO à une pression de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -80 Volts

8.4 Évaluation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la polarisation du substrat

Nous allons présenter dans ce qui suit les résultats des mesures des propriétés diélectriques des films déposés en partant de deux mélanges de HMDSO/O₂ composés respectivement de 30% HMDSO/70%O₂ et 10%HMDSO/90%O₂. La puissance de la décharge micro-onde ainsi que la pression totale du gaz dans l'enceinte ont été maintenues constantes et égales respectivement à 200 Watts et 1 mTorr. Par contre la polarisation du substrat (de valeurs négatives) a été variée du flottant (polarisation nulle) à une valeur de -80 Volts.

a. Cas d'un mélange de 30%HMDSO/70%O₂

La figure III-7 représente les variations de la permittivité et des pertes diélectriques des films élaborés à partir du mélange HMDSO/O₂ pour différentes valeurs de polarisation du substrat.

En comparaison avec les films déposés au potentiel flottant (polarisation nulle), la polarisation du substrat induit une augmentation de la valeur de la constante diélectrique des films (figure III-7-a). En effet, à une fréquence de 10 kHz, la constante diélectrique d'un film déposé sans polarisation est d'environ 4.7, elle augmente après à 5.6 pour un film déposé dans les mêmes conditions mais avec une polarisation de -50 Volts. Comme la liaison Si-C est moins polarisable que la liaison Si-O [32], la diminution du carbone (groupes méthyles CH₃) dans ces films révélée par l'analyse spectroscopie FTIR (figure II-8) contribue à l'augmentation de la densification des films élaborés, par conséquent à l'augmentation de la permittivité [10] lorsque la polarisation augmente jusqu'à -50 Volts. Cependant, tout en restant supérieure à la valeur enregistrée pour les films déposés au potentiel flottant, la valeur de la constante diélectrique diminue lorsque les films ont été élaborés sur un substrat polarisé à -80 Volts, passant à 5.1 pour une fréquence de 10 kHz.

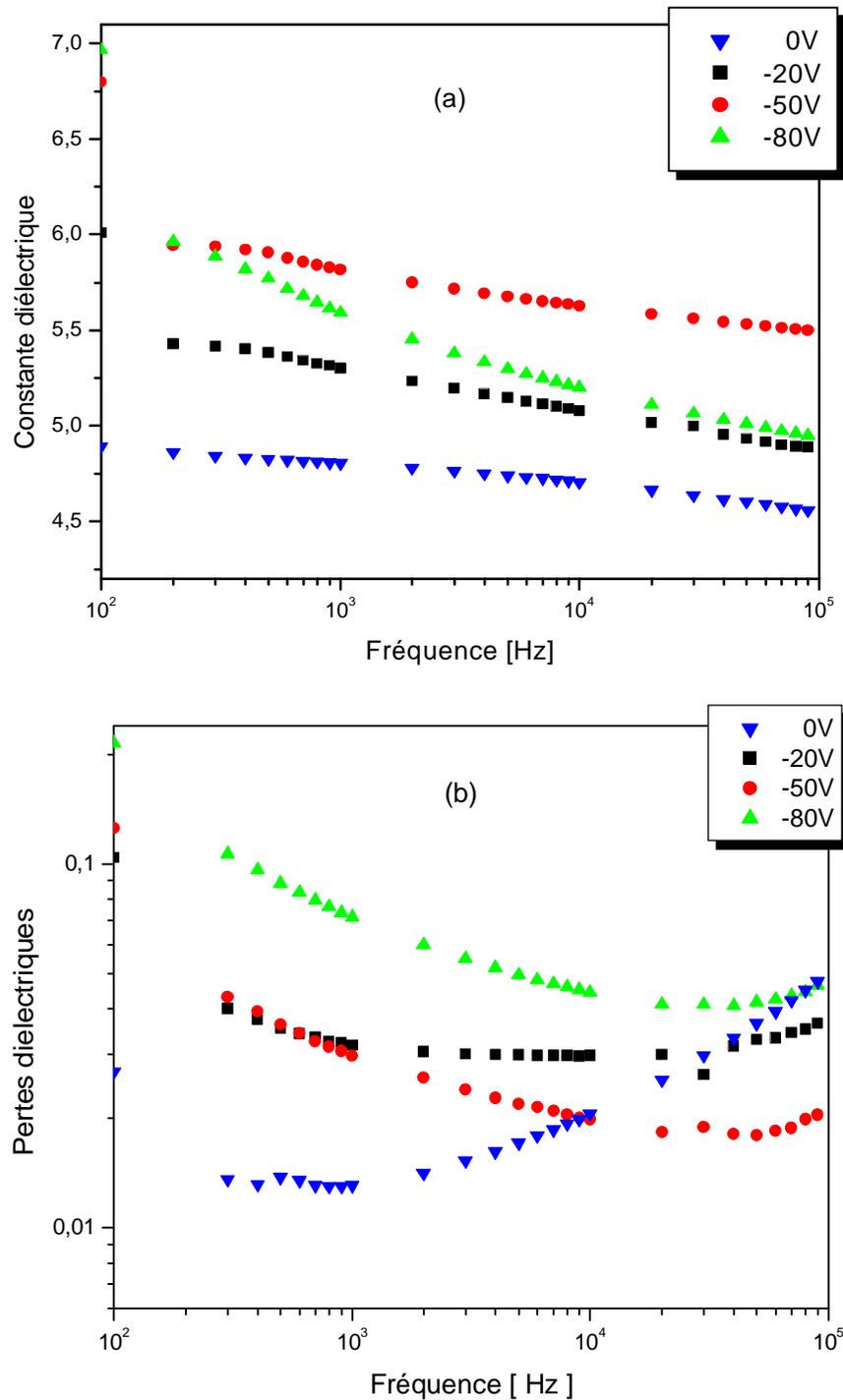


Figure III-7 : Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la polarisation du substrat des films élaborés dans un plasma créé dans 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr

La figure III-7-b montre que les films déposés au potentiel flottant présentent les plus faibles valeurs de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel $100 - 10^4$ Hz. A une fréquence de 10 kHz, les pertes sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$. Lorsque le substrat a été polarisé, les pertes diélectriques augmentent pour atteindre une valeur de $4.4 \cdot 10^{-2}$ dans les films déposés sur un substrat polarisé à -80 Volts.

Nous remarquons par ailleurs, que les pertes diélectriques dans les films déposés avec polarisation du substrat montrent une variation proportionnelle à $1/f$ aux fréquences inférieures à 300 Hz. La diminution des pertes diélectriques devient moins prononcée aux fréquences élevées. Au-delà de quelques 10^4 Hz, on assiste plutôt à une augmentation de leurs valeurs et ce, quelle que soit la valeur de la polarisation du substrat explorée.

La variation en $1/f$ à basses fréquences, peut être expliquée par une contribution dominante de la conduction en continu aux pertes dans les films. En effet, l'expression des pertes diélectriques en fonction de la fréquence (relation 13) montre que le terme $\frac{1}{RC\omega}$ devient prépondérant aux faibles fréquences (lorsqu'une conduction en continu est importante dans les films).

Signalons que les films déposés avec une polarisation de -80 V présentent les variations de la permittivité et des pertes diélectriques, en fonction de la fréquence, les plus prononcées.

b. Cas d'un mélange de 10%HMDSO/90%O₂

La réponse diélectrique en fonction de la fréquence du signal appliqué pour différentes valeurs de polarisation du substrat, dans le cas de films déposés avec un mélange HMDSO/O₂ dans un rapport 1:9, est illustrée sur la figure III-8.

Il apparaît que la constante diélectrique (figure III-8-a) garde quasiment la même allure dans le domaine de polarisation exploré. Comme dans le cas des films déposés en partant du mélange 30%HMDSO/70%O₂, une augmentation de la valeur de la constante diélectrique tant que la tension de polarisation ne dépasse pas -50 Volts, a été enregistrée. A une polarisation de -80 V, la valeur de la constante diélectrique diminue pour atteindre une valeur de 3.3 à une fréquence de 10 kHz.

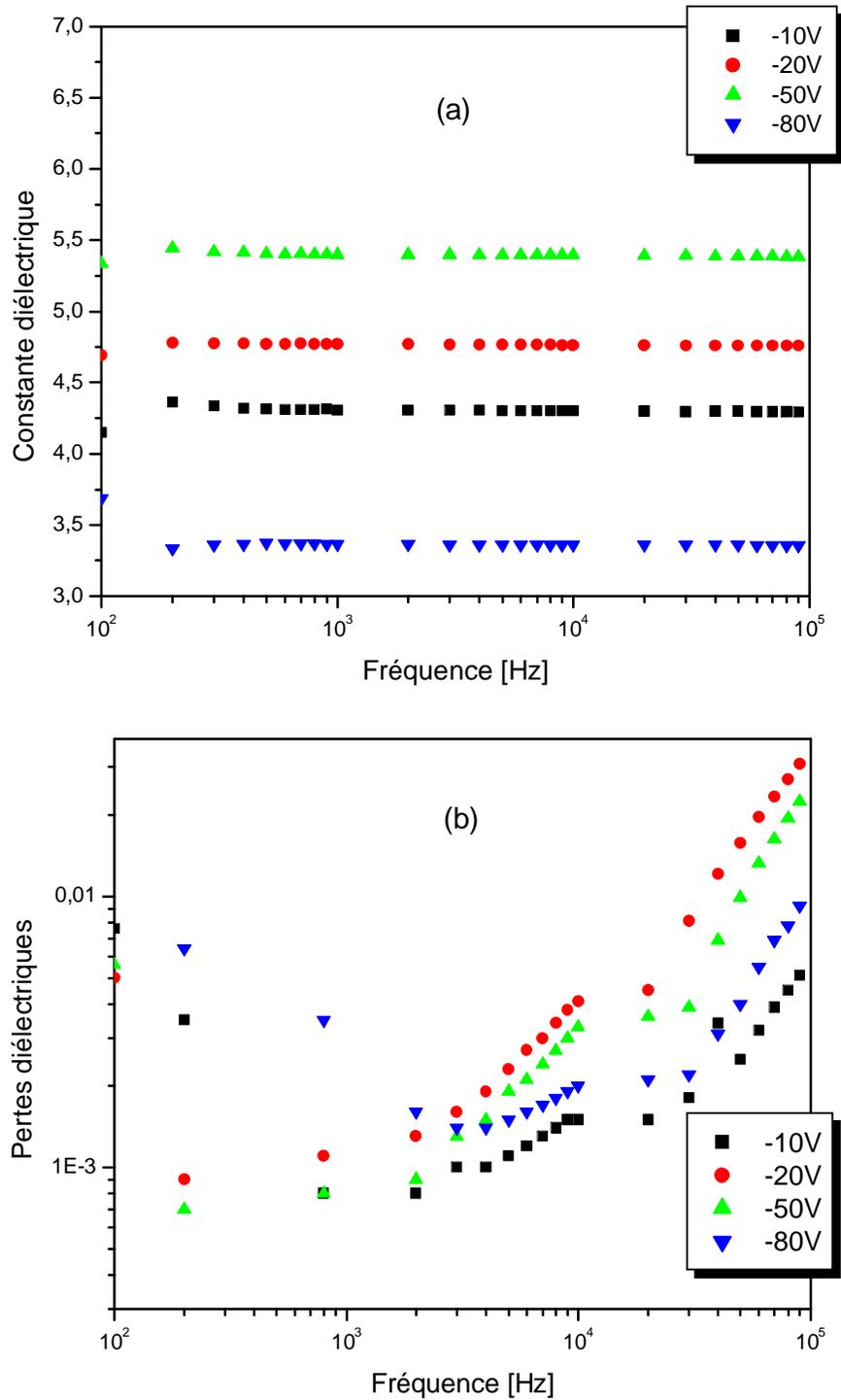


Figure III-8 : Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la polarisation du substrat des films élaborés dans un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr

Les valeurs des pertes diélectriques dans ces films sont inférieures de près d'une décade par rapport à celles dans les films déposés avec un mélange dont le rapport est 1 : 7 (figure III-8-b).

Ainsi, à une fréquence de 10 kHz, la valeur des pertes est de $1.5 \cdot 10^{-3}$ pour les films déposés avec une polarisation de -10 Volts, et de $4.5 \cdot 10^{-3}$ lorsque les dépôts sont préparés à -20 Volts. Pour un film élaboré à -80 Volts, les pertes diélectriques ont une valeur de $2.2 \cdot 10^{-3}$.

L'augmentation de la permittivité enregistrée dans le cas des films déposés en partant des deux mélanges utilisés (30%HMDSO/70%O₂ et 10%HMDSO/90%O₂) avec des polarisations variant du flottant à -50 Volts, est due probablement à une densification du film suite à son bombardement par les espèces ioniques, attirées par l'effet de la polarisation du substrat. Cependant, au-delà de -50 Volts, la diminution significative de la valeur de la permittivité pourrait être due à l'effet d'un bombardement plus violent du film en formation, induisant sa gravure partielle et la création de porosités dans son volume.

L'hypothèse d'une gravure du film sous l'effet du bombardement provoqué par la forte valeur de la polarisation (-80 V), est confirmée par la diminution de la vitesse de croissance en fonction de la polarisation passant de $90 \text{ \AA}/\text{min}$ pour un film déposé à 400 Watts en flottant à partir du mélange 10%HMDSO/90%O₂ à environ $15 \text{ \AA}/\text{min}$ pour un film déposé avec le même précurseur et la même puissance mais sur un substrat polarisé à -80 Volts (figure III-9).

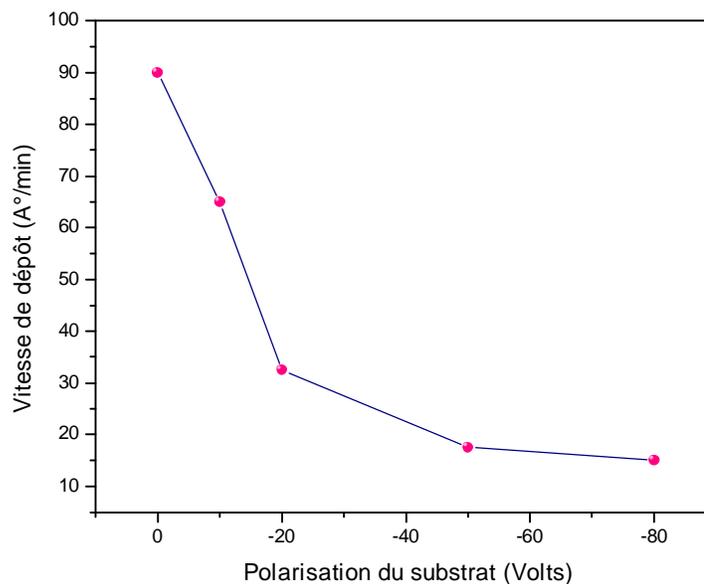
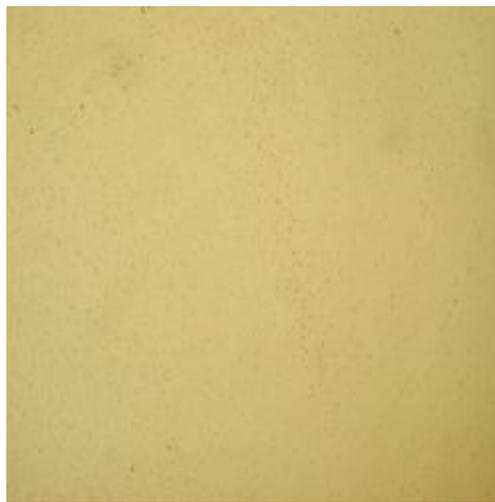
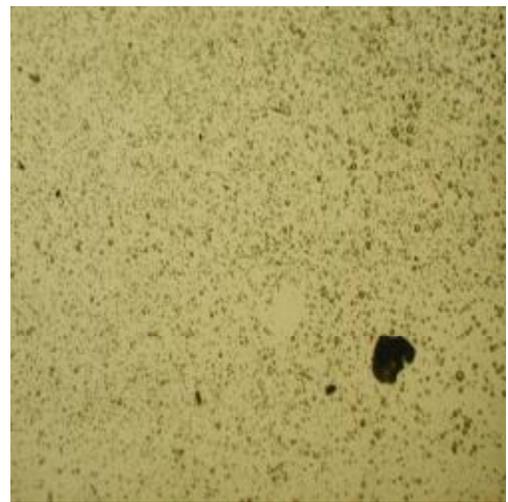


Figure III-9: Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat pour un film déposé dans un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 400 W et une pression de 1mTorr [5]

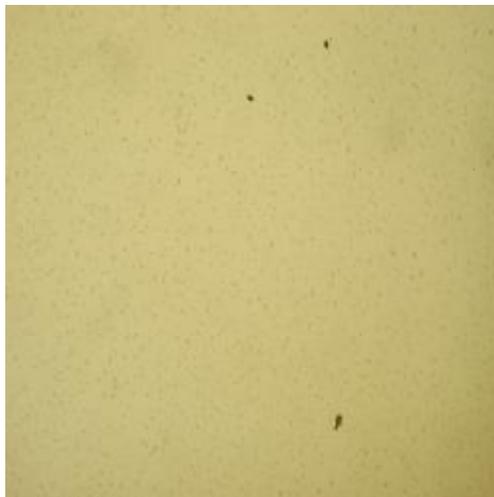
Ces porosités pourraient également être créées après la remise à l'air des films et après un certain temps de stockage à cause d'un stress évoluant dans le temps. Ce stress est dû à l'énergie élevée des espèces bombardant le film au cours de sa croissance, induisant ainsi une densification trop élevée. Cette dernière provoque des "craquelures" dans le film, voir dans certains cas son décollement partiel du substrat (Figure III-10 relative aux photos de la surface des films et des électrodes montrant la présence de ces porosités et ces craquelures). La présence probable de ces dernières (absence de matière) contribue à diminuer la valeur de la permittivité du film lorsque les films ont été déposés sur des substrats polarisés à -80 Volts.



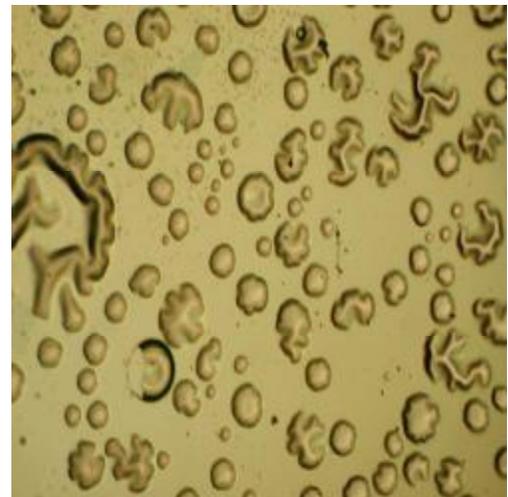
Surface du film/flottant (x100)



Surface du film/-80 V (x 100)



Surface des électrodes/Flottant (x 100)



Surface des électrodes/-80V (x 100)

Figure III-10: Photos au microscope de la surface de films élaborés à partir du mélange plasma 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr

La figure III-11 montre que les films déposés avec un taux de 90% d'oxygène dans le mélange précurseur présentent les faibles valeurs de permittivité quelle que soit l'intensité de la polarisation en comparaison avec les films déposés en utilisant un taux d'oxygène dans le mélange dans un rapport 1:7.

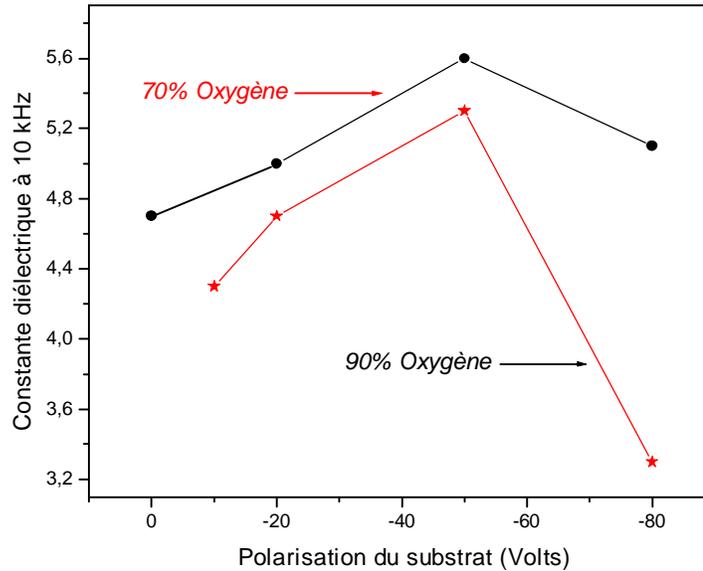


Figure III-11: Variation de la permittivité mesurée à 10 kHz en fonction de la polarisation du substrat pour deux taux de HMDSO (10% et 30%) dans le mélange précurseur

L'analyse par spectroscopie FTIR des films a révélé une incorporation des groupements hydroxyles (Si-OH et -OH) dans les films déposés avec un mélange HMDSO/O₂ contenant un taux d'oxygène de 70% (bande d'absorption entre 3600 – 3200 cm⁻¹). Ces groupements sont absents dans les films déposés avec un taux d'oxygène de 90%.

Beaucoup de travaux menés sur des films de type SiO_x ou SiC_xO_y ont révélé que l'incorporation de groupements hydroxyles est généralement accompagnée par une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques [5][33]. La différence entre la composition des films pourrait par conséquent expliquer la différence enregistrée entre les valeurs de la permittivité des films qui sont plus élevées dans les dépôts élaborés en partant d'un mélange contenant un taux d'oxygène de 70%.

8.5 Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la puissance de décharge dans des films déposés à partir du mélange 10%HMDSO/90%O₂

Nous allons étudier dans ce qui suit l'évolution des propriétés diélectriques des films déposés en fonction de la puissance de décharge pour une faible polarisation du substrat (-10 Volts), ensuite pour une forte polarisation (-80 Volts).

a. Dépôts réalisés avec une polarisation du substrat de -10 Volts

La figure III-12 montre l'évolution fréquentielle de la permittivité et des pertes diélectriques dans des films déposés en utilisant différentes valeurs de puissance micro-onde (200, 400 et 600 Watts).

Les conditions de dépôt sont :

- une pression totale de 1 mTorr.
- un mélange précurseur composé de 10%HMDSO/90%O₂.
- un substrat polarisé à -10 Volts.

D'après la figure III-12-a, la variation de la permittivité en fonction de la fréquence est faible. Une augmentation de la puissance de décharge micro-onde transmise au plasma induit une légère diminution de la valeur de la constante diélectrique des films déposés. Elle varie entre 4.2 et 4.3, sur tout le domaine fréquentiel exploré, pour l'ensemble des dépôts considérés. Bien que les fortes puissances contribuent à une fragmentation plus prononcée de la molécule organosiliciée ainsi que celle de l'oxygène, il apparaît néanmoins que l'augmentation de la puissance de décharge n'induit qu'une légère variation de la permittivité pour une polarisation de -10 V.

L'analyse par spectroscopie FTIR a révélé que les films déposés en partant d'un mélange de HMDSO/O₂ très riche en oxygène (90%), à une pression de gaz de 1mTorr et une puissance micro-onde de 200, 400 ou 600 Watts sur un substrat faiblement polarisé (-10V) sont de type SiO_x, ce qui explique la valeur de leur permittivité proche de celle du SiO₂ (proche de 4 [34]).

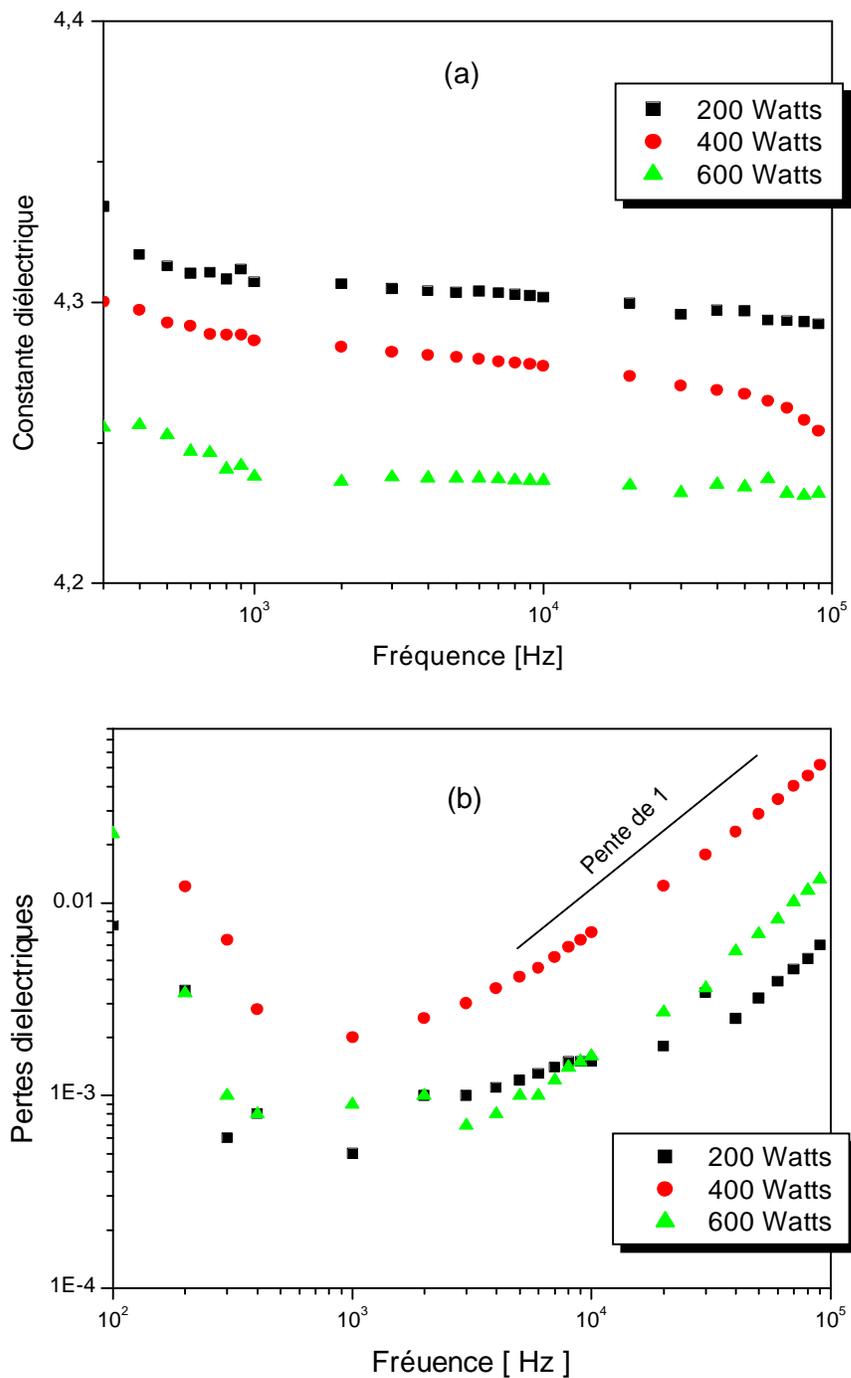


Figure III-12: Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la puissance de décharge des films élaborés dans un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une polarisation du substrat de -10 Volts et une pression de 1 mTorr

La même remarque peut être faite pour les pertes diélectriques des structures étudiées. En effet, les films élaborés avec un mélange contenant un taux de HMDSO de 10%, à une puissance de 600 W et sous une polarisation de -10 Volts, présentent les plus faibles pertes diélectriques entre 10^3 et 10^4 Hz (figure III-12-b). Nous remarquons par ailleurs, que l'allure de la variation des pertes diélectriques avec la fréquence présente une augmentation aux hautes fréquences avec une pente de 1. Cette augmentation des pertes aux hautes fréquences peut être attribuée, d'après la relation (13), à la résistance du contact r de l'électrode dont le terme $rC\omega$ sera prédominant.

La diminution des pertes diélectriques enregistrée dans la gamme des basses fréquences peut être due à une forte conductivité en continu des matériaux élaborés. Dans ce cas le terme prépondérant est le terme $\frac{1}{RC\omega}$.

b. Dépôts réalisés avec une polarisation du substrat de -80 Volts

Afin de mieux observer l'influence de la polarisation du substrat, nous nous sommes intéressés au comportement diélectrique des couches déposées dans les mêmes conditions utilisées précédemment mais à une polarisation du substrat de -80 Volts.

Sur la figure III-13 nous avons reporté la réponse diélectrique pour des échantillons préparés avec le mélange plasma 10%HMDSO/90%O₂, à une pression de 1mTorr et à différentes valeurs de puissance micro-onde (200, 400 et 600 Watts).

L'effet d'une forte polarisation du substrat (-80 V) sur les variations fréquentielles de la permittivité, est illustré sur la figure III-13-a.

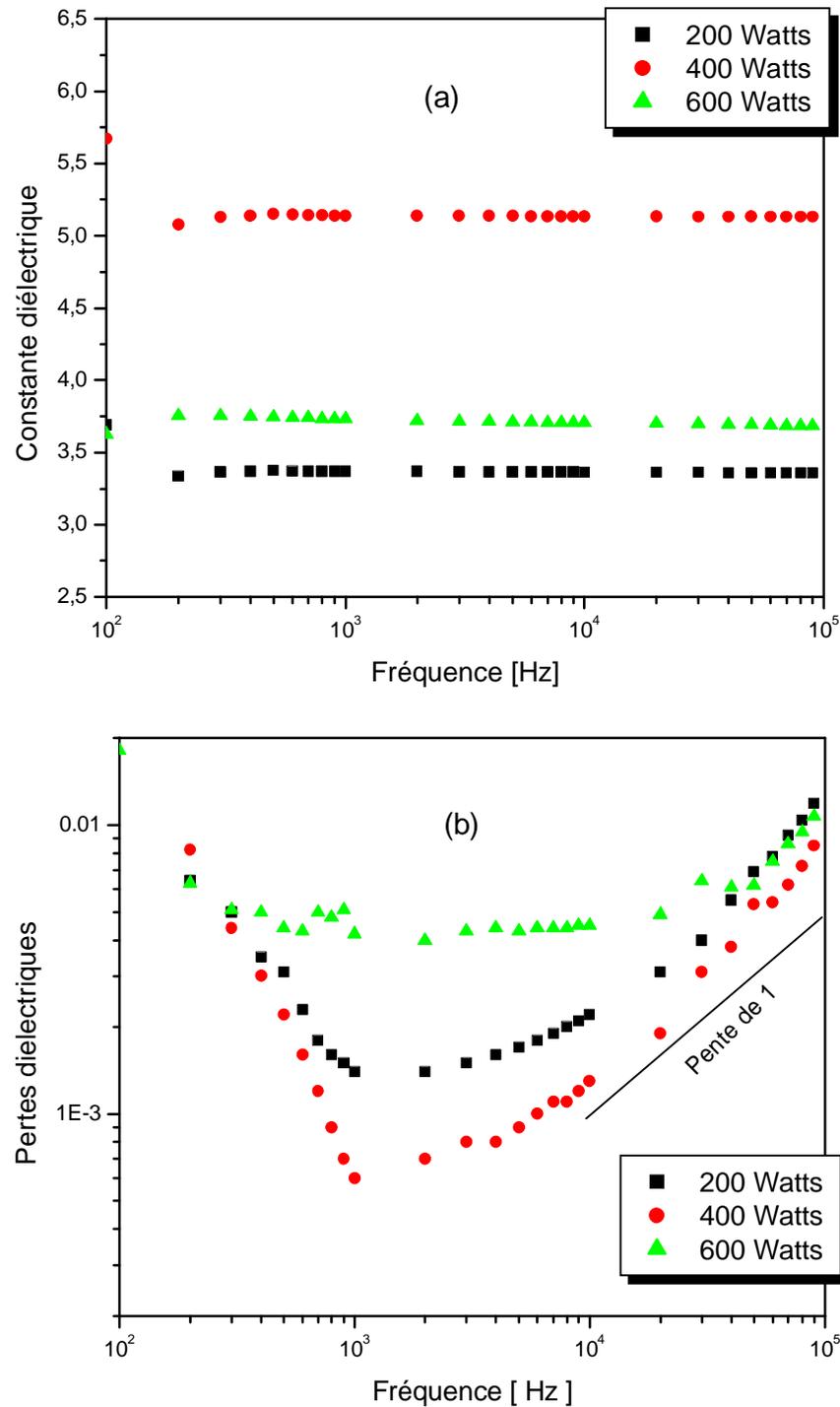


Figure III-13: Variation de la permittivité (a) et des pertes diélectriques (b) en fonction de la puissance de décharge des films élaborés dans un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une polarisation du substrat de -80 Volts et une pression de 1 mTorr

Nous remarquons que l'allure de variation de la permittivité en fonction de la fréquence est quasi-similaire dans tous les films déposés indépendamment de la valeur de la puissance de décharge. Dans le cas de films déposés à 200 Watts, à une fréquence de 10 kHz, la valeur de la permittivité est de 3.3. Elle atteint ensuite la valeur 5.1 pour un film élaboré à une puissance de décharge de 400 Watts.

Cette augmentation significative de la valeur de la constante diélectrique est due, d'une part, au bombardement énergétique du substrat à cause de la valeur élevée de la polarisation (-80V), et d'autre part, à la puissance de décharge appliquée (400 Watts). Ces deux facteurs induisent une augmentation de la densification du film élaboré, en fragmentant plus les molécules HMDSO et en attirant plus les espèces pour se déposer. L'analyse FTIR de ces films confirme ce résultat. Cette densification des films induit une augmentation de la permittivité. Cependant, lorsque la puissance de décharge atteint 600 Watts, une chute de la valeur de la constante diélectrique des films élaborés a été enregistrée.

L'effet combiné de la forte valeur de la polarisation du substrat et de la puissance de décharge élevée a favorisé, d'une part, un processus de gravure du film en cours de sa croissance (la présence de cet effet de gravure est confirmée par la variation de la cinétique de croissance en fonction de la polarisation (figure III-9)) et d'autre part, une densification plus élevée du film formé. Cette densification est tellement prononcée pour ces conditions de dépôt (600 W, -80V) qu'elle provoque un stress se traduisant par l'apparition de fissures et de "craquelures" dans le film après un certain temps de son stockage (figure III-10).

La présence de ces "craquelures" ainsi que le processus de gravure pourraient induire l'apparition de porosités dans le film. Ces porosités, représentant en fait une absence de matière, pourraient être à l'origine de la diminution de la valeur de la permittivité pour des puissances de décharge de 600 Watts et une polarisation de -80 Volts.

Le graphe illustré sur la figure III-13-b montre l'allure des pertes diélectriques sur le domaine fréquentiel compris entre $2 \cdot 10^2$ et 10^5 Hz, pour des films déposés à 200, 400 et 600 Watts.

Pour une fréquence de 10 kHz, les valeurs des pertes diélectriques sont de l'ordre de $3.1 \cdot 10^{-3}$ pour les films élaborés à partir d'un mélange de 90% oxygène, à une puissance de décharge de 400 Watts et sur un substrat polarisé à -80 Volts. Elles augmentent à environ $4.2 \cdot 10^{-3}$ dans les films déposés à 600 Watts.

Cette augmentation pourrait être due à une implantation de charges dans le film sous l'effet de la haute valeur de la polarisation du substrat et/ou à la présence de groupements silanols. Ainsi, le

vide crée par les craquelures lorsque les films ont été déposés à fortes valeurs de puissance et de polarisation, induit une augmentation des pertes diélectriques.

II. ÉTUDE DES REPOSES DES FILMS DEPOSES A UN ECHELLON DE TENSION

1. Le courant dans un diélectrique

Par définition, un isolant parfait ne peut pas permettre le passage d'un courant électrique, bien que le diélectrique possède des propriétés d'isolation qui ne sont pas parfaites. En effet, lorsqu'un diélectrique est sous l'effet d'une contrainte électrique \vec{E} , il s'établit entre les bornes de la structure un courant qui est la contribution d'un courant de déplacement et d'un courant de polarisation résultant du mouvement oscillatoire des dipôles au cours de leur alignement sur le champ électrique sinusoïdal.

Un courant de conduction $I = SE$ s'ajoute à ces deux courants, où S représente la conductivité du diélectrique en régime continu.

Le courant $I(t)$ est donné par [19] :

$$I(t) = e_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + S \vec{E}$$

La conduction dans les isolants est due à un déplacement de charges ioniques, électroniques ou les deux en même temps. En admettant que le concept de bandes d'énergie est conservé même si le matériau est amorphe ou poly cristallin, le déplacement de charges peut être contrôlé principalement par les mécanismes de conduction suivants [35]:

- ∅ Conduction limitée par les interfaces
 - Emission Schottky
 - Effet Tunnel (Fowler Nordheim)

- ∅ Conduction limitée par le volume du matériau
 - Conduction ionique
 - Conduction limitée par charge d'espace
 - Effet Poole et Poole-Frenkel
 - Conduction par sauts de porteurs

2. Étude du courant transitoire d'une structure Al/Film/Al

▼ Résultats expérimentaux

Pour enregistrer l'évolution des courants traversant les films déposés, nous avons appliqué à nos structures, à l'aide d'un générateur de tension, des échelons de tension d'amplitudes croissantes. Rappelons qu'avant chaque mesure, nous court-circuitons les échantillons pendant un temps assez long (24 heures), dans le but de leur permettre d'atteindre leurs états d'équilibre thermique et électrique.

Nous avons remarqué que lorsqu'on applique un échelon de tension, la variation, en fonction du temps, du courant qui traverse les structures testées a l'allure représentée sur la figure III-14. Ce courant décroissant dans le temps est appelé "**courant de charge I_{ch}** " qui tend, pour des temps suffisamment longs, à se stabiliser vers une valeur à peu près constante. Ce courant constant est appelé conventionnellement "**courant permanent I_P** ".

La soustraction du courant permanent du courant de charge permet de remonter au courant d'absorption I_{ab} :

$$I_{ab}(t) = I_{ch}(t) - I_P(t)$$

Le courant transitoire est attribué à un phénomène de polarisation lente, alors que le courant permanent est caractéristique du phénomène de conduction.

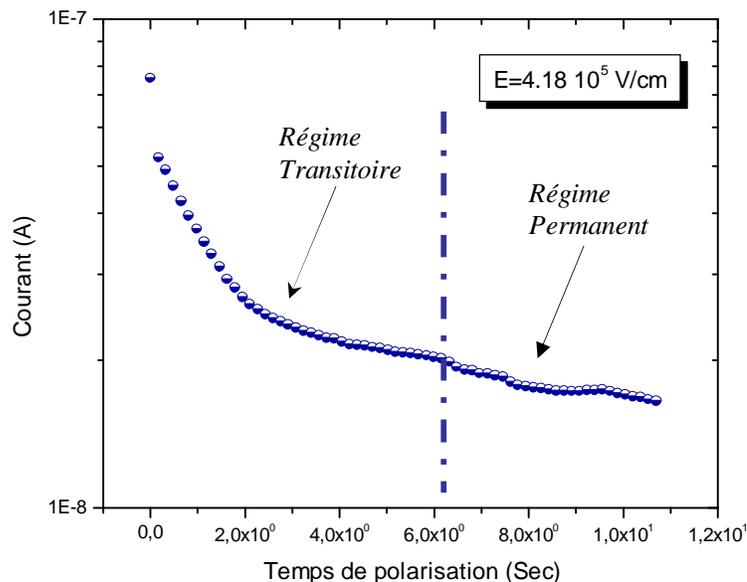


Figure III-14: Évolution typique du courant de charge en fonction du temps de polarisation (ici pour un film déposé à partir d'un plasma créé dans 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1mTorr sur un substrat polarisé à -80V)

Une fois le courant de charge établi, on court-circuite brusquement l'échantillon pour enregistrer le courant de décharge ou de résorption, de signe contraire de celui du courant de charge (figure III-15).

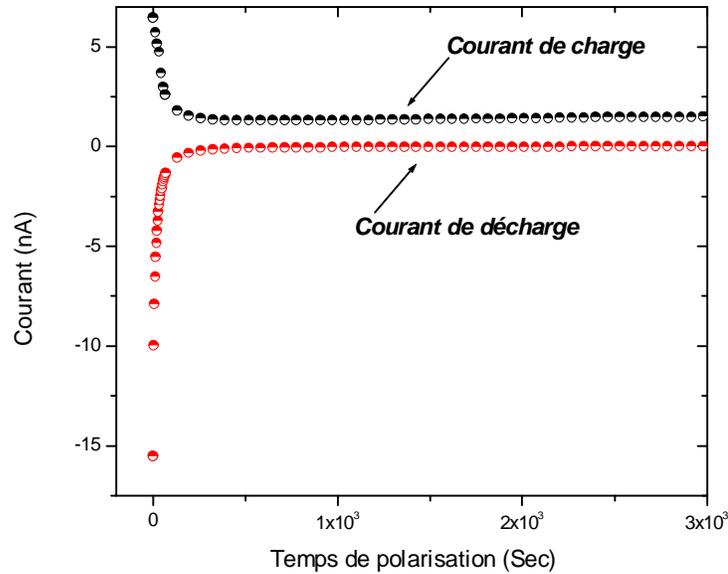


Figure III-15: Évolution du courant de charge et de décharge pour un échantillon déposé à partir du mélange 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1mTorr et sur un substrat polarisé à -80V

3. Étude des courants transitoires et permanents pour des films élaborés à 10%HMDSO/90%O₂

3.1 Étude du courant transitoire

Sur la figure III-16 nous avons représenté l'évolution des courants de charge en fonction du temps de polarisation pour trois (03) tensions distinctes. Ces courants ont été enregistrés sur des échantillons préparés en partant du mélange plasma 10%HMDSO/90%O₂, à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr et un substrat polarisé à - 10 Volts.

Nous remarquons que le niveau du courant augmente en fonction du niveau de la polarisation appliquée, passant après une durée de polarisation de 1000 s, d'une valeur de $2.3 \cdot 10^{-14}$ A pour un champ de polarisation de $3.5 \cdot 10^4$ V/cm à une valeur de $4.7 \cdot 10^{-12}$ A pour un champ de polarisation de $9 \cdot 10^5$ V/cm.

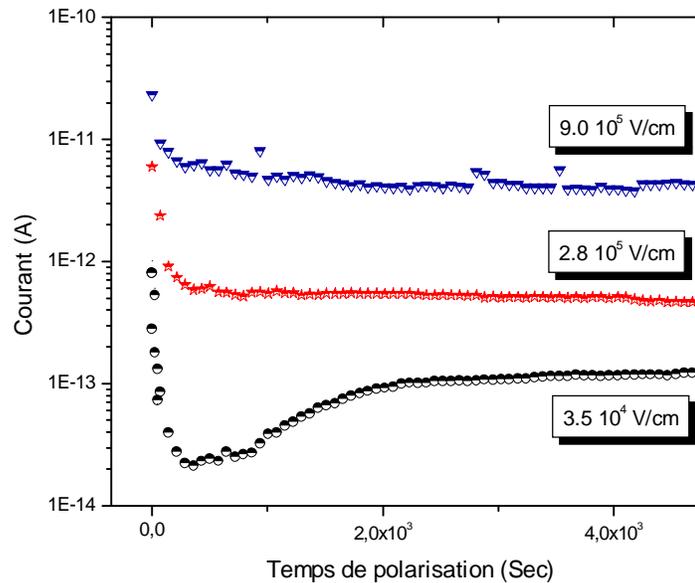


Figure III-16 : Évolution des courants de charge pour un échantillon déposé à partir du mélange 10% HMDSO/90% O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -10Volts

Il apparaît que l'évolution du courant de charge en fonction de la durée de la polarisation ne conserve pas la même allure lorsqu'on fait varier le champ électrique appliqué. La décroissance temporelle du courant est plus accentuée pour les faibles valeurs du champ électrique que pour les fortes valeurs du champ. Cette différence de l'évolution temporelle du courant de charge est probablement due à la différence de la proportion et de la nature des espèces activées dans le film, lorsqu'on fait varier le champ électrique de polarisation.

Sur la figure III-17, nous avons représenté l'évolution temporelle du courant d'absorption et de résorption enregistrée sur un film déposé sur un substrat polarisé à -10 V à partir d'un mélange plasma contenant les proportions de HMDSO et d'oxygène de 10 et 90% respectivement. La puissance de décharge et la pression du gaz sont maintenues constantes et égales à 200 W et 1 mTorr, respectivement.

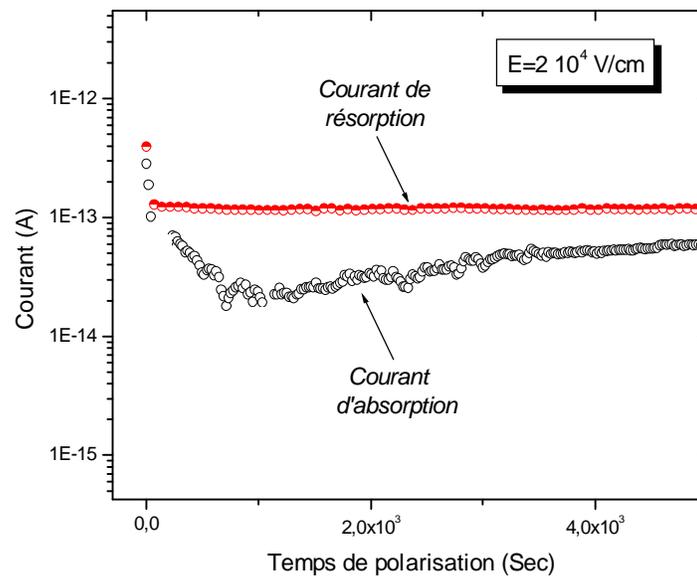


Figure III-17: Évolution du courant d'absorption et de résorption pour un champ de $2 \cdot 10^4$ V/cm appliqué à un échantillon déposé à partir du mélange 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1mTorr et sur un substrat polarisé à -10V

Nous remarquons que ces courants ne sont pas superposables dans le domaine des champs électriques exploré ($7.2 \cdot 10^3$ à $1.1 \cdot 10^6$ V/cm). Cette dissemblance entre les courants $I_{\text{absorption}}$ et $I_{\text{résorption}}$ nous amène à exclure un processus responsable du courant transitoire qui serait de type dipolaire ou effet tunnel. En effet, d'après la littérature [35][36], la présence de l'un de ces deux effets est traduite par une superposition des courants d'absorption et de résorption.

3.2 Étude du courant permanent

Le courant permanent est caractéristique de phénomènes de conduction. Il est obtenu lorsque le régime transitoire disparaît.

a. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -10 Volts

Sur la figure III-18 nous avons représenté le tracé du logarithme du courant permanent en fonction de la racine carrée du champ électrique appliqué.

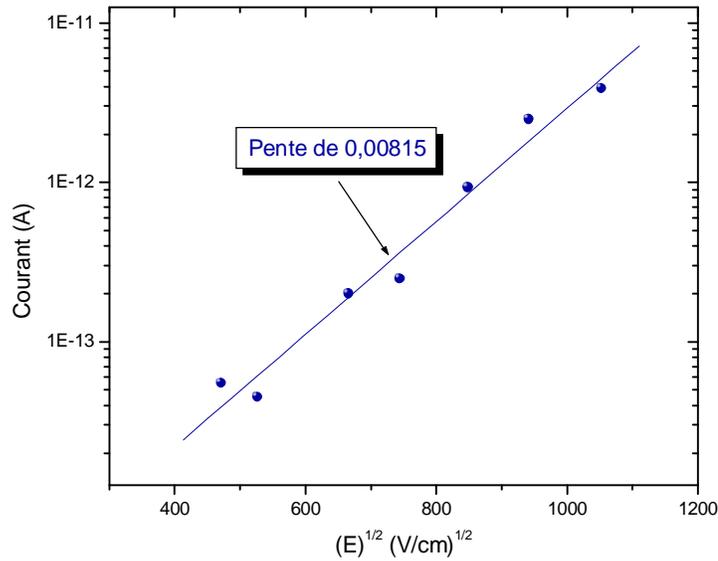


Figure III-18 : Évolution du courant permanent en fonction de la racine carrée du champ appliqué dans un film déposé à partir de 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr

Nous observons que la variation de $\log J(\sqrt{E})$ est proportionnelle à la racine carrée du champ dans le domaine des champs exploré, avec une pente de 0.00815.

Cette évolution est caractéristique d'un processus de conduction contrôlé par l'un des deux types de mécanisme suivants [37] :

- **L'effet Schottky :** cet effet consiste en une émission de porteurs au dessus de la barrière de potentiel à l'interface métal - isolant (figure III-19). Son expression s'écrit:

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{f_M - b_s E^{1/2}}{k_B T}\right]$$

où f_M représente la hauteur initiale de la barrière à franchir (ou travail de sortie du métal), b_s la constante de Schottky, k_B la constante de Boltzmann, T la température et A la constante de Richardson-Dushman.

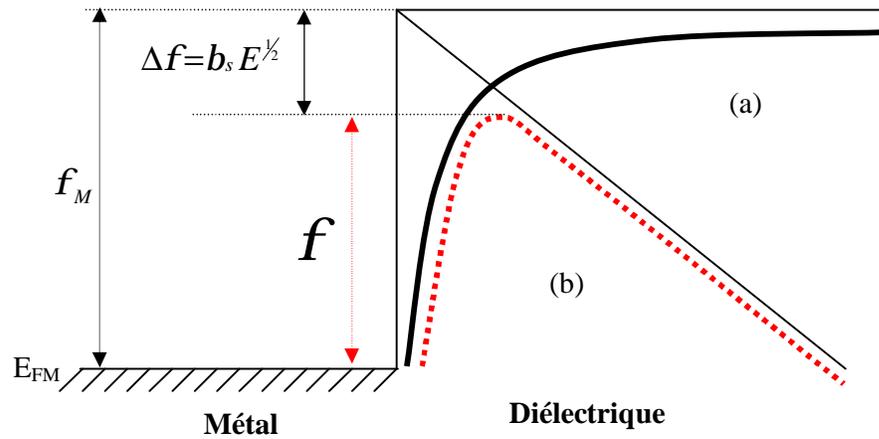


Figure III-19 : Diagramme énergétique de l'effet Schottky
 (a) Profil de la barrière de potentiel en l'absence du champ électrique
 (b) profil de la barrière de potentiel avec l'application du champ électrique

- **L'effet Poole-Frenkel** : cet effet consiste en une ionisation d'origine thermique d'impuretés ou de défauts répartis de façon quelconque dans l'isolant. Cette ionisation est assistée par l'application d'un champ électrique extérieur (figure III-20). L'expression de la densité du courant traduisant cet effet s'écrit:

$$J = A(E) \exp - \left[\frac{f_{PF} - b_{PF} E^{1/2}}{k_B T} \right]$$

b_{PF} est la constante de Poole-Frenkel.

D'après Carchano [37], $A(E) = s_0 E$, où s_0 est la conductivité aux champs faibles.

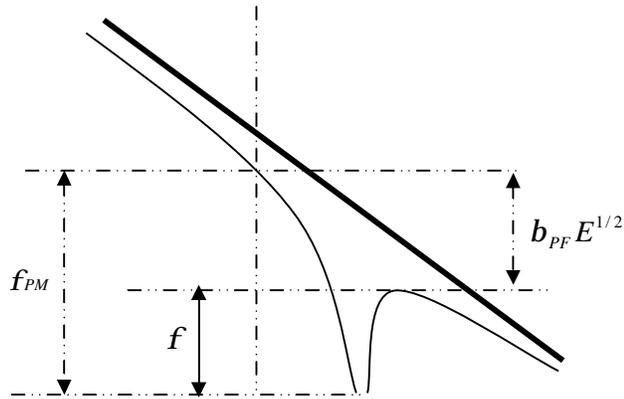


Figure III-20 : Schéma caractéristique de l'effet Poole-Frenkel

La valeur de la pente expérimentale de la variation linéaire de la caractéristique $\log J(\sqrt{E})$ peut être un identificateur du processus le plus probable. En effet, cette pente doit vérifier l'expression **j** pour l'effet Schottky, et l'expression **k** dans le cas de la présence d'un effet Poole-Frenkel :

$$\mathbf{j} \quad b_s = \frac{1}{k_B T} \left[\frac{q^3}{4p\epsilon\epsilon_0} \right]^{1/2}$$

$$\mathbf{k} \quad b_{PF} = \frac{1}{k_B T} \left[\frac{q^3}{p\epsilon\epsilon_0} \right]^{1/2}$$

A partir de la valeur expérimentale de la permittivité mesurée à une fréquence de 10 kHz (égale à 4.3), un calcul simple de la constante Schottky et celle de Poole-Frenkel donne les valeurs suivantes :

$$b_s = 7,06 \cdot 10^{-4}$$

$$b_{PF} = 0,00141$$

Rappelons que la pente expérimentale de la caractéristique $\log J(\sqrt{E})$ de la figure III-17 est de 0.00815.

La comparaison entre les valeurs de b_s et b_{PF} calculées et la valeur de la pente expérimentale nous permet de conclure que le phénomène de conduction pourrait être régi par un effet Poole-

Frenkel plutôt que par un effet Schottky. Signalons que l'émission par effet Poole- Frenkel est la conduction la plus constatée, notamment dans les travaux de Po-tsun. Liu et all [38] et Carchano.

b. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -50 Volts

Sur la figure III-21 nous avons représenté dans un système de coordonnées bi logarithmique, la caractéristique courant permanent-champ électrique relative aux échantillons déposés dans un mélange précurseur composé de 10%HMDSO/90%O₂ à une pression de 1 mTorr. La puissance de décharge plasma qui a permis l'élaboration de ces échantillons est de 200 W et le substrat a été polarisé à une valeur de -50 V.

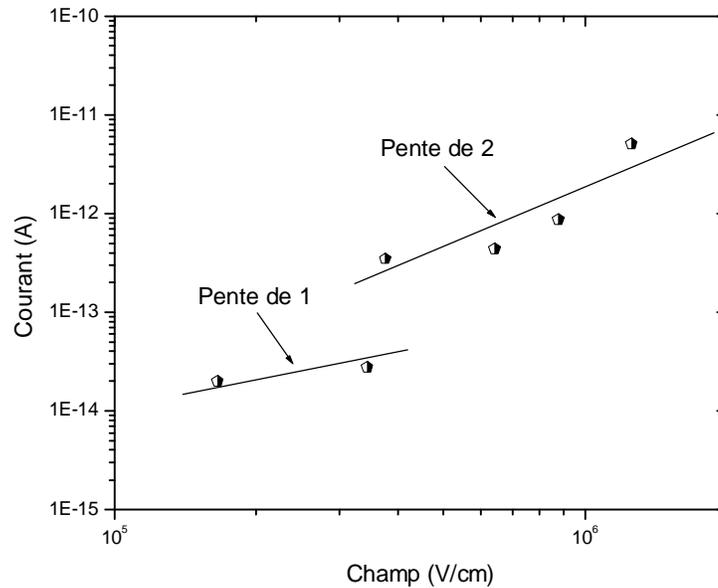


Figure III-21 : Évolution du courant permanent en fonction du champ appliqué pour un film déposé à partir de 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr sur un substrat polarisé à -50 V

L'allure de cette évolution est proche de celle illustrée sur la figure III-22, et qui traduit un processus de conduction limitée par charge d'espace [39].

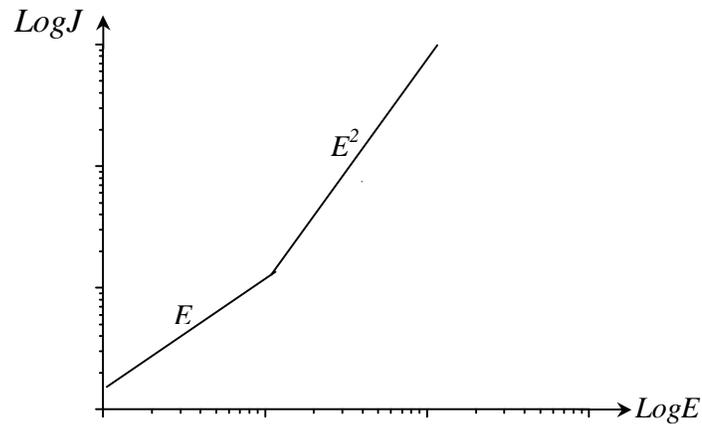


Figure III-22 : Allure du courant permanent dans le cas d'une conduction limitée par charge d'espace sans piège

Comme le montre la figure III-21, la valeur du courant permanent varie entre $2 \cdot 10^{-14}$ et $5 \cdot 10^{-12}$ A dans un domaine de champ électrique variant de $1.6 \cdot 10^5$ à $1.2 \cdot 10^6$ V/cm. Jusqu'à $3.7 \cdot 10^5$ V/cm, le courant varie linéairement en fonction du champ avec une pente de 1, puis au-delà, une pente égale à 2 apparaît.

Si nous rapprochons cette observation aux équations qui régissent la conduction limitée par charge d'espace sans pièges, les densités des courants s'écrivent [35][39]:

- $J = qn m \frac{V}{d}$ (conduction ohmique, si les valeurs des champs appliqués sont faibles)
- $J = \frac{9}{8} e_0 e_r m \frac{V^2}{d^3}$ (conduction limitée par charge d'espace, si les valeurs des champs appliqués sont importantes)

avec,

J : densité du courant

n : densité des porteurs

m : mobilité des porteurs

d : épaisseur du film

Dans le cas du régime ohmique (faibles valeurs du champ électrique appliqué), il n'y a pas d'accumulation de charges. Par contre, lorsque le champ devient prononcé, une forte

injection crée une accumulation de charges qui induit la formation d'une charge d'espace limitant ainsi la conduction dans le matériau.

La variation avec une pente unitaire suivie d'une variation en puissance est une condition nécessaire mais pas suffisante pour confirmer que c'est une conduction limitée par charge d'espace. Pour déterminer ce mécanisme de conduction, des investigations supplémentaires doivent être menées, notamment des études concernant la variation de I_p avec l'épaisseur de l'échantillon.

Cependant, beaucoup de travaux ont proposé la possibilité de ce genre de conduction dans des films déposés à partir de vapeurs d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) [35], ainsi que dans des films déposés à partir de vapeurs de tétraéthylorthosilicate (TEOS) [30].

c. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -80 Volts

L'évolution du courant permanent en fonction du champ appliqué, représentée sur la figure III-23, est enregistrée sur un échantillon préparé en partant des mêmes conditions utilisées pour les échantillons précédents (figure III-21).

L'allure de la caractéristique $J(E)$ est linéaire. D'après Segui, cette linéarité traduit la présence d'un type de conduction limitée par le volume du matériau, qui serait de type ionique.

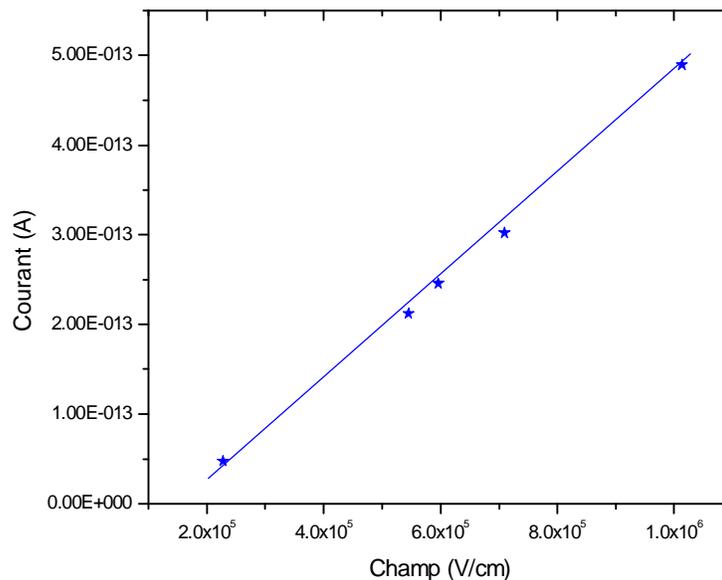


Figure III-23 : Variation du courant permanent en fonction du champ appliqué pour un échantillon préparé en partant du mélange 10%HMDSO/90%O₂, à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr sur substrat polarisé à -80 V

Il est hasardeux de confirmer dans ce cas une telle conduction (ionique), vu ses conditions de réalisation. Néanmoins, si on prend cette suggestion en considération, la conduction limitée par ce type de mécanisme pourrait probablement être attribuée à la forte valeur de la polarisation imposée au substrat (-80V). Cette dernière attire les ions bombardant le film en formation qui s'implantent dans son volume. Ces ions demeurent dans les pores provoqués par le stress révélé précédemment par l'analyse par spectroscopie FTIR et participent, par conséquent, dans ce type de conduction.

3.3 Effet de la polarisation du substrat

Sur la figure III-24, nous avons représenté les variations des courants permanents en fonction de la racine carrée du champ appliqué à nos films.

En premier lieu, nous remarquons que l'évolution du courant permanent est linéaire en fonction de la racine carrée du champ de polarisation appliqué pour les films considérés.

Nous avons vu précédemment qu'une telle linéarité a permis de suggérer le processus de conduction le plus vraisemblable (paragraphe 3.2.a).

De ce fait, la conduction dans les films déposés sur des substrats polarisés à -10, -50 et -80 V en partant d'un mélange plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ serait de type "Poole-Frenkel".

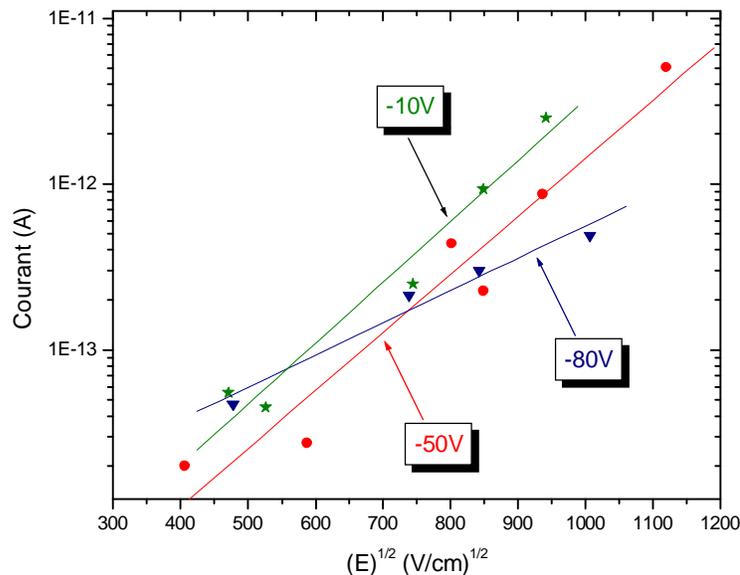


Figure III-24 : Effet de la polarisation du substrat sur le niveau du courant permanent pour des films déposés en partant du mélange 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr

Comme le montre la figure III-24, l'allure de la caractéristique $\log J(\sqrt{E})$ est identique pour les films déposés sur des substrats polarisés à -10 et -50 V. Pour un film élaboré sur un substrat dont sa polarisation prend la valeur -80 V, l'allure du courant permanent en fonction de la racine carrée du champ appliqué est légèrement différente comparée à celle des autres films. Cette différence de l'évolution du courant pourrait être due à l'apparition d'un nouveau processus qui serait de type ionique et qui est absent dans le cas des films déposés à -10 et -50 V.

3.4 Effet de l'ajout d'oxygène

Sur la figure III-25, est représentée la variation du courant de charge en fonction du temps pour trois valeurs de champ électrique appliqué à des films élaborés en partant d'un mélange contenant un taux de HMDSO de 30%. La puissance de décharge, la pression du gaz dans l'enceinte ainsi que la polarisation du substrat ont été gardées constantes et égales à 200 W, 1 mTorr et -80 V respectivement.

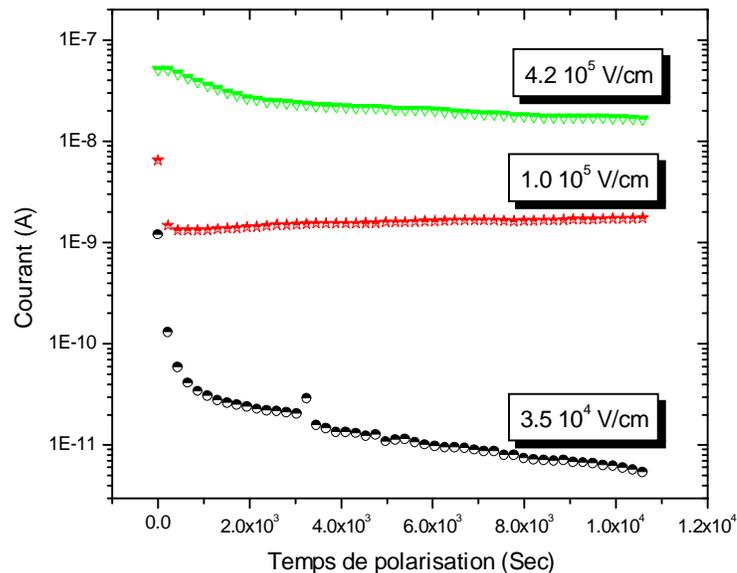


Figure III-25 : Évolution des courants de charge pour un échantillon déposé à partir du mélange 30%HMDSO/70%O₂ à une puissance de 200 W, une pression de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -80 Volts

Le courant de charge en fonction du temps de polarisation augmente lorsqu'on augmente le champ appliqué comme cela a été trouvé dans le cas d'un film déposé dans un plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ sur un substrat polarisé à -10 V (paragraphe 3.1). Les valeurs des courants obtenus sont élevées en comparaison avec celles des courants enregistrés dans les films élaborés

avec 90% d'oxygène (figure III-26). En effet, la valeur de la densité du courant de charge pour un taux d'oxygène égale à 70%, après un temps de polarisation de 1000 s, est de $1.3 \cdot 10^{-9}$ A. Lorsqu'on augmente le taux d'oxygène dans le mélange HMDSO/O₂ à 90%, la densité du courant prend des valeurs inférieures à celles enregistrées pour les films déposés avec un taux de 70%. Pour la même durée de polarisation, la densité du courant ne dépasse une valeur guère de $3.2 \cdot 10^{-14}$ A.

Cette différence entre les deux échantillons est en accord avec les hautes valeurs des pertes diélectriques enregistrées dans les films déposés sur un substrat polarisé à -80 V, et peut être due à la présence des groupements hydroxyles (Si-OH, -OH) révélés par l'analyse par spectroscopie FTIR.

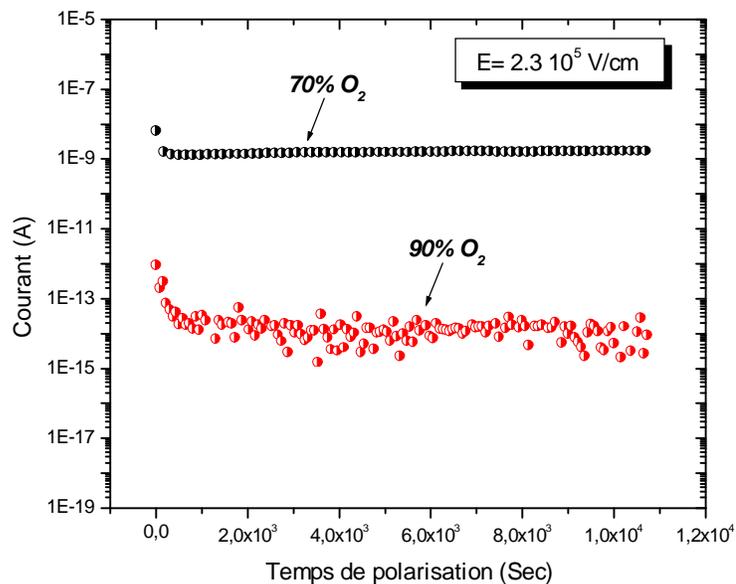


Figure III-26 : Effet de l'ajout d'oxygène sur le niveau du courant de charge pour deux concentrations d'oxygène des films déposés à une puissance de 200 W et une pression de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -80 V

Malgré la structure poreuse révélée par l'étude physico-chimique et diélectrique de ces films élaborés lorsque le substrat à été polarisé à -80 V, ces résultats enregistrés suggèrent des propriétés isolantes assez bonnes pour des films déposés avec de forts pourcentages d'oxygène.

III. Conclusions

Cette étude nous a permis d'accéder aux résultats suivants :

- une permittivité relative ϵ_r de l'ordre de 4.2 proche de celle de l'isolant SiO_2 ($\epsilon_r = 3.9$).
- des pertes diélectriques $tg\delta$ de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} , valeur communément trouvée dans les isolants.
- la réponse des structures MIM à un échelon de tension a révélé d'un courant transitoire, qui se stabilise après un certain temps de polarisation pour donner le courant permanent.
- la polarisation du substrat a un effet significatif sur les valeurs de permittivité et le niveau du courant traversant ces films.
- les films élaborés avec 90% d' O_2 présentent les meilleurs propriétés (très faibles courants, faibles pertes diélectriques et permittivité proche de 4).

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail a été axé sur l'étude de l'effet de la polarisation du substrat sur les propriétés physico-chimiques et électrique de couches minces déposées dans un réacteur RCER par plasma PECVD à partir de molécules de HMDSO.

L'organosilicié choisi pour cette étude est l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), un précurseur largement utilisé dans la littérature vu ses qualités chimiques et physiques. Les dépôts en organosilicié pur ou en mélanges organosilicié/oxygène ont permis d'obtenir un grand nombre de films à structures variables allant du $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ à SiO_x .

L'analyse par spectroscopie FTIR des dépôts élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de HMDSO pures ou en mélanges avec de l'oxygène montre que les films sont formés de liaisons SiOSi et de branches à terminaisons hydrocarbonées ($-\text{C}_x\text{H}_y$) ou hydrogénées ($-\text{H}_y$).

L'intensité des pics FTIR des liaisons Si-C diminue avec l'augmentation de la puissance de décharge micro-onde dans le réacteur ainsi qu'avec une forte polarisation du substrat.

Les films déposés à partir de mélanges HMDSO/ O_2 contiennent des cycles SiO entourés de branches hydrocarbonées dont l'intensité des pics diminue avec la polarisation du substrat et disparaissent pour les fortes proportions d'oxygène (90%).

Dans les films déposés en partant de mélanges HMDSO/ O_2 contenant des taux d'oxygène de 70 ou 90%, les mesures diélectriques montrent une augmentation des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques tant que la polarisation ne dépasse pas -50 Volts. Cependant, une chute significative de la valeur de la constante diélectrique a été enregistrée pour les films déposés sur un substrat polarisé à -80 Volts. Cette diminution a été attribuée à l'effet d'un bombardement violent du film en formation, induisant sa pulvérisation partielle et la création de porosités dans son volume.

Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de décharge n'induit pas de variation significative sur les propriétés diélectriques tant que les films ont été déposés sur des substrats polarisés à -10 Volts. Par contre, elle a un effet prononcé si le substrat a été polarisé à une forte valeur de

polarisation (-80V). La valeur de la permittivité enregistrée, à une fréquence de 10 kHz, pour des films élaborés en partant du mélange plasma créé dans 10%HMDSO/90%O₂ à une puissance micro-onde de 400 watts, une pression du gaz de 1 mTorr et sur un substrat polarisé à -10 Volts, est de 4.2.

Ce dernier résultat est en bon accord avec l'allure des spectres FTIR trouvés pour ces films et qui sont typiques de ceux trouvés habituellement pour le SiO₂ ($\epsilon_{r\text{SiO}_2}=3.9$).

L'étude des réponses des films déposés à un échelon de tension a permis d'enregistrer des courants de charge variant de 10⁻¹⁴ à 10⁻⁸ A .

L'analyse de la variation du courant permanent en fonction du champ appliqué suggère la présence de deux processus de conduction limités par le volume du matériau : conduction limitée par charge d'espace et conduction limitée par effet Poole-Frenkel. La polarisation du substrat a un effet sur le niveau du courant permanent, alors que l'ajout de forts pourcentages d'oxygène diminue la densité du courant de charge traversant les couches minces.

Résumé

L'effet d'une polarisation de signe négative du substrat sur les propriétés physico-chimiques et électriques de films minces déposés par plasma PECVD micro-onde dans un réacteur RCER a été étudié. Les films ont été élaborés à partir de vapeurs d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) pures ou diluées dans de forts pourcentages d'oxygène. L'analyse par spectroscopie FTIR des propriétés physico-chimiques et les mesures diélectriques des films élaborés ont révélé que l'augmentation de la polarisation du substrat jusqu'à 50 Volts induit une augmentation des valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques. Au-delà de 50 Volts, une chute significative des valeurs de permittivité due principalement à un bombardement énergétique du film en formation, a été enregistrée. L'hypothèse d'un fort stress, après une densification du film, provoqué par la forte valeur de la polarisation (80Volts) a été retenue responsable de l'évolution des propriétés diélectriques.

L'étude des réponses des films déposés à un échelon de tension a permis d'enregistrer des courants de charge variant de 10^{-14} à 10^{-8} A. Cependant, l'analyse de la variation du courant permanent en fonction du champ appliqué suggère la présence de deux processus (conduction limitée par charge d'espace et effet Poole-Frenkel) responsables de la conduction dans ces films.

Abstract

The effect of the negative polarization on the physico-chemical and electrical properties of thin films deposited by plasma PECVD in microwave DECR reactor has been study. The films were elaborated from pur vapors of hexaméthylsiloxane (HMDSO) and a mixture of HMDSO and O₂ in hight propotion. FTIR spectroscopie analysis of the physico-chemical properties and the measurement of the dielectric properties of the elaborate films have revealed that the increase of the substrat polarization until 50 Volts lead to the increase of the permittivité values and the dielectric losses. Beyond 50 Volts, a significant fall of the permittivité values due mainly to energetic bombardment of the film during formation, has been recorded. The hypothesis of a strong stress after the film densification induced by the strong value of the polarization (80Volts) has been held responsible for the evolution of the dielectric properties.

The study of the deposited films reponses to a step voltage excitation has permitted to record values of charging currents varying from 10^{-14} to 10^{-8} A. However, the analysis of the variation of the permanent current with the applied field suggests the presence of two conductions processes: conduction limited by space charge and the Poole-Frenkel effect, which are responsible for the conduction in these elaborate films.

Bibliographie

Références Bibliographiques

- [1] J. Viard
"Caractérisation de couches minces d'oxynitrides de Silicium élaborées par PECVD"
Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 1996.

- [2] V. Pische
"Economics of transparent barrier coatings"
Plasma processing of polymers, ed. R. d'Agostino, Kluwer. Academic Publishers,
(1997), 505-512.

- [3] S. Moreau, M. Tabrizian, J. Barbeau, M. Moisan, A. Leduc, J. Pelletier, T. Lagarde,
M. Rohr, F. Desor, D. Vidal, A. Ricard and L'H. Yahia.
"Optimum operating conditions leading to complete steriliation at low substrate
temperatures in a plasma flowing after glow", Proceeding 12th CIP' 99 (Antibes-
Juan-Les-Pins) (1999), 46-50.

- [4] R. Delsol
"Étude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées,
obtenues dans un plasma multipolaire a résonance cyclotronique électronique
répartie."
Thèse de Doctorat, Université de Paul Sabatier, Toulouse, 1995, N° d'ordre 1965.

- [5] A. Zenasni
"Couches à faibles permittivités diélectriques élaborées par plasma micro-ondes
d'organosiliciés"
Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.

- [6] S. Sahli, Y. Segui, S. Hadi-Moussa, M.A. Djouadi
"Growth, Composition and Structure of plasma deposited siloxane and silazane"
Thin Solid Films, 217, (1992), 17.

- [7] J.L. Delcroix
"Physique des plasmas" inter Édition CNRS, 1995.

- [8] N. Benissad
"Dépôt d'oxyde de silicium dans un réacteur plasma micro-ondes de grand diamètre
en mélange hexaméthylsiloxane/oxygène"
Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 1999, N° d'ordre 5902.

- [9] G. Dennler
"Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères: étude de la première phase
des dépôts"
Thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, 2002.

- [10] T.K.S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, R. Kumar
"Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-*k* films"
Thin Solid Films 462 – 463 (2004) 156 – 160.
- [11] H.R. Kim, H.H. Park, S.H. Hyun, G.Y. Yeom
"Effect of O₂ plasma treatment on the properties of SiO₂ aerogel film"
Thin Solid Films 332 (1998) 444 – 448.
- [12] H. Chatham
"Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coating on polymeric substrates"
Surf. Coat. Technol. 78, (1996), 1 – 9.
- [13] C. Bourreau
"Croissance et caractérisation de couches minces d'oxyde de silicium obtenues par plasma de composés organosiliciés (HMDSO, TEOS)"
Thèse de doctorat, Institut des matériaux de Nantes.
- [14] D.W. Hess
"Plasma-material interactions"
J. Vac. Sci. Technol. A 8 (3), (1990), 1677 – 1684.
- [15] S.M. Rosnagel and J.J. Cuomo
"Film modification by low energy ion bombardement during deposition"
Thin Solid Films 171, (1989), 143 – 156.
- [16] P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui,
"Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance"
Applied Surface Science 138 – 139, (1999), 285 – 291.
- [17] S. Sahli, S. Rebiaï, P. Raynaud, Y. Segui, A. Zenasni and S. Mouissat
"Deposition of SiO₂-like films by HMDSN/O₂ plasmas and low pressure in a MMP-DECR Reactor"
Plasmas and Polymers Vol. 7, N° 4, (2002), 327 – 340.
- [18] Rui M. Almeida, Carlo G. Pantano
"Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy"
J. Appl. Phys. 68 (8), (1990), 4225 - 4230.
- [19] S. Rebiaï
"Étude des propriétés physico-chimiques et électriques de films minces organosiliciés déposés par plasmas froids"
Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2003.
- [20] D.F. Lai, J. Robertson, W.I. Milne
"Plasma oxydation of silicon using an electron cyclotron wave resonance (ECWR) oxygen plasma"

Thin Solid Films 383 (2001), 220 – 223.

- [21] D. Magni, Ch. Dechenaux, Ch. Hollenstein, A. Creatore and P. Fayet
"Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry"
J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001), 87 – 94.
- [22] G.F. Leu, A. Brockhaus, J. Engemann
"Diagnostics of hexamethyldisiloxane/oxygen deposition plasma"
Surface and Coatings Technology 174 – 175 (2003), 928 – 932.
- [23] G. Borvon, A. Goulet, X. Mellhaoui, N. Charrouf, A. Granier
"Electrical properties of low dielectric-constant films prepared by PECVD in O₂/CH₄/HMDSO"
Materials Science in Semiconductor Processing 5 (2003), 279 – 284.
- [24] Min Tae Kim
"Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds"
Thin Solid Films 311 (1997), 157 – 163.
- [25] C. Bourreau, Y. Catherine and P. Garcia
"Growth kinetics and step coverage in plasma deposition of silicon dioxide from organosilicon compounds"
Materials Science and Engineering, A 139 (1991), 376 – 379.
- [26] C. Vallé
"Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon"
Thèse, Université de Nantes, 1999.
- [27] C. Charles, G. Giroult, -Matlakowski, RW. Boswell, A. Goulet, G. Turban, and C. Cardinaud
"Characterization of silicon dioxide films deposited at low pressure and temperature in a helicon diffusion reactor"
J. Vac. Sci. Technol. A 11 (6), 1993, pp. 2954 – 2963.
- [28] K. Kim, D. Kwon, G.S. Lee
"Properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition"
Thin Solid Films 332 (1998), 369 – 374.
- [29] A.K. Jonscher
"Dielectric relaxation in solids"
Chelsea Dielectrics Press. Ltd. London (1983).
- [30] S. Merah
"Contribution à l'étude des propriétés électriques de films minces élaborés par plasmas froids à partir de mélanges tetraethylorthosilicate-oxygène"

Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2004.

- [31] M. Medjaldi
"Etude des propriétés électriques de films organosiliciés déposés dans un réacteur RCER"
Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2000.
- [32] M.R. Wang, Rusli, M.B. Yu, Babu, C. Y. Li, K. Rakesh
"Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane"
Thin Solid Films 462 – 463 (2004), pp 219 – 222.
- [33] V. Barranco, J. Carpentier, G. Grundmeier
"Correlation of morphology and barrier properties of thin films microwave plasma polymer films on metal substrate"
Electrochimica Acta 49 (2004), pp. 1993 – 2013.
- [34] M. Fayolle
"Integration of Cu/SiOC in Cu dual damascene interconnect for 0.1- μ m technology"
Microelectronic Engineering 64, (2002), 35-42.
- [35] 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, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1978, N° d'ordre 852.
- [36] H. Benalla
"Etude des polyimides en vue de leur utilisation pour circuits multicouches et pour la protection localisée des circuits intégrés."
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1984, N° d'ordre 355.
- [37] H. Carchano
"Élaboration, caractérisation et applications de couches minces obtenues par décharge dans la vapeur de styrene"
Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse (Sciences), 1973, N° d'ordre 544.
- [38] Po-tsun Liu, T.C. Chang, K.C. Hsu, T.C. Tseng, L.M. Chen, C.J. Wang, S.M. Sze
"Characterization of porous silicate for ultra-low k dielectric application"
Thin Solid Films 414 (2002) 1– 6.
- [39] J.J. O'dwer
"Theorie of electrical and breakdown in the solid dielectrics"
P, Glarendon Press. Oxford, 1973, 82 -105 -163.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES PLASMAS

1. Introduction.....	3
2. Les plasmas.....	3
3. Principe d'une décharge électrique.....	3
4. Les couches minces de silice thermique.....	4
5. Les précurseurs siliciés utilisés pour déposer des couches minces de silice.....	5
a. La filière du silane.....	5
b. La filière des organosiliciées.....	6
6. Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des films étudiés dans ce travail.....	7
7. Procédés de dépôt des couches minces de type SiO_x	7
v Dépôt par PECVD.....	8
8. Le dispositif expérimental de dépôt des films étudiés.....	9
9. Les conditions de dépôt.....	11
10. Les substrats.....	12
11. Conclusion.....	13

CHAPITRE II: EFFET DE LA POLARISATION DU SUBSTRAT SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COUCHES MINCES DÉPOSÉES

1. Introduction.....	14
2. Intérêt de la polarisation du substrat.....	14
3. Analyse des films déposés par spectroscopie infrarouge.....	15
3.1 Spectre infrarouge d'un film de type SiO_2	15
3.2 Évolution du pic d'élongation du groupement Si-O-Si.....	17

4. Origine de la polarisation dans un diélectrique.....	37
5. La permittivité.....	38
6. Les pertes diélectriques.....	39
7. Circuit électrique équivalent à une structure MIM.....	40
7.a Circuit Série.....	40
7.b Circuit parallèle.....	41
8. Résultats expérimentaux.....	43
8.1 Banc de caractérisation.....	43
8.2 Allure générale de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	43
• Basses fréquences (40 Hz - 100 Hz).....	45
• Fréquences moyennes (100 Hz - 100 kHz).....	45
8.3 Évolution des propriétés diélectriques avec les conditions de dépôt.....	45
8.4 Évaluation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la polarisation du substrat.....	48
a. Cas d'un mélange de 30% HMDSO /70%O ₂	48
b. Cas d'un mélange de 10%HMDSO/90%O ₂	50
8.5 Évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la puissance de décharge dans des films déposés à partir du mélange 10%HMDSO/90%O ₂	55
a. Dépôts réalisés avec une polarisation du substrat de -10 Volts.....	55
b. Dépôts réalisés avec une polarisation du substrat de -80 Volts.....	57

II. ÉTUDE DES REPONSES DES FILMS DEPOSES A UN ECHELLON DE TENSION

1. Le courant dans un diélectrique.....	60
2. Étude du courant transitoire d'une structure Al/Film/Al.....	61
✓ Résultats expérimentaux.....	61

3. Étude des courants transitoires et permanents pour des films élaborés à 10%HMDSO/90%O₂.....	62
3.1 Étude du courant transitoire.....	62
3.2 Étude du courant permanent.....	64
<i>a. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -10 Volts.....</i>	<i>64</i>
<i>b. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -50 Volts.....</i>	<i>68</i>
<i>c. Dépôt réalisé sur un substrat polarisé à -80 Volts.....</i>	<i>70</i>
3.3 Effet de la polarisation du substrat.....	71
3.4 Effet de l'ajout d'oxygène.....	72
4. Conclusion.....	74
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	75
BIBLIOGRAPHIE	

Remerciements

Je saisis cette opportunité pour remercier vivement mon professeur Mr S. SAHLI qui, à aucun moment, n'a cessé de me soutenir et lui témoigne ma profonde gratitude et reconnaissance pour sa disponibilité et les efforts qu'il a déployé pour me permettre de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de soutenance :

Mme F. MANSOUR professeur au département d'Électronique de l'université de Constantine en acceptant la présidence du Jury.

Mr M.S. AIDA professeur au département de Physique et Mr A. BELLEL maître de conférence au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à ce travail et d'avoir accepté de faire parti du Jury.

Il m'est aussi autant agréable de présenter mon profond respect à Mme S. REBIAÏ maître de conférence au département d'Électronique ainsi qu'à Mr S. MOUISSAT maître assistant au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, qui n'ont pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

Que M^{rs} Y. SEGUI, A. ZENASNI et P. RAYNAUD du LGE de Toulouse trouvent l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur assistance dans la préparation des échantillons qui m'ont permis de mener cette étude.

Je remercie Mlle Z. ZIARI maître assistante au département d'Électronique pour ses conseils ainsi que mes collègues du Laboratoire, Mlle S. MÉRAHI et Mr M. KIHHEL.

Je ne pourrais terminer sans avoir à remercier particulièrement ma chère amie Mlle L. BOULEDJNIB qui, durant toute la période, n'a cessé de m'encourager à persévérer et de m'avoir, à chaque fois, soutenu dans les moments difficiles.

Enfin, je réitère mes vifs remerciements à tous ceux ou celles qui m'ont apporté tout soutien.