



HAL
open science

Dépôt séquentiel de monocouches d'oxyde par voie humide pour la microélectronique.

Gabriel Freiman

► **To cite this version:**

Gabriel Freiman. Dépôt séquentiel de monocouches d'oxyde par voie humide pour la microélectronique.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT: . pastel-00002566

HAL Id: pastel-00002566

<https://pastel.hal.science/pastel-00002566>

Submitted on 28 Jul 2010

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Gabriel FREIMAN

Sujet

**Dépôt séquentiel d'oxydes
par voie humide pour la microélectronique**

Soutenance prévue le 15 décembre 2006 devant le jury composé de :

P. BARBOUX	ENSCP - Paris	Directeur de thèse
G. DECHER	Institut Charles Sadron - Strasbourg	Examineur
P. GAUCHER	Ecole Centrale Paris	Président
A. HALIMAOUI	STMicroelectronics - Crolles	Examineur
M. LANGLET	INPG Grenoble	Rapporteur
F. OZANAM	Ecole Polytechnique - Palaiseau	Examineur
P. PRENÉ	CEA / Le Ripault - Tours	Rapporteur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Physique de la Matière Condensée, à l'Ecole Polytechnique (Palaiseau), dans le cadre d'une convention CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche en Entreprise) avec STMicroelectronics. Je tiens à remercier les directeurs du laboratoire, Monsieur François Ozanam et son prédécesseur Monsieur Michel Rosso, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et permis de réaliser ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie Monsieur Philippe Gaucher du laboratoire LSPMS de l'Ecole Centrale de Paris de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être le président du jury. Je remercie également Messieurs Philippe Prené du CEA/Le Ripault de Tours et Michel Langlet du laboratoire LMGP de l'INPG de Grenoble, pour avoir jugé mon travail de thèse en qualité de rapporteurs. Je remercie Messieurs Gero Decher de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg ainsi qu'Aomar Halimaoui, mon correspondant industriel chez STMicroelectronics (Crolles), d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je remercie Philippe Barboux qui a dirigé cette thèse et qui m'a fait découvrir les joies de la chimie inorganique. Je le remercie tout particulièrement pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience. Travailler avec lui a été un réel plaisir ! Il m'a transmis avec passion, rigueur et humour le métier de chercheur et je lui en suis reconnaissant. Je le remercie pour m'avoir fait profiter de sa grande compétence scientifique et pour avoir été un véritable guide au cours de ma thèse.

Je remercie Jacques Perrière de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) - Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) pour les mesures de Rutherford Backscattering. Je le remercie pour sa disponibilité et les discussions sur l'interprétation des spectres RBS. Je remercie Aomar Halimaoui de m'avoir permis d'effectuer les expériences de microscopie électronique en transmission haute résolution et Konstantinos P. Giannakopoulos du laboratoire de microscopie électronique du NCSR Demokritos d'Athènes de les avoir réaliser. Je les remercie aussi pour les discussions très enrichissantes concernant l'analyse des images TEM.

Je remercie Enrique Garcia Caurel du laboratoire PICM de l'Ecole Polytechnique pour ses nombreux conseils en ellipsométrie UV-Visible.

Un remerciement particulier aux mécaniciens, Philippe Bujard et Christian Vasseur, et à l'électronicien, Didier Lenoir, du laboratoire PMC, pour m'avoir aidé à concevoir et réaliser l'automate programmable.

Un grand merci à l'ensemble des ex- et des actuels thésardes et thésards du laboratoire PMC qui s'impliquent activement dans la vie du laboratoire. Je ne ferais pas ici une liste exhaustive. Je pense bien sûr à notre équipe d'aviron : Lauriane Pautrot (ma chaleureuse voisine de paillasse), Domitille Giaume, Valérie Buissette, Muriel Matheron, Emmanuelle Alain. Que dire de l'inénarrable boys band du laboratoire : Aurélien Ledieu (mon autre voisin de paillasse), Damien Garrot, Driss Lamine, Damien Aureau (...vive le surf !), Gregory Savidand (félicitations à l'heureux papa !), Frédéric Roux, Denis Grebenkov, Jesper Mellenthin, Vincent Tariel, Mathieu Berard. J'espère qu'on aura l'occasion de se refaire des soirées ou de se revoir tout simplement autour d'un verre.

Mes remerciements vont aux membres du groupe de chimie, groupe dans lequel j'ai effectué ma thèse, pour leur bonne humeur, leur gentillesse et les nombreux fou rire : Jean-Pierre Boilot, Thierry Gacoin (mon voisin de bureau), Khalid Lahlil (...So Far away from LA), Mélanie Moreau ainsi que les thésardes. Merci à vous tous pour tous ces beaux moments partagés ensemble. Je ne sais pas si la chimie inorganique est une science amusante mais en tout cas, ces membres tout en conservant leur rigueur scientifique savent lui donner vie.

Je tiens à remercier les secrétaires du laboratoire pour leur bonne humeur et pour faciliter l'ensemble des tâches administratives : Eve Brunswic, Anne-Marie Hernecq, Anne-Marie Jonquères, Annie Stephan.

Je remercie l'ensemble du personnel technique et informatique de ce laboratoire : Julien Monguillon, Denis Coupvent-Desgraviers, Patrice Delaroque, Sébastien Maron.

Mes remerciements vont aussi aux personnes des autres groupes du laboratoire que j'ai eu l'occasion de rencontrer lors des séminaires, des barbecues et dans la salle café ! Que ferions-

nous sans ce lieu quasi-mythique qui favorise les échanges transdisciplinaires et tout simplement les échanges humains ?

Enfin, je remercie ma famille, mes parents qui ont eu la patience de m'éduquer, Coralie qui me supporte (surtout la dernière année !) et ma petite sœur Luisa. Ils n'ont jamais cessé de me soutenir dans mon travail et dans ma vie tout court jusqu'à aujourd'hui.

A TOUS, MERCI BEAUCOUP !!!!!!!!!

*Caminante, no hay camino,
Se hace camino al andar*

*(Marcheur, il n'y a pas de chemin,
Le chemin se construit en marchant)*

Antonio Machado (1917)

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I – Cadre de l'étude	6
1. Les matériaux High-κ	6
1.1. Problématique générale	6
1.1.1. Description et principe de fonctionnement d'un MOSFET	6
1.1.2. La technologie CMOS	10
1.2. Limites physiques de SiO ₂ comme oxyde de grille	11
1.2.1. Propriétés physiques de SiO ₂	11
1.2.2. Courants de fuite	12
1.2.2.1. Courants de fuite Source-Drain	12
1.2.2.2. Courants de fuite à travers le SiO ₂	13
1.3. Les oxydes à haute constante diélectrique ou oxydes high- κ	14
1.3.1. Critères de sélection	14
1.3.2. Bande interdite et discontinuités de bandes	16
1.3.3. Stabilité thermodynamique	18
1.3.4. Microstructure	19
1.3.5. Qualité de l'interface	19
1.4. Conclusion	20
2. Le dépôt séquentiel par voie humide	20
2.1. Généralités	20
2.1.1. Les polyélectrolytes	21

2.1.2.	Les nanoparticules	23
2.1.3.	Les oxydes pour la microélectronique	24
2.1.3.1.	Oxydes simples	25
2.1.3.2.	Oxydes mixtes	27
2.2.	Mise en œuvre du dépôt séquentiel	28
2.2.1.	Mode opératoire	28
2.2.2.	Caractéristiques des solvants – Phénomène d’entraînement	33
2.3.	Conclusion	36

Chapitre II - Synthèse d'un isolant courant dans

l'industrie : la zircone ZrO_2 40

1. Oxydes d'hafnium et de zirconium déposés par voie humide40

1.1.	Deux approches par voie humide : la voie sol-gel et le dépôt séquentiel	40
1.2.	Conclusion	42

2. Conditions expérimentales 43

3. Films ZrO_2 déposés sur SiO_2 44

3.1.	Effet de la concentration en précurseur sur l'épaisseur, la densité, et l'indice de réfraction des films ZrO_2	44
3.1.1.	Effet de la concentration en précurseur étudié par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X.....	44
3.1.2.	Modélisation du phénomène d'adsorption	47
3.1.3.	Effet de la concentration en précurseur étudié par analyse RBS	49
3.1.4.	Porosité déduite par comparaison de l'analyse RBS et de la réflectivité X	52
3.1.5.	Effet de la concentration en précurseur sur la rugosité étudiée en AFM	52

3.1.6.	Conclusion	53
3.2.	Effet du nombre de cycles de greffage sur l'épaisseur, la densité, et l'indice de réfraction des films ZrO_2	54
3.2.1.	Effet du nombre de cycles de greffage étudié par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X	54
3.2.2.	Effet du nombre de cycles de greffage étudié par TEM	55
3.2.3.	Effet du nombre de cycles de greffage étudié par l'analyse RBS	57
3.2.4.	Bilan	57
3.3.	Films ZrO_2 traités thermiquement entre 300 et 600°C sous oxygène	58
3.3.1.	Réflectivité X	58
3.3.2.	Diffraction des rayons X sur les films traités à 600°C	59
3.3.3.	Analyse RBS – Composition chimique	61
3.4.	Mesures électriques de films ZrO_2 élaborés par dépôt séquentiel	62
3.4.1.	Caractéristiques C(V)	62
3.4.2.	Caractéristiques I(V)	63
3.5.	Conclusion	67
4.	Films ZrO_2 déposés sur TiN à température ambiante	68
5.	Films ZrO_2 déposés sur une monocouche organique à température ambiante	69
5.1.	Réaction des premiers cycles de dépôt ZrO_2 sur une monocouche organique	70
5.2.	Caractérisation d'un film de zircone déposé sur une monocouche organique	73
5.2.1.	Réflectivité X	74
5.2.2.	Analyses TEM et EELS	75
6.	Conclusion	77

Chapitre III – Synthèse d'Isolants originaux : Couches

Alternées Ti/P, Zr/P et La/P 80

1. Couches alternées Ti/P et Zr/P 80

1.1. Les phosphates de zirconium et de titane déposés par voie humide	80
1.2. Conditions expérimentales	81
1.3. Caractérisations physiques de couches Ti/P.....	83
1.3.1. Epaisseur et densité des films TiP étudiés par réflectivité X	83
1.3.1.1. Effet de la concentration en précurseur Ti(IV) isopropoxyde	84
1.3.1.2. Effet de la nature du précurseur de titane	86
1.3.2. Composition chimique des films TiP étudiée par analyses RBS et NRA	87
1.3.3. Suivi qualitatif de la croissance de couches Ti/P	90
1.3.3.1. Mesures d'angles de contact dynamique	90
1.3.3.2. Spectroscopie infrarouge en transmission et en géométrie ATR.....	92
1.3.4. Effet du traitement thermique sur les couches Ti/P.....	95
1.3.4.1. Spectroscopie infrarouge en transmission	95
1.3.4.2. Réflectivité X.....	97
1.3.4.3. Cristallinité des films TiP	98
1.3.5. Conclusion	99
1.4. Caractérisations physiques et propriétés diélectriques de couches Zr/P.....	100
1.4.1. Epaisseur et densité des films ZrP étudiés par réflectivité X	100
1.4.1.1. Effet de la concentration en précurseur Zr(IV) n-propoxyde	100
1.4.1.2. Effet de la nature du précurseur de zirconium	102
1.4.2. Composition chimique des films ZrP étudiée par analyses RBS et NRA.....	104
1.4.3. Etude du temps de dépôt de films ZrP	106
1.4.4. Effet du traitement thermique sur les couches Zr/P.....	108
1.4.4.1. Réflectivité X et ellipsométrie UV-Visible.....	108
1.4.4.2. Analyse TEM d'un film ZrP traité 30 min. à 300°C sous oxygène.....	111
1.4.5. Propriétés diélectriques de couches Zr/P.....	112

1.5. Conclusion sur les couches Ti/P et Zr/P	118
2. Caractérisations physiques et propriétés luminescentes de couches La/P dopées Europium	120
2.1. Dépôt séquentiel d'oxydes aux propriétés luminescentes	120
2.1.1. Généralités sur les matériaux luminescents	120
2.1.2. Dépôt séquentiel d'oxydes luminescents par voie sol-gel	121
2.2. Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches La/P	124
2.3. Epaisseur et morphologie de couches La/P par analyse TEM	125
2.4. Cristallinité des films à température ambiante et après traitement thermique	126
2.5. Composition chimique des films La/P étudiée par analyses RBS	129
2.6. Propriétés luminescentes des couches La/P	132
2.7. Conclusion sur les couches La/P.....	134
Conclusion Générale	137
Annexes	140
Annexe A : Préparation de surface	140
Annexe B : Analyse par faisceaux de rayons X.....	143
Annexe C : Ellispométrie UV-Visible	150
Annexe D : Analyse par faisceau d'ions	154
Annexe E : Mesures d'angles de contact dynamique	159
Annexe F : Microscopie électronique en transmission haute résolution (ou HRTEM).....	162
Annexe G : Microscopie à force atomique (ou AFM).....	165
Annexe H : Spectroscopie infrarouge	167
Annexe I : Mesures électriques	169
Annexe J : Modèles théoriques permettant d'évaluer la porosité des films	173

Introduction Générale

Introduction Générale

La miniaturisation croissante des composants électroniques et des transistors dans les circuits intégrés n'a cessé d'augmenter ces trente dernières années. Le but est d'intégrer plus de composants par unité de surface et ainsi d'améliorer les performances des circuits tout en abaissant leur prix de fabrication. Ainsi Gordon Moore, cofondateur de la société Intel avait affirmé en 1965, lors d'une conférence de presse, que "le nombre de transistors par circuit de même taille va doubler tous les 18 mois".

Cette loi appelée « loi de Moore » (Figure 1) permet de prédire l'évolution de l'intégration des transistors au cours du temps. Un milliard de transistors par circuit intégré est prévu pour l'année 2007 d'après Intel !

La finesse de gravure, largeur des motifs que l'on peut dessiner grâce au procédé de photolithographie, est un des facteurs limitant majeur au procédé de fabrication des circuits intégrés : on parle dans le milieu industriel, de nœud technologique ou « node » pour définir cette finesse de gravure qui détermine la génération des transistors (90 nm en 2005, 65 nm en 2007 et 22 nm prévu pour 2016).

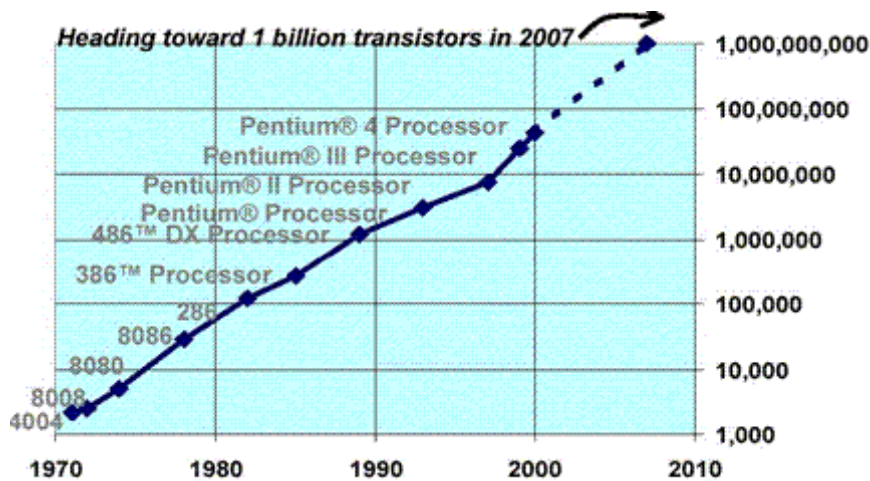
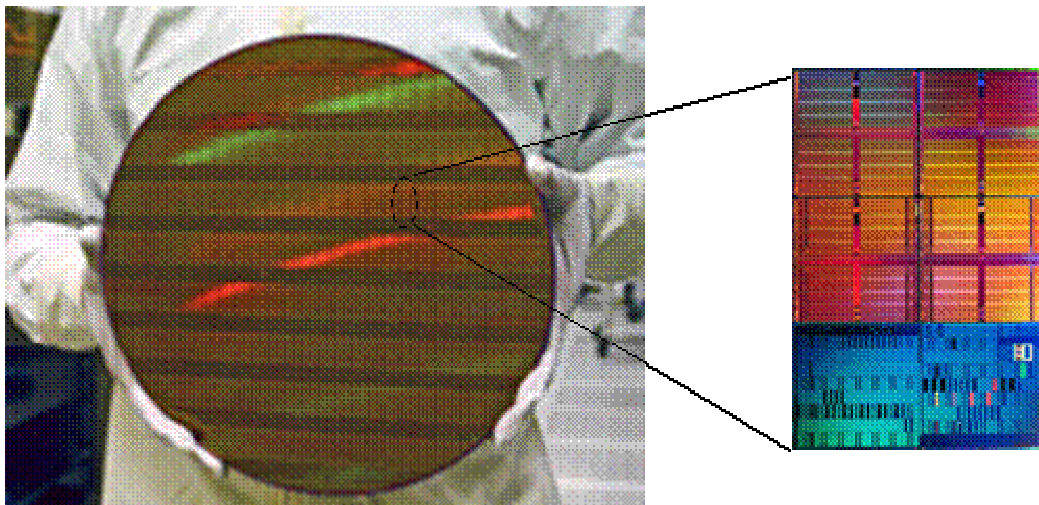


Figure 1 : Evolution du nombre de transistors par circuit intégré Intel en fonction de leur année de fabrication¹

L'intégration d'un nombre croissant de transistors va de pair avec l'augmentation de la taille des « wafers », tranches de silicium monocristallin servant de substrat de base à la fabrication des circuits intégrés (Figure 2 (a)), le but étant d'augmenter le rendement de

fabrication et donc de faire baisser le coût de fabrication par circuit intégré. Actuellement, les fabricants utilisent des wafers de 300 mm et envisagent bientôt de passer à 400 mm.



(a)

(b)

Figure 2 : (a) Prototype de wafer Intel 300mm avec une finesse de gravure de 45nm
(b) Circuit intégré découpé dans ce wafer ²

Cette logique de miniaturisation se heurte récemment à des problèmes physiques. En effet, la réduction surfacique des dispositifs élémentaires, que sont les transistors MOSFET (composants de base des circuits intégrés), accentue les phénomènes parasites tels que les courants de fuite. Ces phénomènes parasites affectent principalement les diélectriques de grille (effet tunnel pour de faibles épaisseurs d'oxyde – $e < 2$ nm), les connexions métalliques (effets capacitifs pour des connexions proches) et les matériaux jouant un rôle d'isolation entre ces connexions. Pour réduire les effets capacitifs entre connexions métalliques, un certain nombre d'études s'orientent sur des matériaux d'isolation de plus faible permittivité que la silice (ex : silice mésoporeuse dont la porosité se répartit uniformément dans une matrice de silice) que l'on appelle matériaux low- κ .

L'intégration croissante des transistors s'accompagne d'une augmentation importante de la densité verticale des connexions métalliques comme nous pouvons l'observer sur les images ci-dessous (Figure 3 - avec par exemple une intégration à 6 niveaux !). La multiplication de ces niveaux d'interconnexions ralentit le fonctionnement global du composant : la résistance totale R et la somme des effets capacitifs parasites C contribuent à l'augmentation de la constante de temps charge/décharge τ des transistors du circuit ($\tau=R.C$).

Des temps de charge/décharge plus longs impliquent que l'on doit travailler à des fréquences de fonctionnement des dispositifs plus élevées.

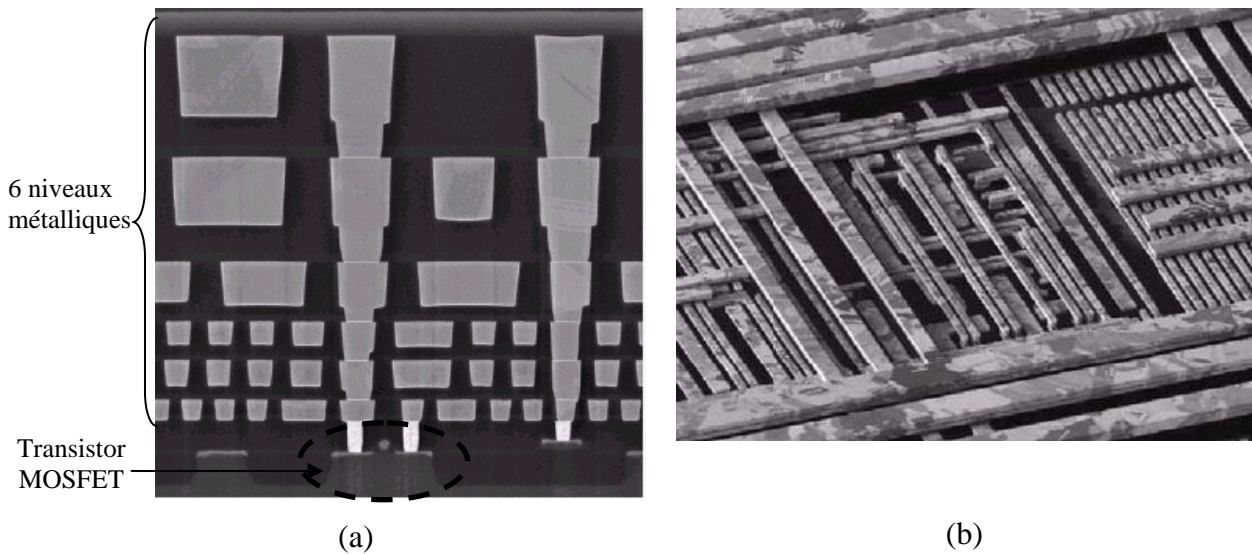


Figure 3 : Interconnexions métalliques en cuivre dans un système à 6 niveaux, (a) vue en coupe et (b) vue en trois dimensions. Source : Intel.

En ce qui concerne les oxydes de grille, la recherche s'est récemment orientée vers des oxydes de constante diélectrique plus grande que la silice SiO_2 ($\kappa = 3,9$), afin de pouvoir en augmenter l'épaisseur, pour limiter les courants de fuite, tout en conservant les propriétés capacitives : ce sont les matériaux « high- κ ».

Le Tableau 1 ci-dessous présente les principaux isolants étudiés comme alternative à la silice. Nous les avons regroupés en trois catégories : faible κ , High- κ , very high- κ .

Catégorie	Isolant
Faible κ (5-10)	Si_3N_4 , Al_2O_3
High- κ (10-50)	ZrO_2 , HfO_2 , HfSiO_4 , Ta_2O_5 , ZrSiO_4 , Y_2O_3 ...
Very High- κ (>50)	TiO_2 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , PZT...

Tableau 1 : Principaux isolants de grille étudiés

Différentes techniques par voie sèche (ou « dry processes ») permettent de déposer ces oxydes : oxydation thermique^{3,4}, évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)⁵, oxydation par plasma⁶...

L'épaisseur est contrôlée et les films sont homogènes. Les dépôts s'effectuent sous atmosphère inerte ou sous vide pour éviter la contamination car la cristallisation du dépôt nécessite souvent des températures élevées ($T > 500^\circ\text{C}$).

Dans l'industrie, l'oxydation thermique et le dépôt CVD sont les techniques les plus répandues. Le coût des appareils de dépôt augmente sensiblement à chaque génération de transistor car le procédé est plus exigeant. Les solutions techniques envisagées tendent donc vers la réalisation d'oxydes dans des conditions de pression et de température plus basses tout en contrôlant mieux le dépôt à l'échelle atomique. Dans ce but, des techniques de dépôt séquentiel par voie sèche ont fait l'objet de recherche intensive ces dernières années (ex : dépôt MBE (Molecular Beam Epitaxy), dépôt ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition)) : cycles alternant des étapes d'activation (hydrolyse) de surface et de dépôt d'un précurseur (ex : ZrCl_4). Dans la même philosophie, des dépôts séquentiels alternés peuvent aussi être réalisés par voie humide (ou en solution) avec la possibilité de travailler à température et pression ambiantes (25°C , 1 atm) : ces techniques sont regroupées en général sous la terminologie sol-gel. Des études récentes ont montré la faisabilité de dépôts alternés d'oxydes en solution⁷.

L'objectif principal de notre travail est de montrer la faisabilité d'une approche par dépôt séquentiel d'oxydes en solution dans le but de contrôler la croissance des films au niveau moléculaire. Nous cherchons ainsi à élaborer, à température ambiante, des films plus denses que les dépôts réalisés par voie sol-gel. Par ailleurs, nous souhaitons montrer que cette méthode de dépôt séquentiel permet de faire croître des matériaux originaux en couche mince que l'on ne pourrait pas élaborer aisément par les procédés en voie sèche : par exemple, des matériaux hybrides organique-minéral ou biologique-minéral.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente le cadre de l'étude. Nous abordons d'abord la problématique des matériaux à forte permittivité high- κ . Nous présentons ensuite la méthode de dépôt séquentiel par voie humide utilisée pour élaborer ces oxydes.

Le second chapitre montre la caractérisation d'un isolant courant dans l'industrie microélectronique : la zircone ZrO_2 .

Le troisième chapitre constitue une ouverture sur les possibilités qu'offre la technique de dépôt séquentiel à travers l'étude de couches phosphatées : empilements zirconium-phosphate, titane-phosphate et lanthane-phosphate.

¹ <http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>.

² http://www.intel.com/technology/silicon/new_45nm_silicon.htm.

³ H. Z. Massoud. *Microelectronic Engineering*, 1995, 28, 109-116.

⁴ P. Mur et al., *Applied Surface Science*, 2001, 175-176, 726-733.

⁵ K. L. Choy, *Progress in Materials Science*, 2003, 48, 2, 57-170.

⁶ J. C. Tinoco, M. Estrada, G. Romero, *Microelectronics Reliability*, 2003, 43, 895-903.

⁷ T. Ito, Y. Okayama, S. Shiratori. *Thin Solid Films*, 2001, 393, 138-142.

Chapitre I

Cadre de l'étude

Chapitre I — Cadre de l'étude

1. Les matériaux High- κ

1.1. Problématique générale

Les matériaux à forte permittivité sont étudiés principalement pour les applications suivantes :

- les capacités mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) utilisées dans les disques durs des ordinateurs de bureau.
- les capacités MIM (Métal – Isolant – Métal) linéaires employées pour les technologies radiofréquences comme les téléphones portables.
- les capacités MOS (Métal - Oxyde - Semiconducteur) et les transistors MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) composants de base des circuits intégrés.

Nous choisissons d'illustrer la problématique de réduction des composants électroniques présentée en introduction à travers l'exemple du transistor MOSFET, puis de la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) associant deux MOSFET.

1.1.1. Description et principe de fonctionnement d'un MOSFET¹

La Figure 1 (a) illustre le principe de fonctionnement d'un transistor MOSFET de type p. Il se compose de trois électrodes métalliques déposées sur un substrat de silicium :

- la Source : électrode métallique par laquelle on injecte les porteurs.
- le Drain : électrode qui recueille les porteurs (tension V_{DS}).
- la Grille : silicium polycristallin sur lequel on applique une tension de commande (tension V_{GS}).

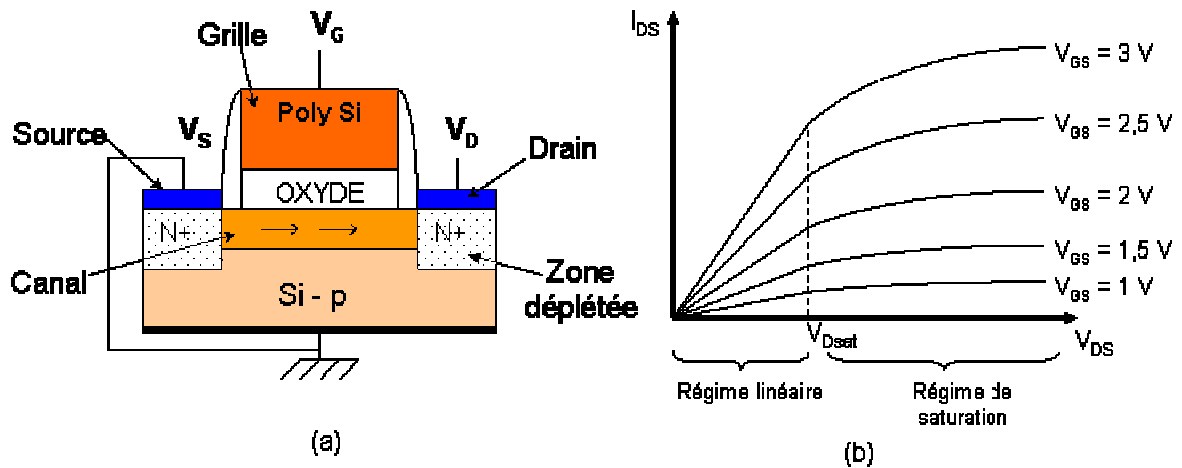


Figure 1 : (a) Coupe transversale d'un transistor MOSFET à canal n (courant d'électrons) et (b) Caractéristique $I_{DS} = f(V_{DS})$.

Les zones sous-jacentes aux électrodes de Source et de Drain ont été préalablement dopées (dopage de type n dans notre exemple). Un oxyde, jouant le rôle d'isolant, est déposé entre la Grille et le substrat de silicium.

Une polarisation V_{GS} appliquée à la Grille, crée un champ électrique vertical à travers la structure, repousse les porteurs majoritaires de l'interface (ici les trous car le silicium est de type p) et attire les porteurs minoritaires du silicium (les électrons) vers l'interface. Une différence de potentiel appliquée ensuite entre la Source et le Drain V_{DS} accélère ces porteurs en générant un courant d'électrons I_{DS} au niveau du Canal. L'apparition de ce courant n'est cependant possible que si la tension de grille V_G dépasse une tension seuil V_T . La tension à saturation s'écrit $V_{Dsat} = V_G - V_T$. Si $V_{DS} < V_{Dsat}$, la caractéristique $I_{DS}=f(V_{DS})$ est linéaire (Figure 1 (b)) : c'est le domaine de fonctionnement du transistor. Si $V_{DS} \geq V_{Dsat}$, le courant sature à la valeur $I_{D,sat}$.

Dans une approche simplifiée, les courants du régime linéaire et à saturation s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{DS} = \frac{W}{L} \cdot \mu \cdot C_{inv} \cdot \left(V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right) \cdot V_{DS} \\ I_{DS,sat} = \frac{W}{L} \cdot \mu \cdot C_{inv} \cdot \frac{(V_{GS} - V_T)^2}{2} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} W : \text{largeur du canal (en m).} \\ L : \text{longueur du canal ou longueur de} \\ \text{Grille (en m).} \\ \mu : \text{mobilité des porteurs du canal} \\ \text{(cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{).} \\ C_{inv} : \text{Capacité en régime d'inversion} \\ \text{dans le canal.} \end{array} \right.$$

Pour une tension d'alimentation V_{DS} donnée, on cherche à maximiser le courant de Drain I_{DS} , afin d'améliorer les performances du transistor : I_{DS} est proportionnel à la vitesse de commutation des portes logiques des circuits intégrés.

Pour maximiser I_{DS} on peut jouer sur certains paramètres physiques² :

- **Augmenter la tension de Grille V_G** mais une tension trop forte risque de générer un champ électrique trop important à travers la structure et conduire au claquage du diélectrique.
- **Réduire la tension seuil V_T** mais cela est difficile pour des tensions inférieures à 200 mV car $kT \sim 25$ meV à température ambiante. L'effet parasite dû à l'agitation thermique, pour des températures inférieures à 100°C, devient donc important.
- **Augmenter la mobilité μ** des porteurs du canal. Plusieurs solutions³ existent : le silicium contraint, l'ajout de Germanium (mobilité double par rapport au silicium), le choix de l'orientation cristallographique du substrat et du canal (par exemple, la mobilité des électrons est meilleure lorsque l'orientation du substrat de silicium est (100) et celle du canal $\langle 110 \rangle$).
- **Diminuer la longueur de grille L** . La diminution des dimensions latérales et donc de la longueur de grille implique la réduction d'autres grandeurs physiques comme la profondeur des zones déplétées et l'épaisseur de l'oxyde de grille. Plusieurs effets parasites apparaissent pour $L < 180$ nm : l'effet canal court (ou SCE : Short Channel Effect) et l'effet drain (ou DIBL : Drain Induced Barrier Lowering). L'effet canal court est lié à un chevauchement des zones de charge d'espace des jonctions Source et Drain du MOSFET, qui provoque un abaissement de barrière de potentiel entre la Source et le canal. Si en plus, on continue à augmenter la polarisation du Drain, cet abaissement s'accroît : c'est l'effet DIBL.
- **Augmenter la capacité de l'oxyde de grille C_{inv}** en diminuant l'épaisseur de SiO_2 . Malheureusement, des effets tunnels apparaissent pour de faibles épaisseurs ($e < 2$ nm) d'où l'intérêt récent pour des oxydes high- κ .

Nous pouvons modéliser simplement l'oxyde de grille par un condensateur (Figure 2), oxyde polarisé entre deux armatures métalliques.

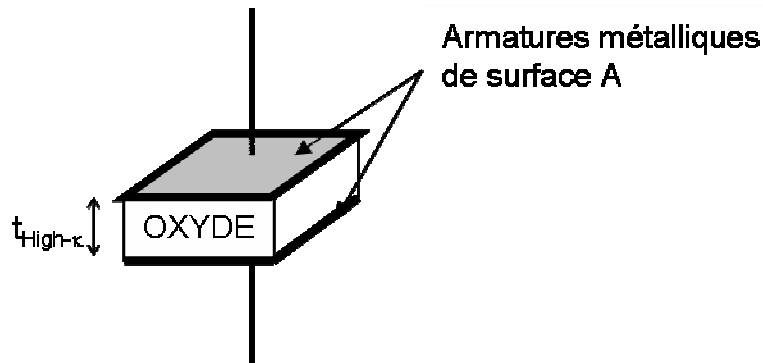


Figure 2 : Modèle du condensateur pour un oxyde de grille.

L'expression de cette capacité C_{inv} (en F) s'écrit :

$$C_{inv} = \frac{\kappa_{High-k} \cdot \epsilon_0 \cdot A}{t_{High-k}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \kappa_{High-k} : \text{constante diélectrique relative} \\ \epsilon_0 : \text{permittivité du vide (en F/m)} \\ A : \text{surface d'une armature (en m}^2\text{)} \\ t_{High-k} : \text{épaisseur de l'oxyde (en m)} \end{cases}$$

Afin de comparer les propriétés d'un matériau high- κ à celui de la silice, oxyde de référence, on utilise souvent le concept d'épaisseur équivalente ou EOT (Equivalent Oxide Thickness) : épaisseur de SiO_2 qu'aurait le film s'il avait la même capacité que la silice. Son expression est la suivante :

$$EOT = \left(\frac{\kappa_{SiO_2}}{\kappa_{High-k}} \right) \cdot t_{High-k}$$

avec $\kappa_{SiO_2} = 3,8 - 3,9$ (constante diélectrique relative de la silice)

Si on souhaite, par exemple, tendre vers une capacité surfacique de $34,5 \text{ fF}/\mu\text{m}^2$, il sera nécessaire d'élaborer de la silice sur 1 nm d'épaisseur. Si l'on souhaite maintenant remplacer cette même silice par un oxyde high- κ de constante diélectrique relative 16, alors on cherchera à l'élaborer au maximum sur 4 nm d'épaisseur (avec $EOT = 1 \text{ nm}$).

1.1.2. La technologie CMOS

Considérons maintenant les performances d'un circuit CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) inverseur associant deux transistors MOSFET (Figure 3), l'un de type n et l'autre de type p (n-MOS et p-MOS), formant une porte logique de base pour des circuits plus complexes. Les performances sont mesurées en terme de temps de charge/décharge ou temps de commutation τ du composant.

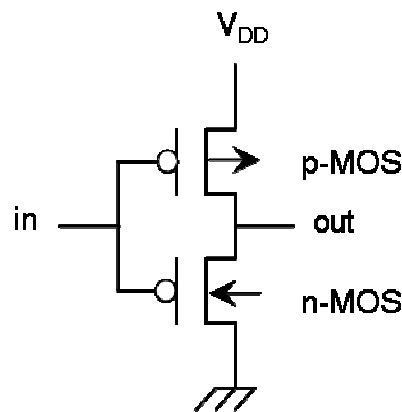


Figure 3 : Composant CMOS inverseur associant deux transistors, n-MOS et p-MOS. V_{DD} est la tension d'alimentation du circuit.

Le temps de commutation τ (ou charge/décharge) s'écrit :

$$\tau = \frac{C \cdot V_{DD}}{I_{DS}} \quad (5) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C \approx C_{GRILLE} : \text{capacité de l'oxyde de grille} \\ I_{DS} : \text{courant Source-Drain} \\ V_{DD} : \text{tension d'alimentation du composant} \end{cases}$$

Dans cette expression, on néglige les effets capacitifs parasites. La capacité accumulée est donc proche de la capacité de l'oxyde de grille. Si on néglige le temps de réponse de la grille, le temps total de commutation $\bar{\tau}$ de l'inverseur s'écrit :

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_p + \tau_n}{2} = C \cdot V_{DD} \left\{ \frac{1}{I_{DS}^n + I_{DS}^p} \right\} \quad (6) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} I_{DS}^n : \text{courant Source-Drain du n-FET} \\ I_{DS}^p : \text{courant Source-Drain du p-FET} \end{cases}$$

On en conclut que plus la valeur des courants de drain I_{DS} des transistors est importante, plus le temps de commutation totale est faible. C'est pour cette raison que l'on cherche à maximiser les courants de drain dans l'approche décrite précédemment.

1.2. Limites physiques de SiO_2 comme oxyde de grille

1.2.1. Propriétés physiques de SiO_2

Depuis les années 60, la silice SiO_2 est l'oxyde utilisé comme diélectrique de grille dans les transistors. Elle est obtenue par oxydation sèche de wafers de silicium (tranche de silicium monocristallin) dans des fours thermiques entre 900 et 1200°C : il est possible d'oxyder le silicium par voie humide mais l'oxydation sèche aboutit à une silice plus dense⁴.

Cette silice thermique possède des propriétés remarquables :

- l'interface silicium-oxyde est très bonne puisque la silice est fabriquée à partir des atomes du substrat de silicium.
- Une faible densité de défauts dans le volume ($< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et à l'interface ($< 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).
- Une grande résistivité électrique ($> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$).
- Une large bande interdite (9 eV).
- Un champ de claquage élevé ($> 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$).
- Une température de fusion élevée (1713 °C)

Malgré ses qualités notables, la silice ne possède plus les mêmes propriétés électriques intrinsèques pour des épaisseurs e inférieures à 2 nm. En effet, une diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation des courants de fuite et une probabilité accrue qu'un claquage du diélectrique se produise (dégradation irréversible de l'isolant).

1.2.2. Courants de fuite

On peut définir deux courants de fuite dans le transistor MOSFET : le courant de fuite à travers l'oxyde de grille J_g et le courant de fuite entre la source et le drain J_{DS} , lorsque le transistor est au repos (Drain polarisé et Grille non polarisée) (Figure 4).

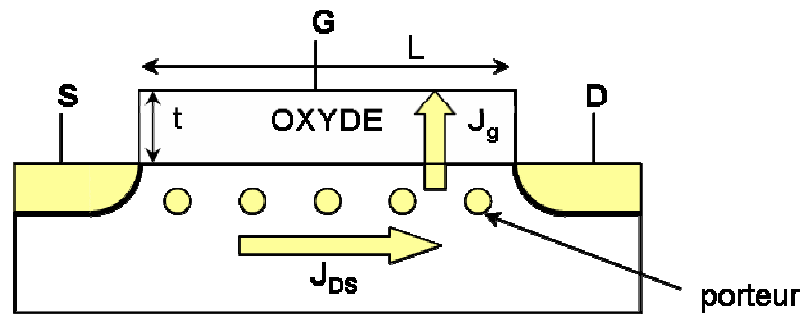


Figure 4 : Courants de fuite J_g et J_{DS} dans un transistor MOSFET pour un transistor au repos ($V_{GS}=0$) mais alimenté (Drain polarisé).

1.2.2.1. Courants de fuite Source-Drain

Reprenons l'exemple du MOSFET décrit au paragraphe 1.1.1.. Si l'on fixe maintenant la tension V_{DS} (tension d'alimentation telle que $V_{DS} < V_{DSat}$) et que l'on observe la variation du courant de drain I_D en fonction de la tension appliquée à la grille V_{GS} , on obtient la courbe ci-dessous (Figure 5)

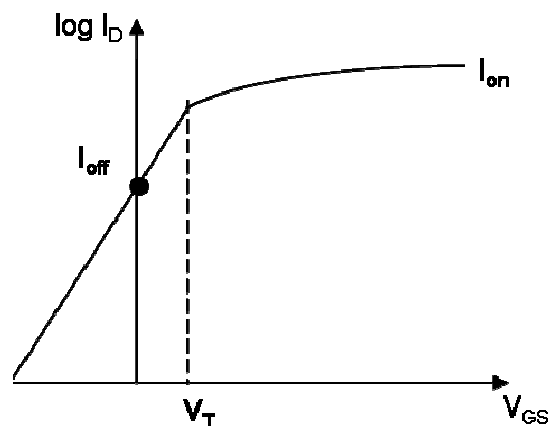


Figure 5 : Caractéristique $I_D = f(V_{GS})$

Si $V_{GS} > V_T$, on est en régime passant et l'intensité vaut I_{on} .

Si $V_{GS} < V_T$, le courant du canal ne disparaît pas brusquement. On est en régime de blocage ou sous le seuil.

Si dans ce régime de blocage, la tension de grille est nulle ($V_{GS} = 0$), il existe un courant de porteur I_{off} (courant de fuite Source-Drain J_{DS}). La puissance statique dissipée dans le transistor est reliée directement à ce courant I_{off} . Pour un transistor $W/L = 1\mu\text{m} / 0,18\mu\text{m}$ (rapport de la largeur sur la longueur du canal), présentant un seuil de $V_T=0,3\text{ V}$, le courant I_{off} vaut $0,55\text{ nA}$. Si on multiplie ce courant par un milliard de transistors dans un circuit intégré alimenté à $1,8\text{ V}$, la consommation statique moyenne est d'environ 1 W , ce qui est important (actuellement on recherche des puissances de $1\mu\text{W}$) ! En plus de cette consommation statique en régime de blocage, vient s'ajouter la consommation dynamique en régime passant qui représente l'essentiel de la puissance dissipée lorsque le circuit intégré est alimenté.

Avec la diminution de la longueur de grille des transistors (distance Source-Drain), les effets « canaux courts » décrits au paragraphe 1.1.1. page 8 augmentent (recouvrement des zones de charge d'espace de la source et du drain), ce qui entraîne l'augmentation du courant I_{off} et donc de la puissance statique dissipée ($P_{dissipée} = V_{GS} \cdot I_{off}$).

1.2.2.2. Courants de fuite à travers le SiO_2

Le courant de fuite à travers l'oxyde de grille SiO_2 d'épaisseur $e < 2\text{ nm}$ est dominé par un effet tunnel direct schématisé Figure 6 (a). Ce courant tunnel augmente de manière exponentielle avec la diminution de l'épaisseur d'oxyde comme nous pouvons l'observer sur la Figure 6 (b) : à $V_{GS} = 1\text{ V}$, on passe d'un courant de 10^{-7} A/cm^2 pour $3,5\text{ nm SiO}_2$ à 10 A/cm^2 pour $1,5\text{ nm SiO}_2$.

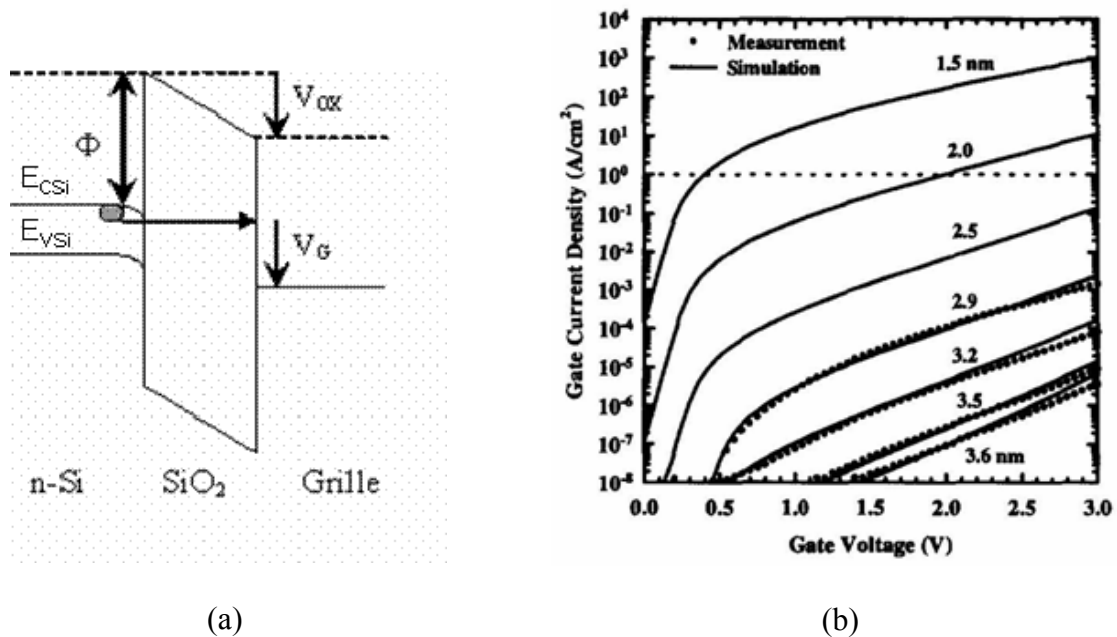


Figure 6 : (a) Diagramme de bande d'une structure n-Si / SiO₂ / Grille métallique illustrant l'effet tunnel direct du silicium vers la grille. Φ est la hauteur de barrière à l'interface Si / SiO₂, V_{ox} est la chute de potentiel dans le SiO₂ et V_G la tension appliquée à la grille. (b) Densité de courant de grille mesurée et simulée en fonction de la tension V_{GS} appliquée à la grille pour un n-MOSFET⁵.

1.3. Les oxydes à haute constante diélectrique ou oxydes high- κ

1.3.1. Critères de sélection

On recherche actuellement des matériaux diélectriques permettant d'atteindre des valeurs de capacité surfacique de plus en plus élevées avec des valeurs de courant de fuite de plus en plus faibles. Le matériau de référence est la silice et les matériaux alternatifs doivent tendre vers des propriétés capacitives semblables. L'épaisseur limite à partir de laquelle le courant de fuite devient important est 1,5 nm. Par conséquent, la capacité surfacique visée est de l'ordre de 23 fF / μm^2 . Pour cette capacité, les courants de fuite à travers la grille SiO₂, à 25°C, pour une tension d'alimentation $V_{GS}=1$ V sont de l'ordre de $J_g = 10$ A/cm² et pour une

tension d'alimentation de $V_{GS} = 2 \text{ V}$ sont de l'ordre de $J_g = 100 \text{ A/cm}^2$ d'après la Figure 6 (b) page 14. La densité de courant espérée pour le futur high- κ est de l'ordre de $J_g = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ pour un EOT de 1,5 nm soit un gain d'environ quatre ordres de grandeur.

En tenant compte de ces spécifications, nous pouvons calculer les valeurs minimales d'épaisseur et de champ électrique visées pour des oxydes high- κ potentiellement utilisables dans les transistors MOSFET.

Matériau	κ	Epaisseur réelle nécessaire pour un EOT=1,5 nm (nm)	Champ électrique (MV / cm)	
			Pour une tension de 1V	Pour une tension de 2V
SiO ₂	3,9	1,5	6,7	13,3
Si ₃ N ₄	7	2,7	3,7	7,4
Al ₂ O ₃	10	3,8	2,6	5,2
Ta ₂ O ₅	25	9,6	1	2,1
TiO ₂	80	19	0,3	0,7
ZrO ₂	23	8,8	1,1	2,3
HfO ₂	20	7,7	1,3	2,6
SrTiO ₃	200	77	0,1	0,3

Tableau 1 : Valeurs d'épaisseur et de champ électrique d'oxydes high- κ calculés pour un EOT=1,5 nm.

Les principales propriétés étudiées pour le diélectrique de grille sont : la valeur de constante diélectrique κ , la largeur de bande interdite E_g , le champ de claquage à travers le diélectrique E_{claquage} , la discontinuité entre les bandes de conduction Δ_{EC} et de valence Δ_{EB} de l'oxyde par rapport à celles du substrat, les stabilités thermodynamique et thermique à l'interface Substrat/Oxyde, la qualité de l'interface, la morphologie du film. Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive et il faudrait tenir compte, en plus, d'autres contraintes technologiques liées au processus de fabrication du composant : l'isolant de grille subit différents traitements lors des étapes de fabrication (gravure, recuits, dopages...).

Nous présentons, dans le tableau 2 ci-dessous, les principaux isolants de grille étudiés ces dernières années élaborés par voie sèche suivant leur constante diélectrique relative κ , leur Gap E_g , la réduction du courant de fuite comparé à SiO₂, le champs de claquage E_{claquage} ,

la différence de potentiel Δ_{EC} entre les bandes de conduction du silicium et de l'oxyde et leur stabilité thermique au contact du silicium.

Matériau	κ	E_g (eV)	Réduction du courant de fuite comparé à SiO_2	$E_{claquage}$ (MV / cm)	Δ_{EC} (eV)	Stabilité thermique par rapport à Si
SiO_2	3,9	9	-	10-13	3,2	> 1050 °C
Si_3N_4	7	5	-	5-10	2	> 1050 °C
Al_2O_3	10	8,8	$\times 10^2 - 10^3$	5	2,8	~ 1000°C
Ta_2O_5	25	4,4	-	3,5	1-1,5	-
TiO_2	80	3,2	-	1	1,2	-
ZrO_2	23	5,8	$\times 10^4 - 10^5$	10	1,4	~950 °C
HfO_2	20	5,7	$\times 10^4 - 10^5$	-	1,5	~900 °C
$SrTiO_3$	200	3,2	-	3	1,4	-

Tableau 2 : Principaux isolants de grille étudiés et leurs propriétés physiques^{6,7,8}

1.3.2. Bande interdite et discontinuités de bandes

L'isolant doit avoir une bande interdite E_g (ou Gap en anglais) importante pour assurer une hauteur de barrière suffisamment élevée entre l'oxyde et le substrat et ainsi limiter l'injection des porteurs du semi-conducteur vers l'isolant.

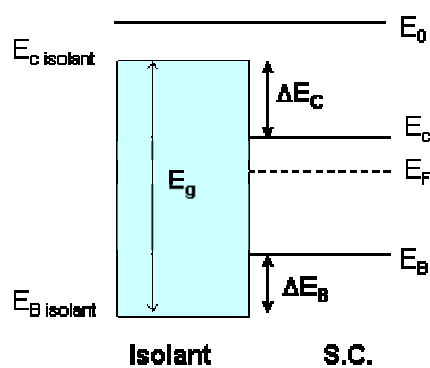


Figure 7 : Diagramme de bandes Isolant/Semiconducteur

Les matériaux high- κ possèdent, pour la plupart, une bande interdite inférieure à celle de la silice ($E_g = 9$ eV). Une relation empirique proposée par J. Robertson indique que le Gap est en moyenne, inversement proportionnel à la permittivité relative κ (Figure 8).

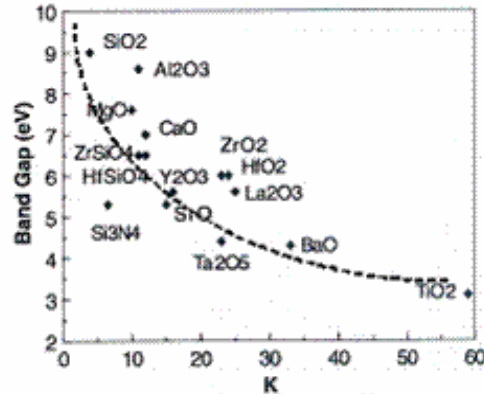


Figure 8 : Bande interdite (ou Band Gap) en fonction de la permittivité relative κ ⁷

Il semble que le bon compromis soit trouvé pour des matériaux dont le Gap est d'environ 6 eV et la constante diélectrique de l'ordre de 20-25 : c'est le cas des oxydes ZrO_2 , HfO_2 et La_2O_3 .

Afin de limiter les courants de fuite, l'isolant doit aussi présenter des discontinuités de bandes de conduction ΔE_C et de valence ΔE_B (suivant qu'on observe les courants d'électrons ou de trous) suffisamment élevées : des études théoriques réalisées par Robertson⁷ tendent à montrer que ces discontinuités doivent être supérieures à 1 eV pour limiter les courants de fuite. La Figure 9 présente les résultats obtenus par cet auteur sur dix matériaux différents.

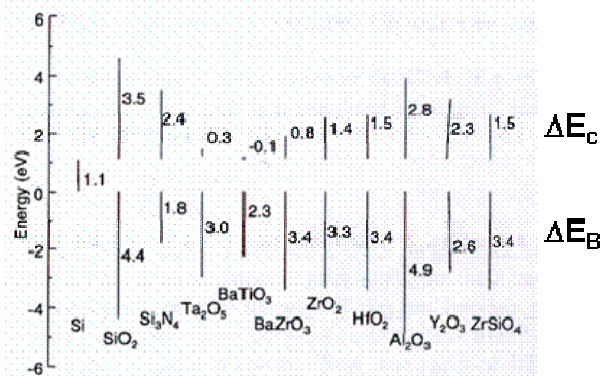


Figure 9 : Discontinuités de bande calculées pour différents oxydes high- κ par rapport au silicium Si. Les traits représentent les écarts entre la Bande de Valence ou la Bande de conduction de l'oxyde et celle du Silicium. D'après Robertson et al⁷.

Parmi ces matériaux, mis à part le SiO_2 , six présentent un Δ_{EC} supérieur à 1 eV : ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 et ZrSiO_4 .

La stabilité thermique S_{th} au contact du silicium ainsi que le Gap E_g de films tels que ZrO_2 ($E_g = 5,8$ eV et $S_{\text{th}} = 950^\circ\text{C}$) peuvent être améliorés grâce à l'incorporation au sein du film d'un oxyde tel que Al_2O_3 ($E_g = 8,8$ eV et $S_{\text{th}} = 1000^\circ\text{C}$). Cela a pour effet de diminuer la constante diélectrique de l'ensemble $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ à des valeurs comprises entre 10 et 20 et dans le même temps de diminuer les courants de fuite à travers le film.

1.3.3. Stabilité thermodynamique

La plupart des matériaux high- κ sont thermodynamiquement instables au contact du silicium : ils réagissent avec le silicium en formant une couche de silice interfaciale, de siliciure ou de silicate. Cette interface est indésirable car elle abaisse la constante diélectrique globale du film. A titre d'exemple, un matériau de constante diélectrique 25 et d'épaisseur 30 Å déposé sur une interface de silice ($\kappa = 3,9$) de 5 Å équivaut à un matériau de 40 Å d'épaisseur mais de constante diélectrique égale à 16 (Figure 10) : le modèle inverse des capacités en série permet de déduire la constante diélectrique totale correspondant à l'empilement Oxyde+ SiO_2 ($1/C_{\text{tot}} = 1/C_{\text{SiO}_2} + 1/C_{\text{Oxyde}} = e / (\epsilon_0 \cdot \kappa_{\text{tot}} \cdot S)$).

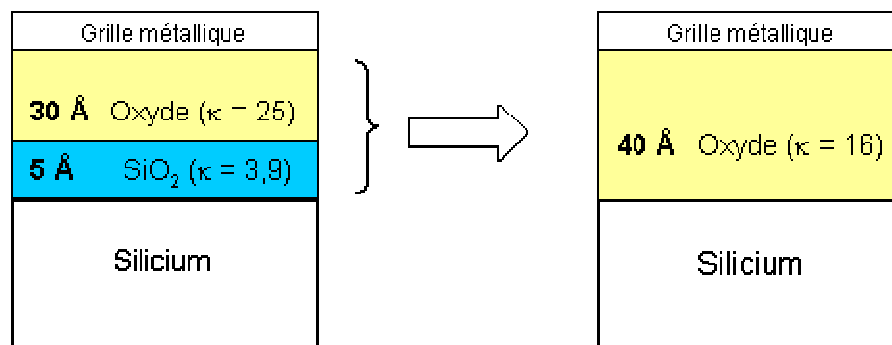


Figure 10 : Comparaison d'un empilement SiO_2 +Oxyde ($\kappa=25$) et de l'empilement équivalent sans interface SiO_2

De plus, si cette interface est mal contrôlée (rugosités, défauts,...), la couche interfaciale sera de mauvaise qualité, ce qui dégrade davantage les propriétés électriques : les

divers défauts aux interfaces sont autant de pièges pour les porteurs, à l'origine d'une densité d'états d'interface importante. On peut néanmoins élaborer une couche de silice contrôlée avant de déposer l'oxyde high- κ afin de s'affranchir de ces difficultés. Houssa et al.⁹ ont ainsi déposé du HfO_2 sur une couche de SiO_2 elle-même déposée sur du silicium. C'est la solution que nous avons également choisie et que nous décrirons par la suite dans la deuxième partie de ce manuscrit (chapitre II page 40).

Pour savoir si un oxyde est thermodynamiquement stable en contact avec le silicium, Schlom et al.¹⁰ ont calculé théoriquement l'enthalpie libre de réaction ΔG de divers oxydes et nitrures en contact avec le silicium pour des températures variant de 300K à 1600K. Parmi les oxydes théoriquement stables en contact avec le silicium, on peut citer les oxydes des métaux de transitions des groupes IIIB et IVB de la classification périodique (Y_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), les oxydes d'alcalino-terreux (SrO , MgO , CaO ...) et des oxydes de terre rare (Pr_2O_3 , Gd_2O_3).

1.3.4. Microstructure

Les oxydes cristallisés doivent avoir un bon accord de maille avec le silicium (ou l'interface considérée) car des contraintes à l'interface oxyde/silicium peuvent alors apparaître, contraintes qui génèrent des défauts tels que des dislocations. Pour cette raison, une structure amorphe est préférée à une structure cristalline. De plus, la structure amorphe possède des propriétés isotropes et permet en théorie d'obtenir des films de densité homogène. On cherche en particulier à éviter une variation de densité de l'interface Oxyde/Silicium vers l'interface Air/Oxyde qui conduirait à une variation de la valeur de la constante diélectrique² sur l'épaisseur du film.

1.3.5. Qualité de l'interface

La qualité de l'interface est évaluée par la densité d'états d'interface D_{it} . Cette densité d'état varie suivant la forme de l'interface Oxyde/substrat (rugueuse, lisse, régulière, irrégulière...) et selon les défauts structuraux de l'interface (liaisons pendantes à l'origine de niveaux d'énergie dans la bande interdite de l'oxyde, lacunes, contaminants...). On cherche

dans le couple oxyde high-k/substrat une densité d'états d'interface inférieure ou égale à celle du système Si/SiO₂ soit environ 10¹² eV.cm⁻².

1.4. Conclusion

L'oxyde High-κ doit donc remplir un certain nombre de critères pour remplacer la silice. Parmi les oxydes étudiés récemment, les oxydes d'hafnium HfO₂ et de zirconium ZrO₂ ainsi que leurs dérivés silicatés sont étudiés en vue de remplacer industriellement la silice¹¹. Bien que proche du point de vue des propriétés chimiques, le HfO₂ est cependant plus stable thermodynamiquement que le ZrO₂ car son enthalpie libre de réaction en contact avec le silicium est plus faible (-260 kcal.mol⁻¹ pour le HfO₂ et -248 kcal.mol⁻¹ pour le ZrO₂)¹². Dans notre étude, nous chercherons à élaborer de la zircone par une technique de dépôt séquentiel en solution (chapitre II page 40).

2. Le dépôt séquentiel par voie humide

Cette partie est une introduction au dépôt séquentiel par voie humide. Nous décrivons au travers d'exemples, les deux étapes principales de cette méthode de dépôt : l'étape de préparation de surface (nettoyage et activation chimique de la surface) et l'étape de dépôt séquentiel proprement dite. Suite à cette présentation générale, nous présenterons notre protocole pour élaborer des films minces d'oxydes (< 60 nm).

2.1. Généralités

Le principe du dépôt séquentiel par voie humide est de déposer des molécules, des particules, des polymères ou des colloïdes ayant des propriétés physico-chimiques spécifiques choisies (optiques, magnétiques, électroniques, mécaniques, biologiques etc...), sur un substrat, en plusieurs étapes, afin de mieux contrôler les propriétés finales du film : épaisseur, orientation, composition chimique, etc.... Les propriétés macroscopiques finales dépendent étroitement de l'organisation locale du film. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de contrôler les propriétés du film à chaque étape de son élaboration.

On souhaite ainsi créer de nouvelles structures réunissant des propriétés qu'un seul matériau ne pourrait pas avoir. Ces techniques sont regroupées sous des termes anglo-saxons tels que « layer-by-layer assembly », « molecular self-assembly », « self-assembled monolayers » ou encore « Fuzzy nanoassemblies » ! Le dépôt de monocouches organiques (quelques nanomètres) a été étudié dans les années 30 grâce à la technique Langmuir-Blodgett^{13,14,15} : préparation d'une solution contenant des molécules tensio-actives à l'interface air/liquide qui s'adsorbent ensuite sélectivement à la surface d'un substrat tiré de cette solution. Depuis cette époque, les méthodes de dépôt se sont diversifiées et de nombreux systèmes multicouches ont fait l'objet de recherches intensives dans les années 90 notamment grâce à des chercheurs tels que T. E. Mallouk¹⁶, G. Decher¹⁷, S. Y. Park¹⁸, B. Schoeler¹⁹ (la liste n'est pas exhaustive !) : parmi les systèmes les plus étudiés, on peut citer les polyélectrolytes (adsorption séquentielle de polymères ioniques), les monocouches auto-assemblées^{20,21}, l'étude de l'assemblage d'oxydes simples (exemple : ZrO₂ par Shao et al²²) ou plus complexes (exemples : TiO₂/ZrO₂ et TiO₂/Al₂O₃), les matériaux ferroélectriques^{23,24}, les oxydes luminescents^{25,26}.

2.1.1. Les polyélectrolytes

Au début des années 1990, une nouvelle voie de recherche s'est axée sur la fonctionnalisation de surface et le dépôt de multicouches à partir de polymères ioniques. Lee et al²⁷ et Kim et al²⁸ ont décrit ainsi la synthèse de multicouches de zirconium 1,10-decanebisphosphonate (ZDBP) sur du silicium. Ces couches sont élaborées en utilisant du silanol fonctionnalisé par une fonction phosphonate, du ZrOCl₂ et de l'acide 1,10-decanebisphosphonique. Ce film est fabriqué en trois étapes (Figure 11) :

- une étape (1) où la surface du silicium est en contact avec une solution de silanol portant une fonction phosphonate, créant ainsi des groupements phosphonates greffés en surface.
- une étape (2) où la surface du silicium est en contact avec une solution de ZrOCl₂ de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L, créant une liaison Zr - O avec les phosphonates de surface.

- une étape (3) où la surface du silicium est en contact avec de l'acide 1,10-decanebisphosphonique ($\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}_{10}\text{H}_{20}\text{PO}_3\text{H}_2$) de concentration $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/L, créant ainsi la première couche polymérique.

La répétition des étapes (2) et (3) aboutit à la fabrication d'un multicouche. La première étape est réalisée une seule fois. Elle est fondamentale pour garantir d'une part la bonne adsorption des couches successives suivantes et d'autre part la bonne adsorption du film multicouche au substrat de silicium.

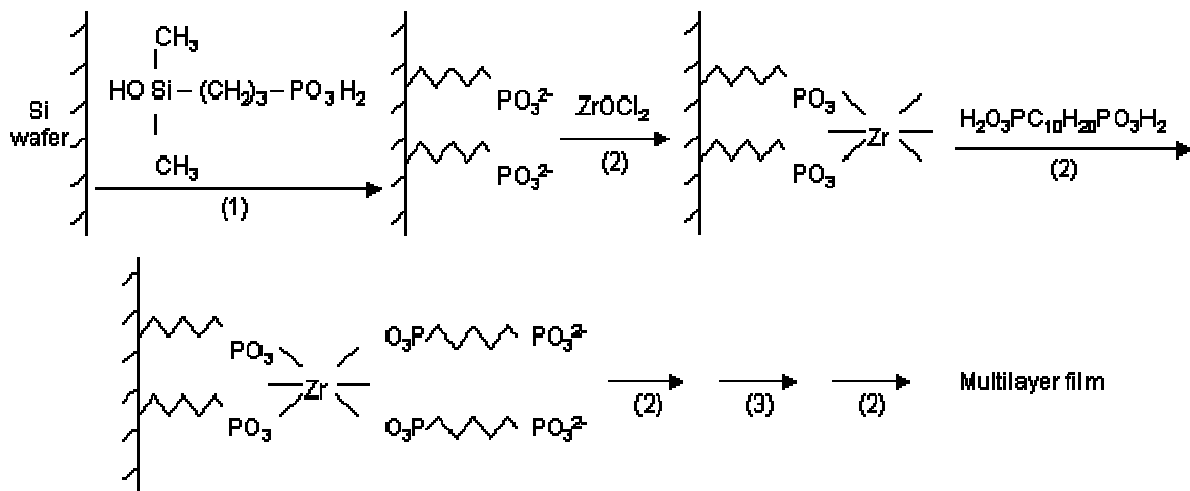


Figure 11 : Schéma d'élaboration de films ZDBP (d'après Lee et al²⁸)

Putvinski et al²⁹ ont suivi une démarche analogue pour élaborer des multicouches constituées de molécules organiques sur des surfaces d'or et d'oxyde de silicium. Ils obtiennent un multicouche dont la croissance est orientée. Ce film est fabriqué en trois étapes (Figure 12 page 24):

- Première étape (Step 1), une surface hydroxylée est immergée dans une solution d'acétonitrile contenant de l'oxychlorure de phosphore de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et de la triéthylamine de concentration 10^{-2} mol/L pendant 6h à température ambiante afin de greffer des groupements phosphates à la surface du substrat.
- Deuxième étape (Step 2), après un rinçage abondant à l'eau et un séchage, le substrat est plongé dans une solution de ZrOCl_2 de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L pendant une nuit à température ambiante afin de créer des liaisons $\text{Zr} - \text{O}$.

- Troisième étape (Step 3), après un rinçage abondant à l'eau et un séchage, le substrat est plongé dans une solution d'éthanol contenant de l'acide (11-hydroxyundecyl) phosphonique pendant 24 h afin d'élaborer la première couche organique. Cet acide a la particularité d'être bi-fonctionnel (un groupement $-OH$ à un bout de la chaîne et un groupement acide phosphonique à l'autre bout). Le substrat est ensuite rincé abondamment avec de l'eau et de l'éthanol, puis séché.

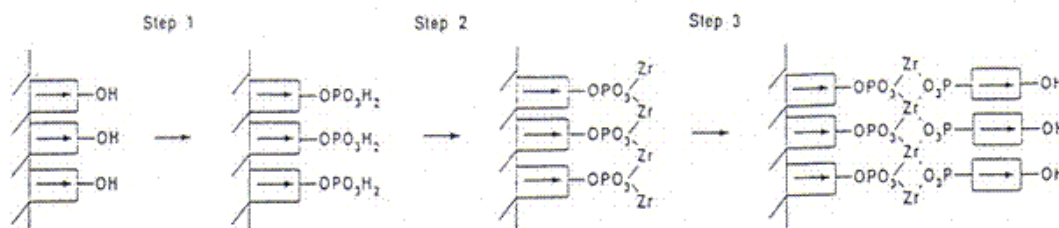


Figure 12 : Schéma représentant les trois étapes de dépôt de monocouche utilisées pour former un multicouche avec un ordre polaire (d'après Putvinski et al³⁰).

Les molécules organiques adsorbées à la fin de l'étape 3 possèdent des groupements hydroxyles $-OH$ en fin de chaîne susceptibles de réagir avec les molécules lors du dépôt suivant. La répétition de ces trois étapes d'élaboration permet d'obtenir un film organique d'épaisseur variable. L'épaisseur dépendra du nombre de répétitions réalisées.

L'épaisseur d'une monocouche organique mesurée par ellipsométrie varie de 14 à 17 Å selon les auteurs.

2.1.2. Les nanoparticules

Une autre approche, similaire au principe d'élaboration des polyélectrolytes (alternance de cations et d'anions), traite de la synthèse et de l'adsorption de nanoparticules d'oxydes de charges opposées par dépôt séquentiel. Cassagneau et al³⁰ ont exploré cette voie en déposant des nanoparticules d'oxyde de titane sur divers substrats. Des films de TiO_2 peuvent être ainsi obtenus suivant différentes méthodes : oxydation anodique de feuilles de titane, obtention de films mésoporeux par procédé sol-gel.

Un exemple consiste à hydrolyser du tétraisopropoxyde de titane en présence d'une solution d'acide 11-aminoundecanoïque et d'isopropanol. L'acide est utilisé pour créer une

pellicule autour des nanoparticules d'oxyde de titane. Le substrat est préalablement préparé en l'immergeant dans une solution contenant du poly(diallyldiméthylammonium chloride) (PDDA). Puis il est trempé alternativement dans une solution contenant une suspension de particules de TiO_2 et une solution de polyallylamine hydrochloride (PAH) (Figure 13).

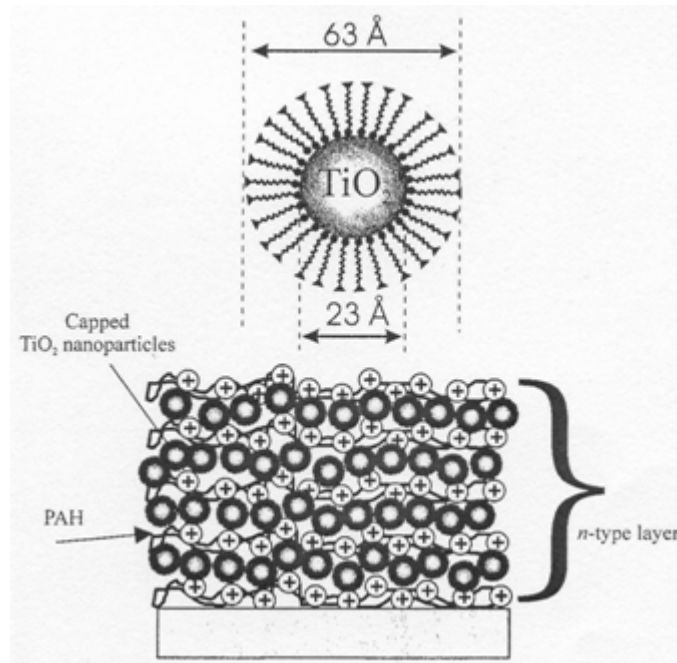


Figure 13 : Schéma du greffage séquentiel de nanoparticules de TiO_2 et de PAH (d'après Cassagneau et al³⁰).

On obtient ainsi, un assemblage formé de couches d'oxydes de titane mesurant 23 \AA d'épaisseur alternant avec un polymère organique PAH.

Sonawane et al³¹ décrivent le mode de préparation de films d'oxyde de titane par procédé sol-gel en utilisant le dip-coating. Les films obtenus par cette technique sont poreux. Ils font entre 20 et 100 nm d'épaisseur avec des tailles de particule comprises entre 4 et 10 nm.

2.1.3. Les oxydes pour la microélectronique

Le dépôt séquentiel d'alkoxydes de métaux de transition en vue d'élaborer des oxydes pour la microélectronique intéresse les industriels dans la mesure où l'on contrôle la

croissance et la densité des couches au niveau moléculaire ou atomique. Cela est réalisé grâce à des techniques sèches telles que le dépôt ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition). Nous souhaitons effectuer ces mêmes dépôts par voie humide. La séquence de dépôt comprend les étapes suivantes :

- (1) Chimisorption d'alkoxydes métalliques sur un substrat préalablement fonctionnalisé.
- (2) Retrait par rinçage des alkoxydes physisorbés.
- (3) Hydrolyse des alkoxydes chimisorbés.
- (4) Séchage.

Les concentrations des alkoxydes sont suffisamment faibles ($c < 10^{-2}$ M) pour qu'à chaque cycle, une couche mono-moléculaire soit adsorbée à la place d'un colloïde dans le cas d'un dépôt sol-gel conventionnel (préparation d'un sol et hydrolyse de ce sol conduisant à un gel)³². On peut obtenir aussi des couches d'oxyde simple (ex : ZrO_2) ou des multicouches par alternance de plusieurs oxydes simples (ex : TiO_2 - ZrO_2 , ZrO_2 - La_2O_3).

2.1.3.1. Oxydes simples

Ichinose et al^{33,34} ont suivi l'élaboration de couches minces à partir de greffages séquentiels d'alkoxydes de métaux de transition, monocouche par monocouche, grâce à un résonateur à quartz (encore appelé QCM pour Quartz Crystal Microbalance). Le quartz vibre initialement autour d'une fréquence de résonance de 9 MHz. Le dépôt d'un matériau sur ces faces entraîne une variation de fréquence ΔF (en Hz) qui dépend de l'épaisseur d (en Å) et de la densité massique ρ_m (en g/cm^3) du film déposé par la relation :

$$d = -\frac{\Delta F}{3,66 \cdot \rho_m}$$

Ils ont montré ainsi par cette méthode que l'on peut contrôler l'épaisseur du film à chaque étape du greffage séquentiel notamment après les étapes de chimisorption et l'hydrolyse de l'alkoxyde chimisorbé.

La Figure 14 (a) résume les principales étapes de cette expérience. Le résonateur à quartz est recouvert d'une fine couche d'or que l'on fonctionnalise : la surface d'or est mise en contact pendant 12 h avec une solution de mercaptoethanol (formule chimique : HS –

(CH₂)₂-OH) dans l'éthanol à une concentration de 10⁻² mol / L, puis rincée à l'éthanol et séchée sous un flux d'azote. Le mercaptoethanol se greffe sur l'or par réaction des fonctions -SH de la molécule avec les atomes d'or de la surface. La surface fonctionnalisée est ensuite trempée dans une solution contenant l'alkoxyde pendant 3-10 minutes, rincée dans un solvant, trempée dans de l'eau pure pendant 1 minute et séchée sous azote. La surface est alors prête pour d'autres cycles de greffage.

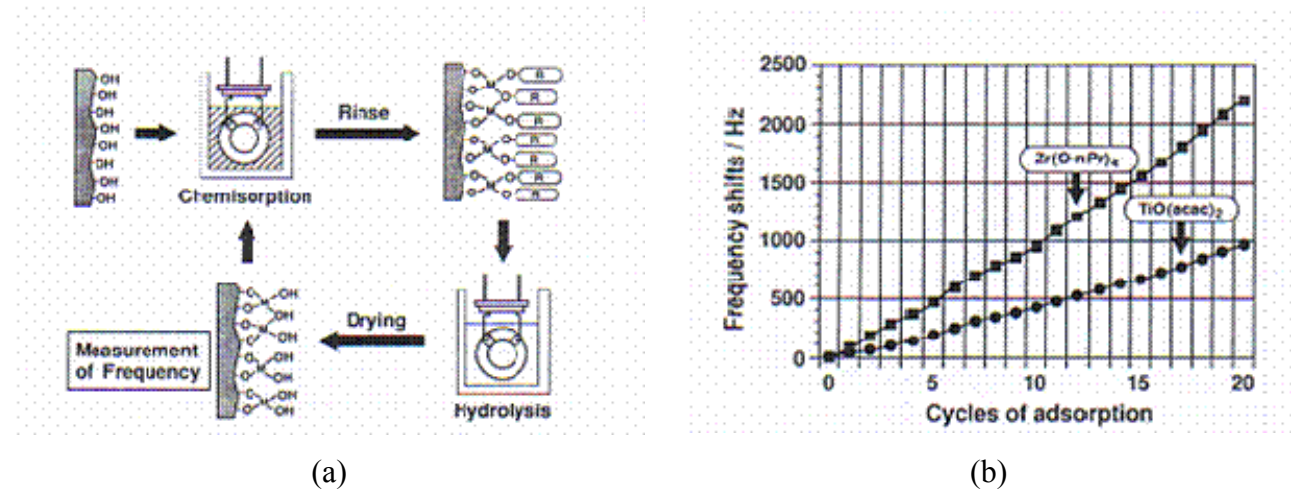


Figure 14 : (a) Surface d'or recouverte de fonctions -OH qui subit les étapes de chimisorption, de rinçage, d'hydrolyse et de séchage. (b) Décalage de fréquence par rapport à la fréquence de résonance du quartz en fonction du nombre de cycles d'adsorption pour du n-propoxyde de zirconium et du propoxyde de titane. D'après Ichinose et al³⁵.

La Figure 14 (b) présente la variation en fréquence du quartz en fonction des cycles d'adsorption de deux alkoxydes différents :

- du Zr(OⁿPr)₄ dilué dans un mélange toluène-propanol (1:1) à une concentration de 10⁻¹ mol/L. Temps de trempage du substrat de quartz dans l'alkoxyde pendant 3 minutes (solution maintenue à 10°C). Hydrolyse dans de l'eau de pH=7 maintenue à 10°C pendant 1 minute.
- du TiO(acac)₂ dilué dans du méthanol à une concentration de 2.10⁻² mol/L. Temps de trempage du substrat de quartz pendant 5 minutes (solution maintenue à 60°C). Hydrolyse dans du NaOH de pH=12 maintenu à 20°C pendant 1 minute.

Le choix de la température à laquelle on maintient la solution d'alkoxyde dépend de l'importance de sa réactivité : plus la température est basse et plus on ralentit la cinétique du processus d'hydrolyse-condensation en solution (phénomène d'auto-condensation).

Ces films montrent une variation linéaire de la fréquence en fonction du nombre de cycles de greffage ce qui indique que la croissance des films est régulière et correspond à une épaisseur moyenne de 8 Å par cycle. Ces auteurs montrent aussi la faisabilité d'un greffage séquentiel de $\text{Al}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ et $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ afin d'obtenir des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 .

2.1.3.2. Oxydes mixtes

Huang et al³⁵ présentent une méthode de dépôt sol-gel séquentiel en alternant des dépôts d'alkoxyde de zirconium et de titane dans le but d'obtenir des empilements $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$. La procédure de dépôt comprend des trempages successifs dans les solutions suivantes :

- du butoxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ à 20 mM dilué dans un mélange Ethanol / Toluène (1 :1 en volume) pendant 1 minute.
- du butoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ à 100 mM dilué dans un mélange Ethanol / Toluène (1 :1 en volume) pendant 3 minutes.
- de l'acide polyacrylique (PAA) de concentration 1mg / mL dans de l'éthanol pendant 10 minutes.
- une solution de rinçage dans l'éthanol pendant 1 minute puis séchage grâce à un flux d'azote.

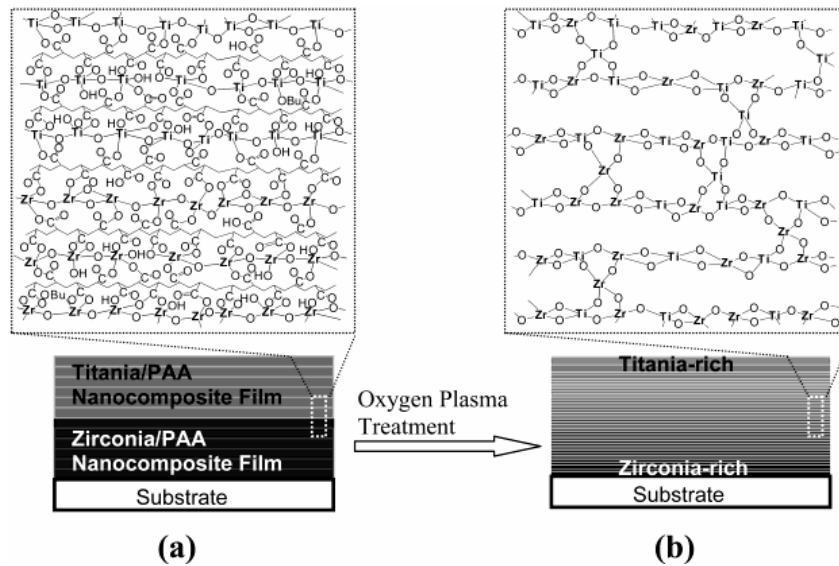


Figure 15 : Diagramme présentant l'aspect d'un film avant et après traitement sous plasma d'oxygène. Film élaboré à température ambiante. D'après Huang et al³⁶.

Les auteurs réalisent 7 cycles ZrO_2/PAA suivi de 7 cycles TiO_2/PAA . Un traitement sous oxygène plasma permet de décomposer ensuite les polymères PAA et provoque la diffusion des espèces de l'interface film/substrat vers l'interface film / air (Figure 15). Le rapport Ti/Zr est mesuré, pour un film non décomposé grâce à l'analyse XPS suivant deux angles d'incidence θ différents : un angle rasant de 5° pour sonder l'interface air/film et un angle de 90° pour sonder l'interface film/substrat.

Le résultat montre que les couches proches de l'interface air/film contiennent majoritairement du titane ($Ti / Zr = 26$) et que celles proches de l'interface film/substrat contiennent principalement du zirconium ($Ti / Zr = 3,3$) en accord avec le mode de préparation de la couche. Ces valeurs diminuent après un traitement sous oxygène en raison de la diffusion des espèces dans le film.

2.2. Mise en œuvre du dépôt séquentiel

2.2.1. Mode opératoire

Nous nous sommes inspirés de solutions techniques employées par d'autres auteurs pour concevoir notre propre automate. Voici un exemple d'automate réalisé par Ito et al^{36,37}

qui permet d'élaborer des polyélectrolytes : dépôt séquentiel de polymères ioniques (Figure 16).

Cet appareil se compose d'un bras au bout duquel on fixe un substrat. Un résonateur à quartz est aussi fixé à ce bras afin de suivre en temps réel l'épaisseur déposée à la surface du substrat. Le dépôt séquentiel est réalisé en trempant alternativement le substrat et le quartz dans des cuves alignées contenant les différentes espèces en solution que l'on souhaite déposer. Le bras est piloté grâce à un ordinateur.

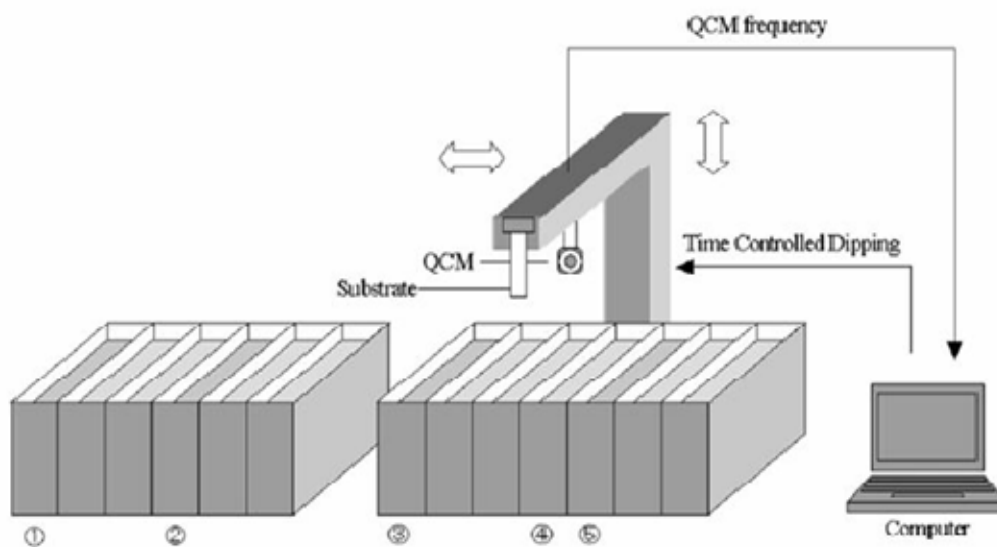


Figure 16: Machine de dépôt automatique réalisée par Ito et al³⁷ – Cuves contenant les solutions de greffage (1, 2, 3, 5) et d'hydrolyse (4) – suivi in-situ de l'épaisseur des monocouches grâce à un résonateur à quartz (QCM) solidaire du support qui trempe le substrat dans ces diverses cuves.

Un appareil de dépôt séquentiel semblable a été conçu et réalisé au laboratoire PMC (photo du montage Figure 17 (a) et de principe Figure 17 (b) page 31). La seule différence est que les solutions sont disposées en cercle et que le substrat est fixé à un plateau métallique en rotation. L'appareil nous permet de choisir le nombre de cycles de dépôts, les temps de trempage et les vitesses de retrait. Il se compose de deux moteurs pas à pas commandés via

une interface (carte programmable COMSTEP) par un ordinateur. Un des moteurs permet d'effectuer la rotation du plateau et l'autre permet de descendre/monter le plateau.

L'ensemble du montage est introduit dans une boîte à gants scellée dans laquelle un flux d'azote sec circule en continu. On introduit aussi du silicagel dans la boîte pour limiter la quantité d'eau. On contrôle, en début et en fin d'expérience, les valeurs de l'humidité relative et de la température dans la boîte grâce à un hygromètre couplé à un thermomètre. Dans la plupart des expériences, les valeurs d'humidité relative et de température varient peu au cours du temps (Humidité relative moyenne de 25 % et température moyenne de 27 °C).

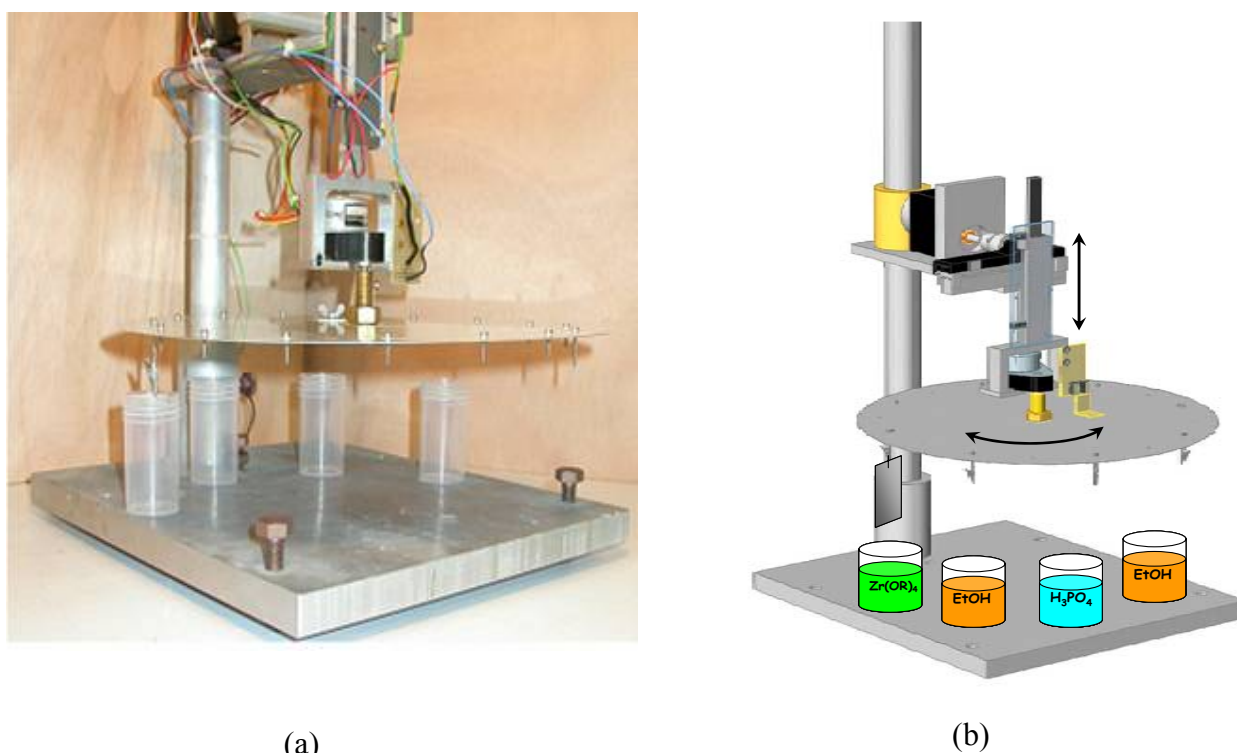


Figure 17 : Appareil de dépôt – (a) photo du montage, (b) principe d'élaboration d'un phosphate de zirconium par trempage successif d'un substrat de silicium dans un alkoxyde de zirconium $Zr(OR)_4$ et dans de l'acide phosphorique H_3PO_4 en solution aqueuse. $V_{\text{retrait}} = 2$ cm/min.

Notre méthode de dépôt utilise le principe du trempage/retrait d'un substrat. Une monocouche greffée se forme en surface lors du trempage. Le greffage des molécules s'effectue lorsque l'échantillon est immergé dans le liquide pendant un temps donné (Figure 18) : les molécules du liquide ont, en théorie, un mouvement brownien et une probabilité d'interagir avec des sites réactifs de surface.

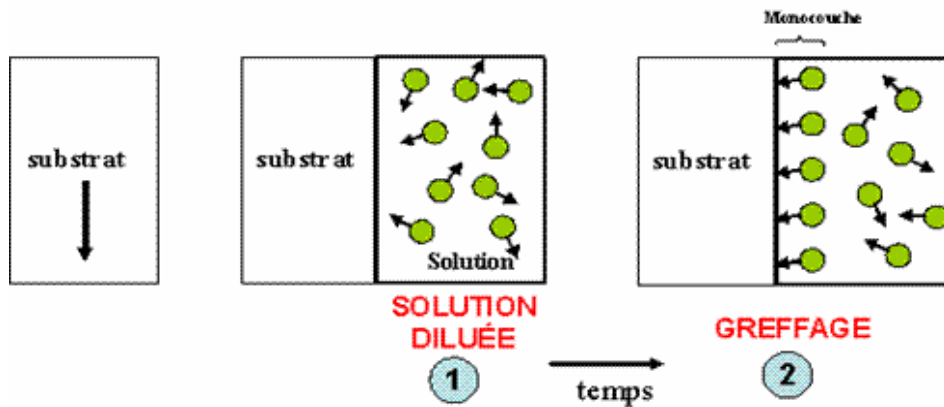


Figure 18 : Méthode de dépôt – principe du greffage

Afin d'éviter l'entraînement des molécules excédentaires lors du retrait, on travaille à des vitesses d'entraînement faibles ($v < 2 \text{ cm / min}$), avec des solutions très diluées ($c < 10^{-3} \text{ mol / L}$) et on utilise un solvant de rinçage pour désorber les monocouches excédentaires physisorbées (un alcool en général).

La Figure 19 ci-dessous décrit ce procédé pour un dépôt par trempage/retrait. La répétition des étapes de greffage en cycles aboutit à la formation d'un multicouche. Sa qualité finale va dépendre de la qualité de la surface de départ sur laquelle seront initiés les premiers dépôts et de la maîtrise des phénomènes d'adsorption/désorption au cours des dépôts successifs³⁸. L'adsorption chimique (ou chimisorption) caractérise la réaction qui se produit entre les précurseurs en solution et les sites de surface fonctionnalisés susceptibles de réagir avec ces précurseurs. La désorption permet, lors du rinçage, de supprimer les couches excédentaires physisorbées qui se seraient déposées avec la monocouche greffée.

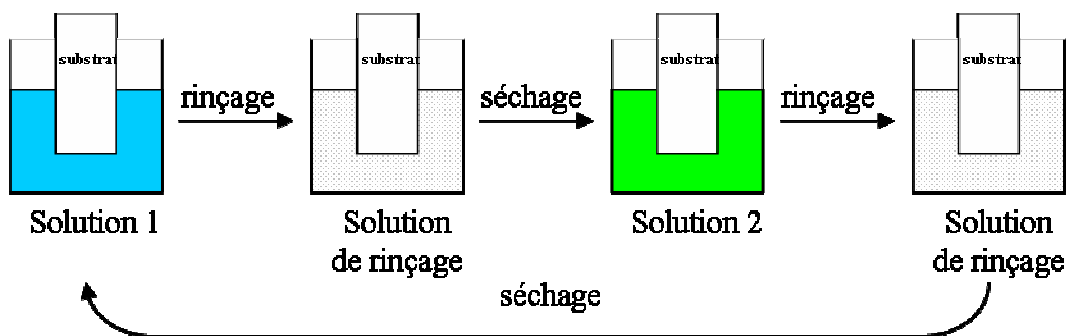


Figure 19 : Schéma d'un film élaboré par dépôt séquentiel

Le procédé est optimisé par un choix judicieux des solvants (propriétés décrites au paragraphe 2.2.2. page 34) et par des temps de rinçage/séchage adéquats. Dans le cas idéal où le dépôt est bien optimisé, l'adsorption d'une monocouche est complète (tous les sites potentiellement réactifs ont réagi à chaque adsorption), la solution de rinçage désorbe bien les monocouches excédentaires sans désorber la monocouche greffée.

Décrivons maintenant l'exemple du dépôt séquentiel d'un phosphate de zirconium, isolant qui sera étudié chapitre III page 79. L'échantillon de silicium, après avoir subi un traitement de surface, est trempé alternativement dans des solutions d'alkoxyde de zirconium $Zr(OR)_4$ et d'acide phosphorique H_3PO_4 . Un trempage intermédiaire dans l'éthanol permet d'effectuer un rinçage entre chaque greffage. Ce solvant a été choisi car il est un bon désorbant et qu'il s'évapore rapidement à température ambiante.

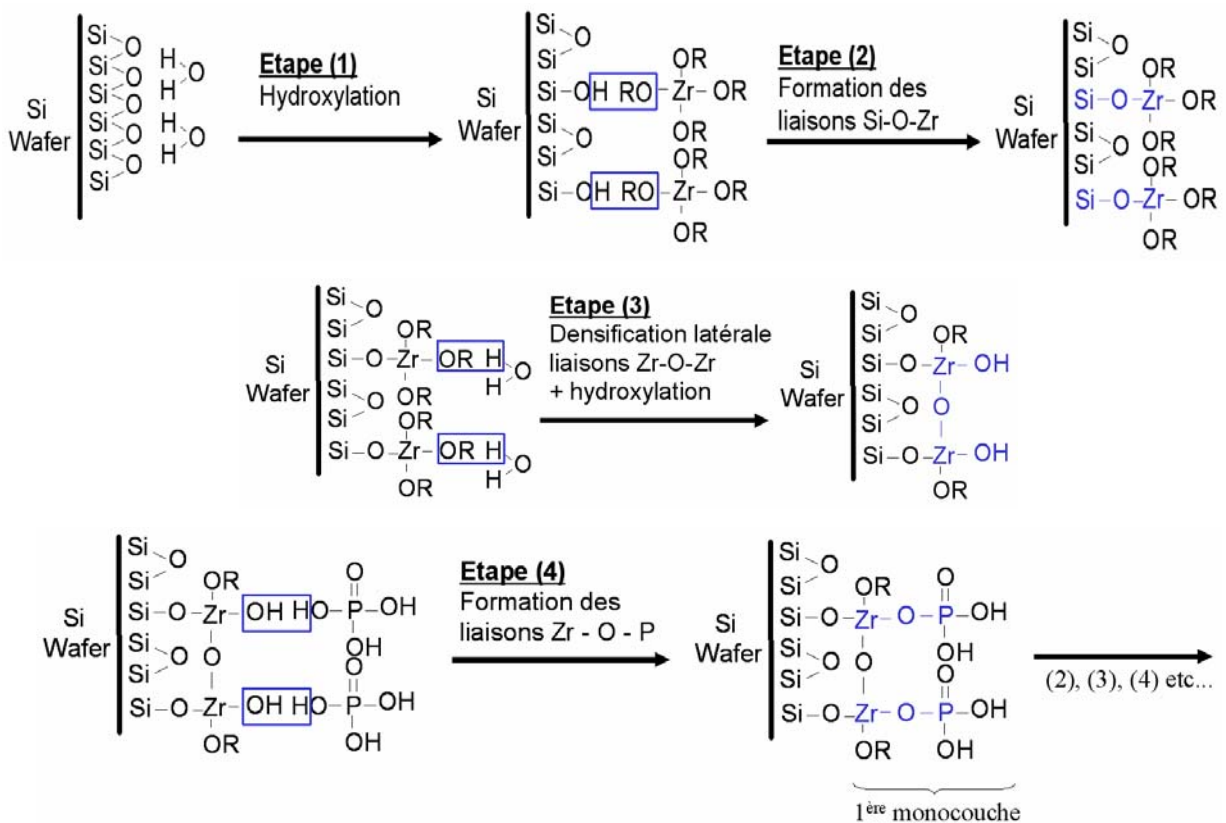


Figure 20 : Principe du greffage séquentiel – exemple d'élaboration d'un phosphate de zirconium.

Le schéma théorique du greffage comporte 4 étapes (Figure 20 ci-dessus):

Etape (1) : Hydroxylation complète de la surface SiO₂ par trempage dans une solution HCl à 10⁻² mol/L.

Etape (2) : Greffage de l'alkoxyde de zirconium Zr(OR)₄.

Etape (3) : Hydroxylation de la couche greffée à l'étape 2.

Etape (4) : Greffage de l'acide phosphorique H₃PO₄.

Lors de ce processus, nous souhaitons greffer une monouche par cycle. Les étapes (3) et (4) se réalisent de manière simultanée dans l'acide phosphorique (acide phosphorique dilué dans de l'eau distillée).

2.2.2. Caractéristiques des solvants – Phénomène d'entraînement

Les propriétés physiques des solvants que nous avons utilisés sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous. Il s'agit principalement des solvants de dilution des précurseurs (1-propanol, 2-propanol et 1-butanol), du solvant de rinçage (éthanol absolu) et du solvant d'hydrolyse (eau distillée).

Solvants	γ (mN.m ⁻¹)	η (cP)	ρ	κ^{-1} (mm)	C_a	$e_{entraînée}$ (μm)
1-propanol	22,929	1,722	0,804	1,7	2,5 10 ⁻⁵	1,38
2-propanol	20,54	1,77	0,789	1,6	2,87 10 ⁻⁵	1,44
1-butanol	23,8	2,3	0,796	1,75	3,22 10 ⁻⁵	1,66
Ethanol absolu	21,554	1,003	0,790	1,67	1,6 10 ⁻⁵	0,98
Eau	71,2	0,797	0,9956	2,7	3,7 10 ⁻⁵	0,61

Tableau 3 : Propriétés physiques des solvants et calculs de l'épaisseur entraînée – vitesse d'entraînement $V = 2$ cm / min. – $P = 1$ atm et $T = 30^\circ\text{C}$. Tension de surface γ , viscosité η et densité ρ tirées du Handbook of Chemistry & Physics 72nd edition et du Lange's Handbook of Chemistry 15th edition. κ^{-1} et C_a , sont la longueur capillaire et le nombre capillaire.

Lorsqu'une plaque solide est immergée totalement dans un liquide, il se forme à l'équilibre un ménisque statique (Figure 21 (a)) : le liquide s'élève d'une hauteur h et sur une distance κ^{-1} par effet capillaire. On peut mesurer l'angle de contact θ du ménisque ainsi formé à l'interface entre les phases liquide, gaz et solide.

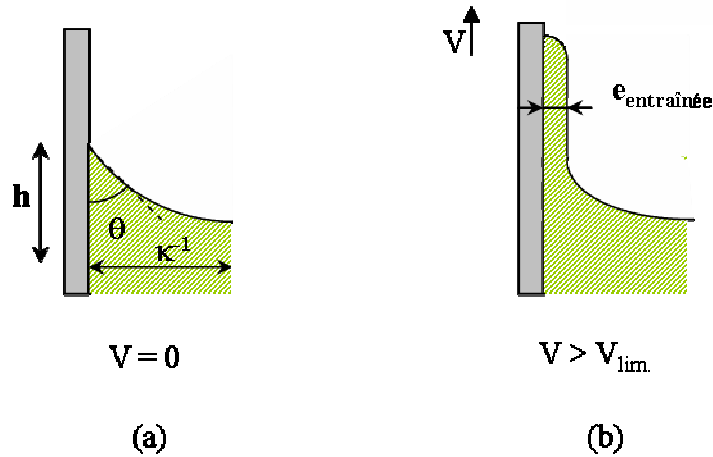


Figure 21 : (a) ménisque statique, (b) phénomène d'entraînement d'un film à la vitesse V .

Lorsque la plaque solide est retirée à une vitesse V de la solution liquide, elle peut entraîner avec elle un film liquide (Figure 21 (b)) d'épaisseur $e_{entraînée}$. L'équilibre entre les forces visqueuses (ou de frottement), favorisant l'entraînement du liquide, et les forces capillaires liées à la tension de surface du liquide, s'opposant à cette déformation, se traduit par la loi Landau-Levich^{39,40} :

$$e_{entraînée} = 0,94 \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot V}{\rho \cdot g}} \cdot \left(\frac{\eta \cdot V}{\gamma_{LV}} \right)^{1/6} \quad \text{avec}$$

$e_{entraînée}$: épaisseur de liquide entraînée (m)
η : viscosité du liquide (Pa.s)
ρ : densité du liquide (g / cm^3)
g : accélération de la pesanteur ($g = 9,81 \text{ N/kg}$)
γ_{LV} : tension de surface liquide-vapeur (N/m)

Cette relation peut encore s'écrire :

$$h = 0,94 \cdot \kappa^{-1} \cdot C_a^{2/3} \quad \text{avec}$$

C_a : nombre capillaire, $C_a = \frac{\eta \cdot V}{\gamma}$
κ^{-1} : longueur capillaire, $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}}$

L'entraînement du liquide n'est cependant possible que si la vitesse V est supérieure à une vitesse limite V_{lim} en-dessous de laquelle on n'observe plus d'entraînement : la forme du ménisque en mouvement est alors similaire à celle du ménisque statique observé au repos.

On se sert de l'éthanol absolu anhydre comme solvant de rinçage pour éliminer les alkoxydes entraînés. L'utilisation d'eau comme solvant de rinçage aurait provoqué dans notre cas l'hydrolyse de ces alkoxydes et conduit à la formation d'un dépôt de particules colloïdales à la surface : les alkoxydes réagissent facilement avec les molécules d'eau pour former des molécules hydroxylées qui peuvent initier ensuite une réaction de polymérisation en chaîne.

Plus l'alkoxyde est concentré et plus la distance entre monomères est petite, ce qui augmente leurs interactions. Donc, pour une solution d'alkoxyde concentrée (ex : 1 mol / L), la sensibilité à l'eau est forte et la vitesse de polymérisation rapide par rapport à une solution faiblement concentrée (ex : 10^{-4} mol / L). C'est pour cette raison que les produits commerciaux concentrés sont stockés dans une boîte à gants (atmosphère contrôlée – azote sec). Dans nos expériences, nous travaillons avec des solutions très diluées : de l'ordre de 10^{-3} mol / L. Nous essayons en plus de limiter le pourcentage d'eau en solution par une purification des alcools avant dilution et par passage d'un gaz sec sur l'appareil de dépôt. Cependant la présence d'un bécher d'eau ou d'acide phosphorique dilué dans l'eau a laissé dans l'atmosphère de la chambre de dépôt une hygrométrie relative de l'ordre de 30%. Par ailleurs, la nature de l'alkoxyde a une grande influence sur sa réactivité avec l'eau : taille du cation, chaîne ramifiée, encombrement stérique.

La concentration surfacique d'alkoxyde dans l'épaisseur de solvant entraîné à une vitesse de $V=2$ cm/ min et pour une concentration en alkoxyde de 10^{-3} mol / L est de l'ordre de 10^{14} at/cm² en moyenne pour les trois alcools de dilution utilisés (1-propanol, 2-propanol et 1-butanol). La concentration surfacique moyenne de groupements Si-OH disponibles à la surface de la silice est de l'ordre de $5 \cdot 10^{14}$ at / cm² d'après Okorn-Schmidt⁴¹. En considérant que cette valeur est celle d'une monocouche greffée, on peut estimer que les espèces entraînées avec le solvant ne représentent que 10-20% d'une monocouche. Bien que non négligeable on peut penser que le dépôt par « dip-coating » est faible devant l'effet de greffage dans la gamme de concentration que nous utiliserons.

2.3. Conclusion

Nous cherchons à montrer dans notre travail, la faisabilité d'un dépôt séquentiel de monocouches inorganiques en solution appliqué à l'élaboration d'oxydes high- κ . Afin d'éviter les phénomènes d'entraînement lors du retrait observés pour un dip-coating classique (vitesses d'entraînement en général de l'ordre de 10 cm / min), nous utilisons des vitesses de retrait lentes ($V \leq 2$ cm / min.) et des solutions diluées de l'ordre de 10^{-3} mol / L. Le but est de greffer des monocouches denses avec un bon taux de recouvrement de surface sans déposer de colloïdes préformés en solution ou des multicouches entraînées par viscosité du solvant.

-
- ¹ T. Skotnicki, "Transistor MOS et sa technologie de fabrication". Techniques de l'Ingénieur, E2430, (2000).
 - ² G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony. Journal of Applied Physics. 89, 10, 5243-5275, (2001).
 - ³ M. Bulsara, G. Celler, B. Standley, H. Huff. Solid State Technology. 34-38, (2006).
 - ⁴ S. K. Ghandhi, "VLSI Fabrication Principles – Silicon and Gallium Arsenide", John Wiley & Sons, (1983).
 - ⁵ D. A. Buchanan, S. - H. Lo. Microelectronic Engineering. 36, 13-20, (1997).
 - ⁶ M. Houssa. "High-k gate dielectrics". Series in Materials Science and Engineering. Institute of Physics, (2004).
 - ⁷ J. Robertson. Journal of Non-Crystalline Solids. 303, 94-100, (2002).
 - ⁸ Y. Chang. " Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes. Thèse. INSA de Lyon, (2003).

- ⁹ M. Houssa et al. *Materials Science and Engineering R*. 49, (2006).
- ¹⁰ D. G. Schlom, J. H. Haeni. *MRS Bulletin*. 27, 3, 198-204, (2002).
- ¹¹ J. - F. Damlencourt et al. *Solid-State Electronics* 47. 1613-1616, (2003).
- ¹² V. Cosnier et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*. 811, 6, (2004).
- ¹³ K. B. Blodgett. *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 495, (1934).
- ¹⁴ K. B. Blodgett, I. Langmuir. *Phys. Rev.* 51, 964, (1937).
- ¹⁵ H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 620, (1971).
- ¹⁶ D. M. Kaschak, T. E. Mallouk. *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 4222-4223, (1996).
- ¹⁷ G. Decher. *Science*, 277, 1232-1237, (1997).
- ¹⁸ S. Y. Park, M. F. Rubner, A. M. Mayes. *Langmuir*, 18, 9600-9604, (2002).
- ¹⁹ B. Schoeler et al. *Macromolecules*, 35, 889-897, (2002).
- ²⁰ L. Wang et al. *Electrochemistry Communications*, 8, 1035-1040, (2006).
- ²¹ F. Nakamura et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 284-285, 495-498, (2006).
- ²² Q. – Y. Shao et al. *Integrated Ferroelectrics*, 74 : 3-11, Taylor & Francis, (2005).
- ²³ T. Kobayashi et al. *Thin Solid Films*, 489, 74–78, (2005).
- ²⁴ T. Iijima et al. *Journal of Crystal Growth*, 236, 248–252, (2002).

- ²⁵ H. Ma et al. *Thin Solid Films*, 446, 161–166, (2004).
- ²⁶ K. Tonooka et al. *Solid State Ionics*, 151, 105– 110, (2002).
- ²⁷ H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, T. E. Mallouk. *J. Phys. Chem.*, 92, 2587-2601, (1988).
- ²⁸ H. - N. Kim, S. W. Keller, T. E. Mallouk, J. Schmitt, G. Decher. *Chem. Mater.*, 9, 1414-1421, (1997).
- ²⁹ T. M. Putvinski et al. *Langmuir*, 6, 1567-1571, (1990).
- ³⁰ T. Cassagneau, J. H. Fendler, T. E. Mallouk. *Langmuir*, 16, 241-246, (2000).
- ³¹ R. S. Sonawane, S. G. Hegde, M. K. Dongare. *Materials Chemistry and Physics*. 77, 744-750, (2002).
- ³² J. Brincker, G. W. Scherer, « *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* », AcademicPress, (1990).
- ³³ I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake. *Chemistry Letters*, 25, 10, 831-832, (1996).
- ³⁴ I. Ichinose, H. Senzu, T. Kunitake. *Chem. Mater.* 9, 1296-1298, (1997).
- ³⁵ J. Huang, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao. *Nano Letters*, 2, 6, 669-672, (2002).
- ³⁶ T. Ito, Y. Okayama, S. Shiratori. *Thin Solid Films*. 393, 138-142, (2001).
- ³⁷ Y. Okayama, T. Ito, S. Shiratori. *Thin Solid Films*, 393, 132-137, (2001).
- ³⁸ J. H. Fendler. *Chemical. Chem. Mater.*. 13, 3196-3210, (2001).

³⁹ L. D. Landau, B. G. Levich, Acta Physicochim. U.R.S.S. 42-54, (1942).

⁴⁰ P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré. "Gouttes, bulles, perles et ondes". Belin, (2002).

⁴¹ H. F. Okorn-Schmidt. IBM J. Res. Develop.. 43, 3, (1999).

Chapitre II

Synthèse d'un isolant courant dans
l'industrie : La zircone ZrO_2

Chapitre II - Synthèse d'un isolant courant dans l'industrie : la zircone ZrO_2

Ce chapitre introduit l'approche de dépôt séquentiel appliqué à l'élaboration d'un oxyde high- κ , l'oxyde de zirconium ZrO_2 dont les propriétés physico-chimiques sont proches de celles de l'oxyde d'hafnium HfO_2 en passe d'être couramment utilisé dans l'industrie microélectronique.

1. Oxydes d'hafnium et de zirconium déposés par voie humide

1.1. Deux approches par voie humide : la voie sol-gel et le dépôt séquentiel

Des études réalisées par Agarwal et al¹, Polli et al² et Ritley et al³ ont permis de comparer un même dépôt de ZrO_2 réalisé par voie sol-gel sur des surfaces de silice native d'environ 1nm d'épaisseur et sur des monocouches auto-assemblées de 2-2,5 nm d'épaisseur sur SiO_2 natif (Figure 1 b) page 41).

Les surfaces sont nettoyées dans des solvants organiques puis dans une solution piranha ($H_2SO_4 : H_2O_2 - 70\% : 30\%$) à $80^\circ C$ afin de rendre la surface exempte de toute contamination organique (Annexe A page 140). La monocouche auto-assemblée peut être obtenue par différentes méthodes. A titre d'exemple, nous présentons ici la méthode chimique : la monocouche est obtenue par trempage d'un échantillon recouvert de silice native soit dans une solution de toluène contenant 1% en volume d'hexadecyl trichlorosilane ($CH_2=CH-(CH_2)_{16}-SiCl_3$), soit dans une solution de dicyclohexyl contenant 1% en volume de trichlorosilylhexadecane thioacetate ($Cl_3Si-(CH_2)_{16}-S-C(O)CH_3$) à température ambiante pendant 5 heures environ. La monocouche organique qui comporte une partie vinyle ($CH_2=CH-$) est remplacée par un groupe sulfonate $-SOOH$ en exposant la surface à un gaz SO_3 . La monocouche organique qui comporte une partie thioacetate ($-S-C(O)CH_3$) est remplacée par un groupe sulfonate $-SOOH$ en immergeant l'échantillon dans une solution oxydante d'oxone ($2KHSO_5, KHSO_4, K_2SO_4$) entre 4 et 5 heures.

De l'eau distillée puis du HCl concentré sont ensuite ajoutés dans une solution de sulfate de zirconium $Zr(SO_4)_2$ de concentration initiale 0,1 mol / L afin d'obtenir un gel qui se déposera à la surface : les concentrations respectives de $Zr(SO_4)_2$ et de HCl sont respectivement de $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L et 0,4 mol / L. Deux échantillons sont ensuite immergés dans cette solution pendant 24 heures : un échantillon recouvert de silice native et un échantillon recouvert de silice native et d'une monocouche organique (SAM : Self-Assembled Monolayer). Les images TEM haute résolution présentées sur les Figures 1 (a) et (b) ci-dessous montrent qu'un dépôt direct de ZrO_2 par voie sol-gel sur de la silice conduit à la formation d'une surface inhomogène de ZrO_2 amorphe et qu'un même dépôt sur monocouche organique conduit à la formation d'une zircone homogène nanocristalline de faible épaisseur (environ 10 nm).

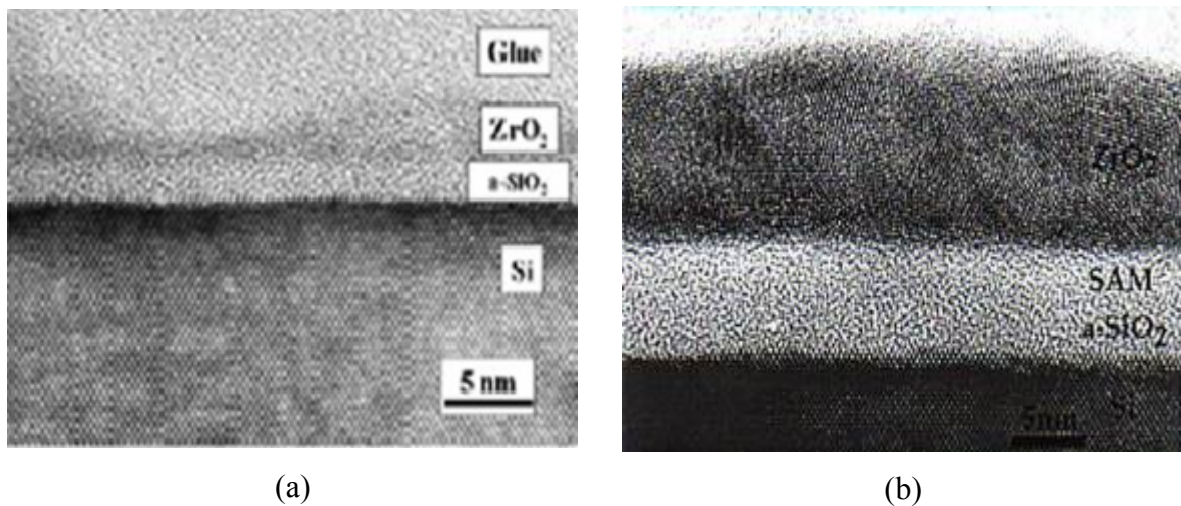


Figure 1 : Couche de ZrO_2 déposée sur (a) SiO_2 natif et (b) SiO_2 natif + SAM. Dépôt : $Zr(SO_4)_2$ à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L, HCl à 0,4 mol / L, 323 K. Temps de dépôt = 24h. D'après Polli et al². Image TEM haute résolution – vue en coupe.

Le fait d'utiliser une couche organique intermédiaire améliore l'homogénéité du film et permet sous certaines conditions (temps longs et concentrations diluées), l'obtention d'une zircone cristallisée. Du point de vue de l'application aux matériaux high- κ , on souhaite limiter l'épaisseur de l'interface entre la zircone et le silicium. C'est aussi pour cette raison que l'on essaiera de déposer de la zircone directement sur une monocouche organique préalablement greffée sur du silicium (111) par voie photochimique.

En ce qui concerne le dépôt direct sur silice, Aoki et al^{4,5} proposent de limiter les effets d'inhomogénéité et de porosité observés sur les dépôts sol-gel classique grâce à une

approche séquentielle de dépôt par trempage ou spin-coating de HfO_2 . Ces auteurs comparent les méthodes de dépôt grâce à la microscopie TEM en haute résolution d'échantillons vus en coupe (Figure 2 (a) et (b)). Les films HfO_2 obtenus par trempage ont une épaisseur moyenne de 5,7 nm et ceux obtenus par spin-coating ont une épaisseur moyenne de 13,4 nm. On distingue une couche interfaciale d'environ 3 nm, qui après analyse XPS (X-ray photoelectron spectra) se révèle être une silice chimique et non un silicate d'hafnium $Hf_xSi_yO_z$ ou un siliciure, autres composés pouvant se former suite à un traitement thermique.

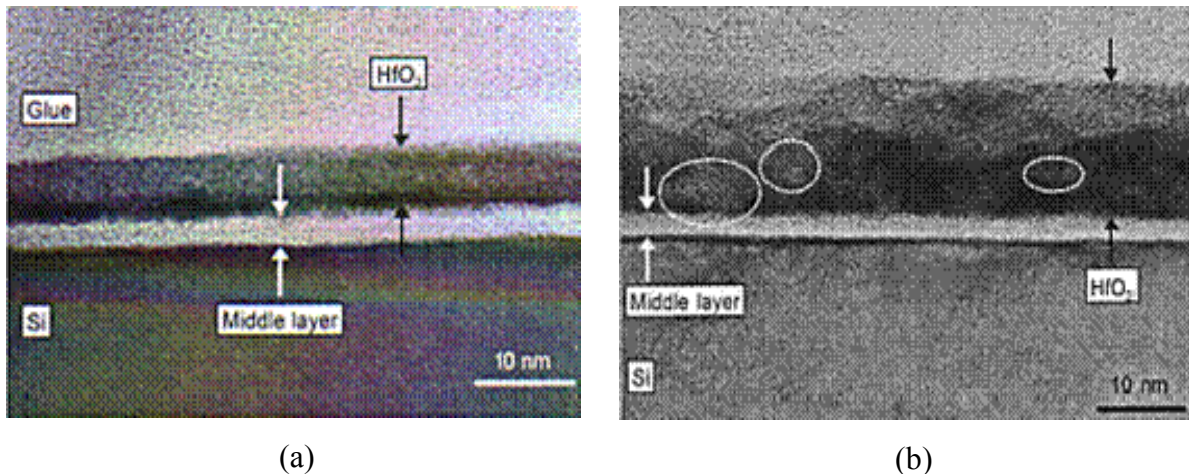


Figure 2 : Couches de HfO_2 déposées sur du SiO_2 chimique et traitées thermiquement 10 min à $500^\circ C$ sous oxygène. Films obtenus (a) par trempage - 10 cycles de $Hf(O^iBu)_4$ à 10^{-1} mol / L et (b) par spin-coating – 2 cycles de $Hf(O^iBu)_4$ à 10^{-2} mol / L. Image TEM haute résolution. (Hitachi H-1500 – 800 kV) –vues en coupe. D'après Aoki et al^{4,5}.

Ces résultats montrent par ailleurs que le film élaboré par spin-coating recouvre bien la surface mais conduit à la formation d'un film inhomogène, non-uniforme, constitué de grains (5-15 nm de haut pour 5-40 nm de large), rugueux (variation de l'épaisseur entre 5 et 30 nm) et présentant des zones de densités inégales (zones de faible densité encerclées sur l'image TEM dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm - Figure 2 (b)) probablement liées à de la microporosité. Le film élaboré par trempage (Figure 2 (a)) est dense et présente une bonne homogénéité. La constante diélectrique mesurée sur ce film est de 19.

1.2. Conclusion

Ces études tendent à montrer que l'on peut obtenir des films de ZrO_2 ou de HfO_2 plus homogènes et plus denses par un dépôt séquentiel en plusieurs étapes au lieu d'un dépôt colloïdal en une seule étape. Elles montrent aussi qu'il est préférable de réaliser ces dépôts par trempage plutôt que par spin-coating car le trempage laisse le temps aux alkoxydes de réagir, ce qui conduit à former des dépôts plus homogènes. Nous choisissons donc d'utiliser le procédé par trempage. Comme nous l'avons vu sur les études montrant des dépôts par voie sol-gel, le choix de l'interface conditionne les propriétés finales du film (homogénéité, densité, cristallinité) d'où l'importance de la préparation de surface.

2. Conditions expérimentales

Le précurseur que nous avons choisi dans notre étude est le Zr(IV) n-propoxyde de formule chimique $Zr[OC_3H_7]_4$ (Aldrich N°33,397-2, CAS 23519-77-9, 70% en masse de 1-propanol) dilué dans du 1-propanol préalablement purifié par distillation sur de l'aluminium afin de limiter la présence initiale d'eau pouvant entraîner l'hydrolyse de l'alkoxyde.

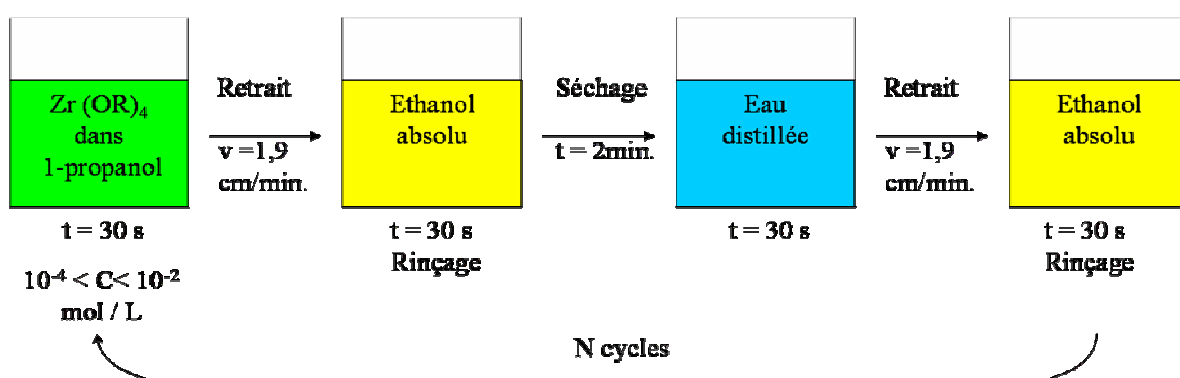


Figure 3 : Etapes de dépôt pour élaborer un multicouche de ZrO_2

La Figure 3 ci-dessus illustre le procédé de dépôt alterné. Les dépôts sont effectués avec des vitesses de retrait lentes ($v = 1,9\text{ cm/min}$) pour limiter les effets d'entraînement par dip-coating et des temps de trempage suffisamment courts mais pas trop pour recouvrir l'ensemble de la surface sur l'épaisseur d'une monocouche. Les séquences de trempage sont

de 30 secondes alternativement dans l'alkoxyde de zirconium et dans l'eau milli-Q (résistivité = 18,2 M Ω .cm). Un trempage intermédiaire dans une solution d'éthanol absolu (solution de rinçage) est nécessaire afin de désorber les couches physisorbées ainsi qu'un séchage par un flux d'azote sec (Humidité Relative = 25 -30%) pour éliminer l'eau d'hydratation et éviter d'hydrolyser la solution d'alkoxyde au trempage suivant.

Dans un premier temps, nous avons fait varier la concentration du précurseur et suivi l'évolution de l'épaisseur du film ZrO_2 obtenue pour 100 cycles de dépôt (~ 1 nuit de dépôt) sur silicium Si(100). Le film a été étudié à température ambiante puis après traitement thermique de 30 minutes à 300°C sous air. Cette étude nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel le taux de recouvrement par cycle de dépôt est optimum.

Dans un deuxième temps, nous avons fixé la concentration dans la zone optimum et nous avons observé l'évolution de l'épaisseur pour plusieurs cycles de dépôt, avant et après traitement thermique 30 min à 300°C sous air. Ceci nous a permis de discuter des effets de la densification des couches.

Dans ces deux études, nous avons cherché à comparer les résultats d'épaisseur obtenus par réflectivité X (Annexe B page 143) et ellipsométrie UV-Visible (Annexe C page 150). Ces techniques permettent aussi de calculer la densité électronique et l'indice de réfraction des films.

3. Films ZrO_2 déposés sur SiO_2

3.1. Effet de la concentration en précurseur sur l'épaisseur, la densité, et l'indice de réfraction des films ZrO_2

3.1.1. Effet de la concentration en précurseur étudié par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X

Les Figures 4 (a) et (c) ci-dessous présentent les épaisseurs mesurées par ellipsométrie UV-Visible et par réflectivité X en fonction de la concentration en précurseur. Les Figures 4

(b) et (d) correspondent à la partie réelle de l'indice de réfraction et à la densité électronique en fonction de la concentration en précurseur.

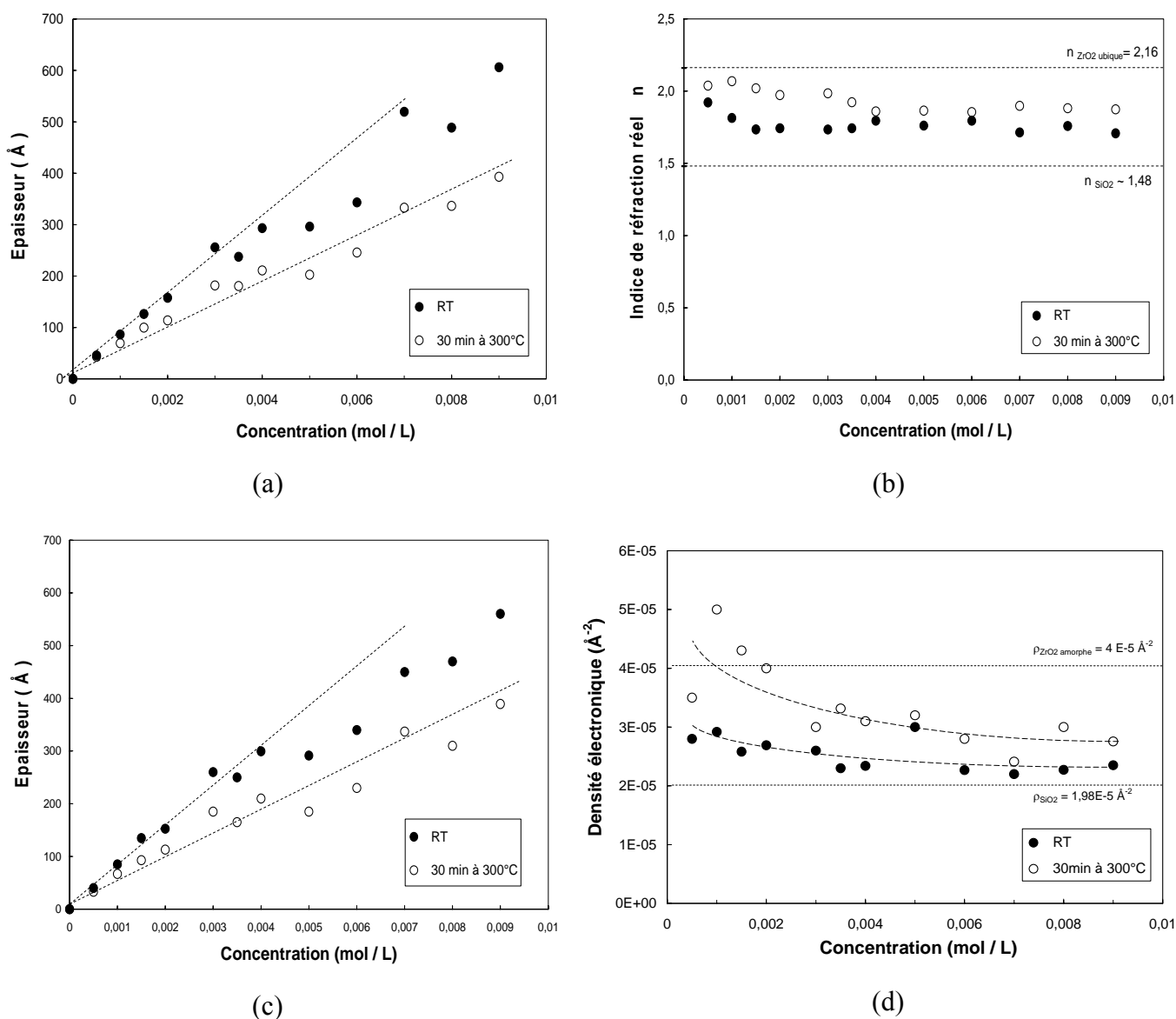


Figure 4 : 100 cycles de dépôts ZrO_2 – (a) et (c), épaisseurs obtenues respectivement par ellipsométrie UV-Visible et par réflectivité X. (b) et (d) partie réelle n de l'indice de réfraction et densité électronique en fonction de la concentration en Zr(IV) n-propoxyde à RT et après traitement thermique 30 min à 300°C sous air.

On remarque que les résultats d'épaisseurs obtenus par réflectivité X et ellipsométrie UV-Visible sont en très bon accord. Les Figures 4 (a) et (c) montrent que l'épaisseur des couches élaborées à température ambiante varie presque linéairement en fonction de la concentration en précurseur pour des concentrations inférieures à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Pour des

concentrations supérieures, la croissance du film est plus lente et nous remarquons que la dispersion des valeurs d'épaisseur est plus importante. L'indice de réfraction ou la densité électronique du film peuvent être considérés comme la moyenne de l'indice (ou densité) des pores ($n = 1$ et $\rho = 0 \text{ \AA}^{-2}$ pour du vide) et de celui (ou celle) de la zircone ($n = 2,16$ pour une zircone cubique et $\rho = 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ pour de la zircone amorphe dense). Ceci nous a permis de remonter à la porosité Φ (en %) via le modèle parallèle (Annexe J – page 174). De la réflectivité X et en utilisant le modèle Parratt, on peut déduire dans le domaine de concentration [$3 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$], une densité électronique moyenne de $(2,44 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$ électrons / \AA^2 dans la couche non-traitée et de $(2,92 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$ électrons / \AA^2 dans la couche traitée 30 min à 300°C sous air. Cela représente une fraction poreuse de 39 % et 27 % avant et après traitement thermique.

De l'ellipsométrie UV-Visible et grâce au modèle de Cauchy transparent (Annexe C page 153), nous pouvons déduire, dans le même domaine de concentration en précurseur, des indices de réfraction (partie réelle) de $1,74 \pm 0,02$ et de $1,89 \pm 0,05$ respectivement avant et après traitement thermique à 300°C sous air. La porosité déduite est en bon accord avec la réflectivité X puisque l'on trouve 45 % et 30% avant et après traitement thermique. Cependant, nous verrons par la suite que dans l'échantillon non-traité, la porosité peut être partiellement remplie de matière organique et de groupements alkoxydes résiduels non-hydrolysés. L'effet du traitement thermique est bien évidemment de densifier les couches qui conduisent à une épaisseur plus faible et à un indice de réfraction plus élevé. Les Figures 5 (a) et (b) ci-dessous décrivent l'évolution de la fraction poreuse Φ (en %) en fonction de la concentration en Zr(IV) n-propoxyde.

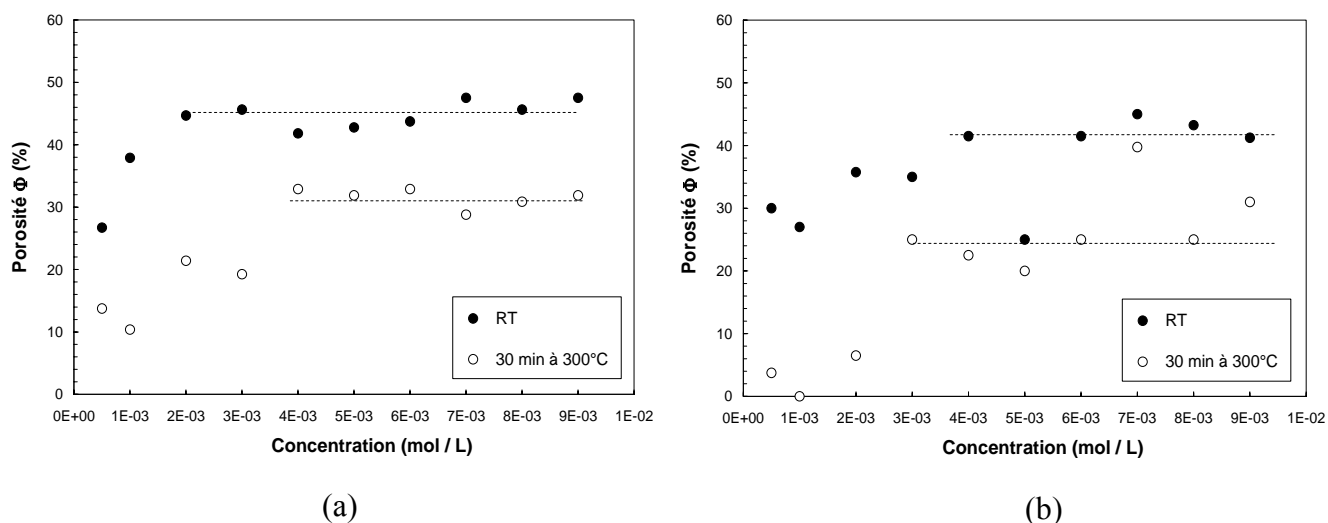


Figure 5 : Porosités calculées avant et après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air : (a) à partir de l'indice de réfraction réel mesuré par ellipsométrie UV-Visible et (b) à partir de la densité électronique mesurée par réflectivité X.

La porosité des films, déduite de la densité électronique et de la partie réelle n de l'indice de réfraction, augmente avec la concentration en alkoxyde à température ambiante jusqu'à une concentration comprise entre 2 et $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L pour atteindre une valeur constante de 42-45 % au-delà de $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Le traitement thermique a pour effet de densifier le film puisque la porosité chute à 25-30% pour des concentrations supérieures à $3 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Les couches non-traitées seraient donc très poreuses ($\sim 40\%$) à moins qu'elles ne contiennent une certaine proportion d'organiques résiduels.

3.1.2. Modélisation du phénomène d'adsorption

On observe une croissance sub-linéaire de l'épaisseur avec la concentration en précurseur. La dispersion des valeurs d'épaisseur pour des concentrations supérieures à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L est probablement liée à un dépôt hétérogène plutôt qu'au dépôt d'une monocouche. Nous pouvons modéliser le dépôt par une isotherme d'adsorption de Freundlich, modèle empirique permettant de modéliser le dépôt sur des surfaces hétérogènes.

L'équation de Freundlich s'écrit :

$$\Gamma = K_f \cdot [A]^n$$

avec

Γ : concentration surfacique (mol / cm^2) par cycle de dépôt.

$[A]$: concentration en précurseur (mol / L).

K_f = Constante d'adsorption de Freundlich.

n = exposant de Freundlich.

Γ est calculé grâce à la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{\rho_m \cdot \left(\frac{e_{reflecto}}{100} \right)}{M_{ZrO_2}}$$

avec

ρ_m : densité massique déduite de la densité électronique ρ_{el} .

M_{ZrO_2} : masse molaire de ZrO_2 ($= 123,22 \text{ g} / \text{mol}$).

$e_{reflecto}$: épaisseur totale pour 100 cycles de dépôt.

On peut aussi définir un taux de recouvrement par cycle de dépôt θ (en %) tel que :

$$\theta = 100 \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$$

avec Γ_{\max} , concentration surfacique correspondant au nombre maximum de sites actifs par cycle de dépôt. Dans notre étude, nous avons considéré que ce maximum reste constant à chaque cycle et qu'il correspond à celui d'une surface de silice recouverte de Si-OH. La concentration surfacique moyenne en fonctions Si-OH pour une surface de silice est d'après Stumm⁶ et Orkon-Schmidt⁷ d'environ $5 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$ (valeur qui peut osciller entre 2 et $12 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$ expérimentalement). On peut aussi calculer théoriquement la concentration surfacique Γ_{\max} par la relation $\Gamma_{\max} \sim (N_A \cdot \rho_{SiO_2} / M_{SiO_2})^{2/3}$ avec N_A nombre d'avogadro ($= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ρ_{SiO_2} densité massique de la silice bulk ($= 2,2 \text{ g}/\text{cm}^3$) et M_{SiO_2} masse molaire de la silice bulk ($= 60,09 \text{ g}/\text{mol}$). La valeur obtenue est de $8 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2$, proche des valeurs expérimentales. Nous faisons l'hypothèse que $\Gamma_{\max} = 5 \cdot 10^{14} \text{ at}/\text{cm}^2 = 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$. La Figure 6 ci-dessous présente le taux de recouvrement θ (en %) par cycle de dépôt en fonction de la concentration en précurseur. θ indique donc la fraction de monocouche déposée à chaque cycle.

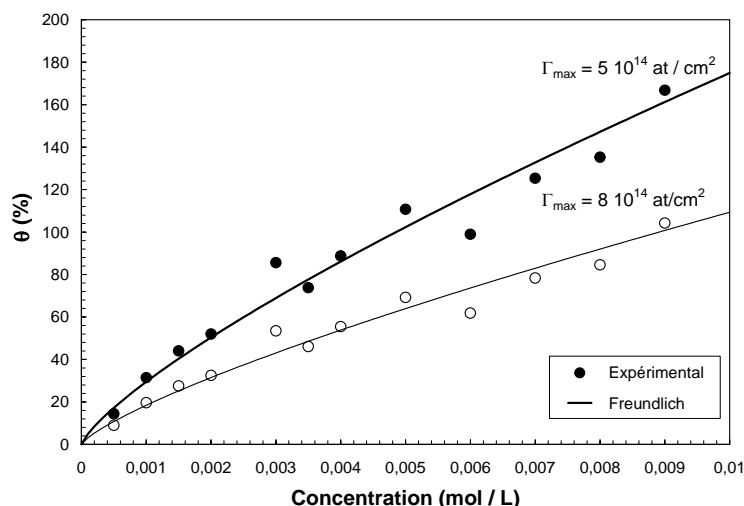


Figure 6 : Evolution du taux de recouvrement par cycle de dépôt (% adsorbé) en fonction de la concentration en alkoxyde Zr(IV) n-propoxyde à température ambiante – 100 cycles ZrO_2 - calcul réalisé à partir des mesures d'épaisseur obtenues par réflectivité X.

Le modèle de Freundlich nous donne une constante d'adsorption K_{ads} de $5,2 \cdot 10^{-8}$ et une constante m de 0,77 pour $\Gamma_{max} = 5 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$. Ces résultats montrent que l'on dépose moins d'une monocouche de ZrO_2 par cycle de dépôt pour des concentrations inférieures à $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ et plus d'une monocouche au-delà. Un taux de recouvrement par cycle de dépôt idéal de 100% correspondant à une monocouche complète est donc obtenu pour une concentration optimale du précurseur entre 5 et $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$. Le taux de dépôt correspondant à cette concentration est alors compris entre 3 et $3,4 \text{ \AA}$ par cycle. Ceci est en accord avec des distances Zr-O-Zr de $3,8 \text{ \AA}$ retrouvées dans la zircone cubique par exemple. La forme de la courbe de Freundlich dépend de l'hypothèse sur la concentration Γ_{max} . Pour une concentration $\Gamma_{max} = 8 \cdot 10^{14} \text{ at/cm}^2$ (Figure 6), la concentration optimale est plutôt de $9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ mais le taux de dépôt de $5,6 \text{ \AA}$ par cycle ce qui est supérieure à la distance Zr-O-Zr.

3.1.3. Effet de la concentration en précurseur étudié par analyse RBS

La Figure 7 ci-dessous montre deux exemples de spectres RBS expérimentaux ainsi que leurs fits obtenus pour 100 cycles de dépôt ZrO_2 et pour des concentrations en précurseur Zr(IV) n-propoxyde de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ à température ambiante. Ces spectres représentent une intensité normalisée en fonction d'une énergie rétrodiffusée. On remarque

sur ces courbes un palier entre 0 et 1,1 MeV correspondant au substrat de silicium et plusieurs pics : l'oxygène vers 0,65 MeV, le zirconium vers 1,5 MeV et l'hafnium vers 1,65 MeV. La présence d'hafnium dans la composition du film est normale puisque l'alkoxyde de zirconium commercial en contient environ 2% en impureté.

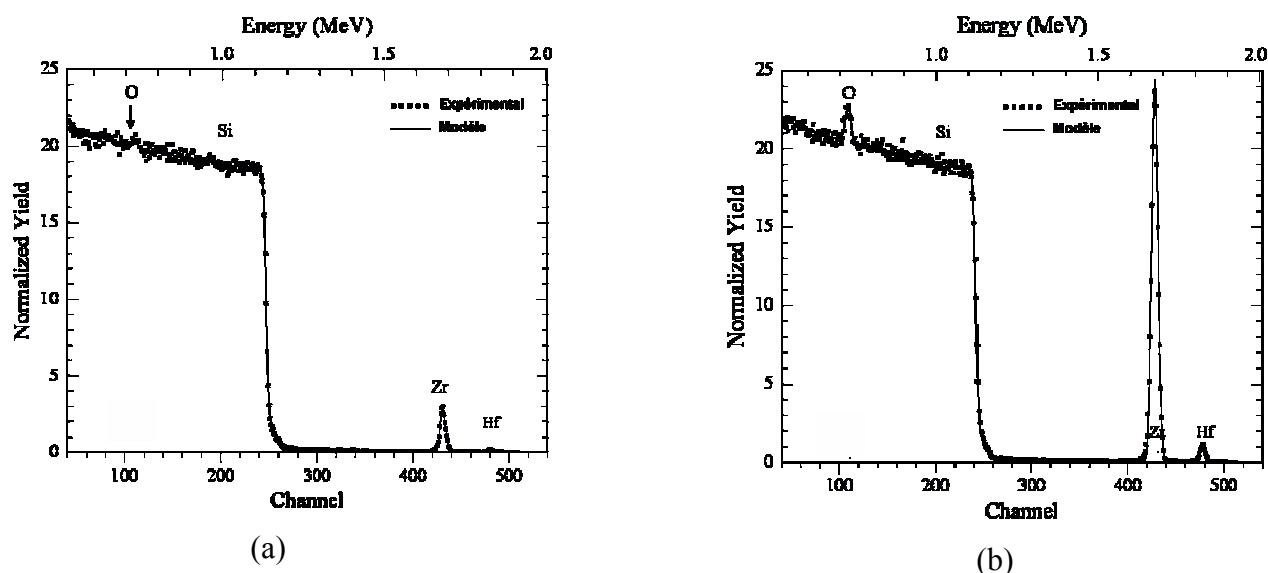


Figure 7 : Spectres RBS de films ZrO_2 – 100 cycles de dépôt - Zr(IV) n-propoxyde à la concentration (a) 5.10^{-4} mol / L (b) 8.10^{-3} mol / L à température ambiante.

	Concentration (mol / L)	Composition chimique	Conc. atomique totale ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Conc. D'oxygène $C_{Oxygène}$ ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Epaisseur déduite de $C_{Oxygène}$ (Å)
RT	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/L	$Zr_1Hf_{0,008}O_2$	13	8,64	18
	$8 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$Zr_1Hf_{0,01}O_{2,2}$	142	97,3	202
300°C	$5 \cdot 10^{-4}$ mol/L	$Zr_1Hf_{0,008}O_2$	13,5	8,98	18,7
	10^{-3} mol/L	$Zr_1Hf_{0,012}O_{2,1}$	36	24,3	50,5
	$6 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$Zr_1Hf_{0,012}O_{2,05}$	114	76,3	158,5
	$8 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$Zr_1Hf_{0,012}O_{2,25}$	143	98,6	205

Tableau 1 : 100 cycles de dépôt ZrO_2 – Analyse RBS – Composition chimique et concentration atomique mesurée en fonction de la concentration en Zr(IV) n-propoxyde à RT et après un traitement thermique de 30 min à 300°C sous air.

L'ensemble des résultats obtenus à température ambiante et après traitement thermique est présenté dans le Tableau 1 ci-dessus : concentrations en précurseur comprises entre $5 \cdot 10^{-4}$ mol / L et $8 \cdot 10^{-3}$ mol / L. La couche de silice chimique interfaciale a une concentration atomique totale estimée d'après le fit à une valeur de 30×10^{15} at/cm².

La composition chimique des films ZrO_2 montre un rapport O / Zr différent de 2. Ceci montre que les couches comportent une certaine quantité de groupements hydroxyles -OH ou de radicaux non-hydrolysés -OR. Par ailleurs, on remarque dans ce Tableau que le rapport O / Zr est plus important pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations en précurseur. Le rapport O / Zr ne varie pas de manière significative avec le traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. En général le phénomène de déshydratation des films ZrO_2 est observé pour des températures de traitement plus élevées (de l'ordre de 600-800°C). Ehrhart et al⁸ ont élaboré des films de ZrO_2 par voie sol-gel conventionnelle : préparation d'un sol initial de propoxyde de zirconium mélangé à de l'acide acétique dans un rapport molaire acide (acétique / Zr = 6), de concentration 0,6 mol / L. Ils obtiennent après un traitement thermique 1h à 300°C, une composition de film qui s'écrit : $Zr_1Hf_{0,01}O_{2,56}$. Des traitements thermiques ultérieurs sur ces films montrent que le taux d'oxygène de 2,56 décroît à une valeur de 2,06 après un traitement thermique de 1h à 800°C. Ceci témoigne de la présence de groupements hydroxyles au sein du film.

Ces effets ne sont pas observés dans nos films, probablement par le fait que notre méthode de dépôt limite déjà à température ambiante la présence des groupements hydroxyles. Il faut tout de même rappeler que nous travaillons en limite de résolution de l'appareil et que par conséquent, il est difficile de déceler de faibles variations de la concentration d'oxygène avant et après traitement thermique. L'épaisseur des films déduite de la concentration atomique d'oxygène (Annexe D page 158) est clairement inférieure à l'épaisseur des films mesurée par les autres techniques de caractérisation (réflectivité X, ellipsométrie UV-Visible et TEM). La raison est que le RBS, contrairement aux autres techniques, calcule une épaisseur basée sur la quantité de matière rencontrée par le faisceau d'ions incident alors que les autres techniques permettent de mesurer une épaisseur physique.

3.1.4. Porosité déduite par comparaison de l'analyse RBS et de la réflectivité X

Nous ne savons pas si les pores du film contiennent des éléments légers tels que le carbone ou l'hydrogène à température ambiante car l'analyse RBS ne permet pas de les détecter. Il faut réaliser un dosage par les deutons pour estimer la concentration de carbone dans le film et donc dans le volume poreux. Le traitement thermique à 300°C décompose, en théorie, toute trace d'organique : les pores contiennent du vide mais peuvent aussi contenir de l'eau d'hydratation ou de l'eau adsorbée. Cependant, si on considère en première approximation que les pores contiennent du vide, alors on peut estimer une proportion de pores telle que : Porosité = $1 - (e_{RBS} / e_{reflecto})$ avec e_{RBS} , épaisseur déduite de l'analyse RBS et $e_{reflecto}$, épaisseur mesurée par réflectométrie.

	Concentration (mol / L)	Epaisseur déduite de l'analyse RBS (Å)	Epaisseur réfecto (Å)	Porosité Φ (%)
RT	5.10^{-4} mol/L	18	40,2	55
	8.10^{-3} mol/L	202	470	57
300°C	5.10^{-4} mol/L	18,7	36	48
	10^{-3} mol/L	50,5	66	23
	6.10^{-3} mol/L	158,5	225	30
	8.10^{-3} mol/L	205	310	34

Tableau 2 : Calcul de la porosité des films Φ en fonction de la concentration en précurseur

La porosité déduite de cette analyse s'accorde bien avec l'analyse que nous avons faite au paragraphe 3.1.1. en ce qui concerne la porosité après traitement thermique de 30 min à 300°C pour des concentrations en précurseur supérieures à 3.10^{-3} mol / L : la porosité est de l'ordre de 30%.

3.1.5. Effet de la concentration en précurseur sur la rugosité étudiée en AFM

La morphologie de surface des couches a été étudiée grâce à un microscope à force atomique AFM Nanoscope (Digital Instruments) en mode contact. La rugosité moyenne d'un

film de SiO_2 , élaboré chimiquement sur un substrat de silicium Si(100), est de l'ordre de $\pm 5 \text{ \AA}$. Après 100 cycles de dépôt ZrO_2 , pour des concentrations en Zr(IV) n-propoxyde de $5 \cdot 10^{-4}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$, sur cette silice et traité thermiquement 30 min à 300°C , la rugosité augmente et passe à $\pm 10 \text{ \AA}$. Elle ne varie pas avec la concentration en Zr(IV)n-propoxyde comme nous le montrons sur les Figures 8 (a) et (b) (resp. $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$).

Cependant, on observe que la rugosité de surface n'est pas répartie de la même façon selon la concentration en précurseur. Ceci est confirmé par l'observation des images AFM qui montre en effet des amas localisés plus étendus aux faibles concentrations : amas de taille 50-100 nm pour $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$ et de 5-10 nm pour $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$.

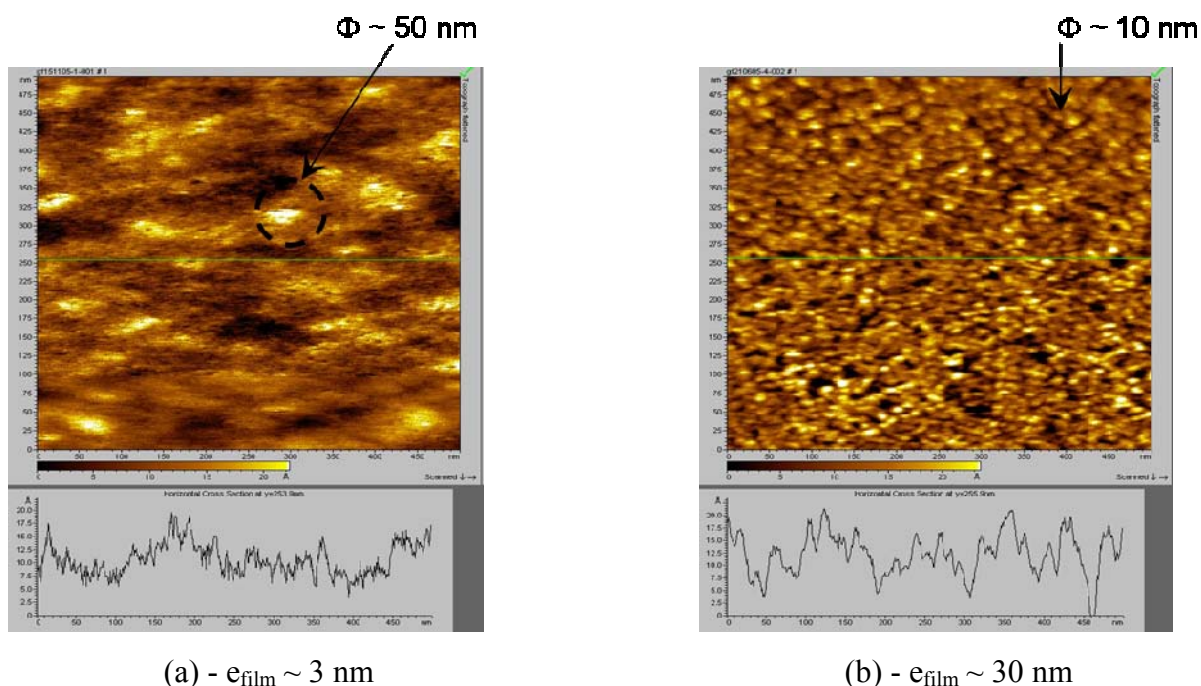


Figure 8 : Images AFM obtenues sur des surfaces de $0,5\mu\text{m} \times 0,5\mu\text{m}$. Substrat de silicium Si(100) recouvert par 100 cycles de dépôt ZrO_2 sur une silice SiO_2 élaborée chimiquement - 30 min à 300°C sous air. . La concentration du Zr(IV) n-propoxyde est (a) $[Zr] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$ et (b) $[Zr] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$. (collaboration avec F. Maroun – Laboratoire PMC (Ecole Polytechnique)-Groupe Electrochimie).

3.1.6. Conclusion

L'indice moyen d'une couche de ZrO_2 est de l'ordre de 1,7 à température ambiante. A titre de comparaison, la partie réelle n de l'indice de réfraction mesuré par D. L. Wood et al⁹

sur de la zircone cubique est de 2,16. Il est de 2,2 environ pour de la zircone tétragonale d'après R. H. French et al¹⁰.

La densité électronique, d'après la réflectométrie X, est comprise entre $2,2 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ à température ambiante bien que l'on constate une densité électronique plus élevée dans la région des concentrations les plus faibles ($3 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ vers $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L}$). La densité théorique de la zircone cubique est de 6,2 soit, $4,785 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$ en densité électronique. D'après le modèle théorique de Vanderbilt et al¹¹, la zircone amorphe a une densité inférieure comprise entre 4,34 et 5,96 soit en densité électronique entre $3,35$ et $4,64 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$. D'après ces études, on peut estimer qu'une zircone amorphe bien densifiée a une densité électronique moyenne de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ électrons / \AA^2 (Ritley et al³).

On observe donc un écart entre les valeurs d'indice et de densité électronique mesurées dans nos couches et celles de la zircone amorphe dense ou de la zircone cristallisée. Ces écarts peuvent être le résultat des phénomènes suivants : la porosité du film, la présence de groupements – OH n'ayant pas réagi à l'étape de condensation ou liés à une eau d'hydratation et la présence de groupements – OR non hydrolysés lors des multiples trempages dans l'eau milli-Q. Il est difficile de séparer les phénomènes liés à la porosité de ceux liés à la présence d'organique pour des films élaborés à température ambiante.

3.2. Effet du nombre de cycles de dépôt sur l'épaisseur, la densité, et l'indice de réfraction des films ZrO_2

3.2.1. Effet du nombre de cycles de dépôt étudié par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X

Nous présentons ci-dessous (Figures 9 a-d), les résultats obtenus par réflectivité X et par ellipsométrie UV-Visible pour une concentration en Zr(IV) n-propoxyde fixe de $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$ en fonction du nombre de cycles de dépôt ZrO_2 (alternance de Zr(IV) n-propoxyde et d'eau milli-Q (18,2 M Ω .cm)) à température ambiante puis après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. On constate qu'en fait la croissance des films ne se fait pas linéairement en fonction du nombre de cycles de dépôt. Ceci peut être lié à l'apparition progressive d'une rugosité mais aussi à un vieillissement de la solution de dépôt.

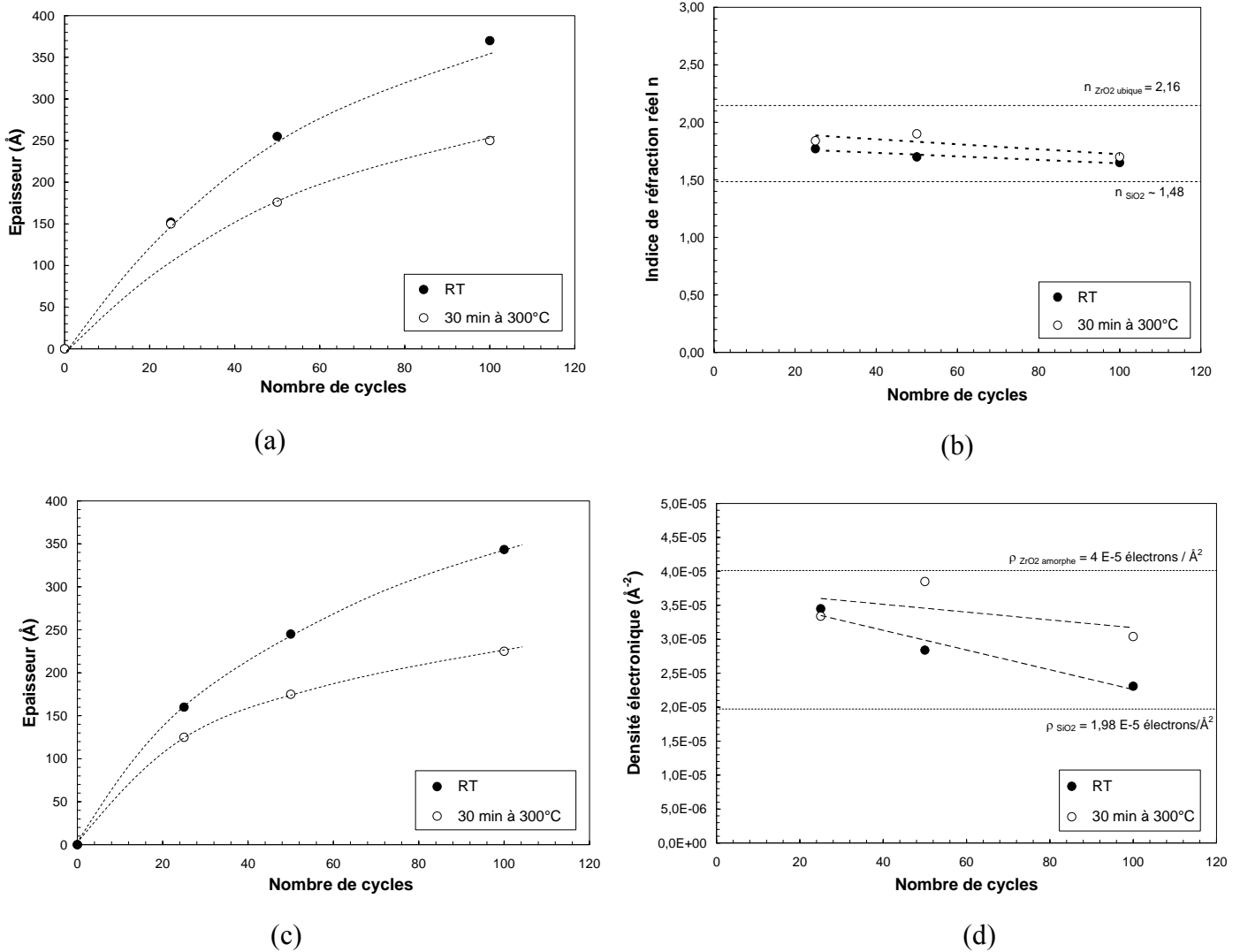


Figure 9 : Films ZrO_2 – (a) épaisseur et (b) partie réelle de l'indice de réfraction mesurée par ellipsométrie UV-Visible. (c) épaisseur et (d) densité électronique mesurées par réflectivité X en fonction du nombre de cycles de dépôt - Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L.

3.2.2. Effet du nombre de cycles de dépôt étudié par TEM

L'épaisseur et la morphologie des couches obtenues dans les conditions optimales (concentration en Zr(IV) n-propoxyde de 6.10^{-3} mol / L) ont pu être examinées grâce à la microscopie électronique en transmission (TEM) haute résolution sur des échantillons vus en coupe effectuée par K. Giannakopoulos du laboratoire Electron Microscopy Laboratory à l'université d'Athènes. Nous présentons le résultat de ces analyses pour 25, 50 et 100 cycles de dépôts après un traitement thermique de 30 minutes à 300°C sous air. Cette technique ne permet pas d'étudier des films non traités thermiquement. En effet, une des étapes de

préparation des échantillons consiste en un polissage ionique (« ion milling » - décrit en Annexe F – page 162) qui peut dépasser 200°C. On distingue sur chacune des trois images présentées ci-dessous (Figure 10), le substrat de silicium Si (100), une couche interfaciale de SiO_2 chimique de 3 -4 nm préparée avant dépôt (Annexe A – page 140) et une couche de ZrO_2 .

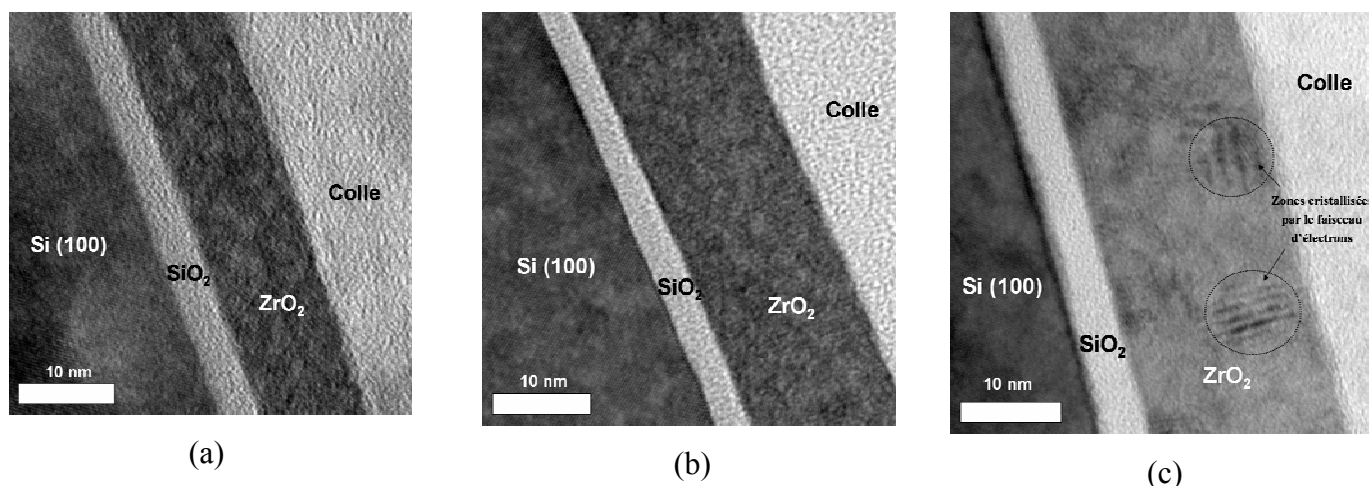


Figure 10 : Images TEM – 100 cycles de dépôt ZrO_2 – Zr (IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol/L – traitement 30 min à 300°C sous air. (a) 25 cycles, (b) 50 cycles, (c) 100 cycles. Philips CM20 (200 kV), K. Giannakopoulos, Electron Microscopy Laboratory, Athènes.

Les épaisseurs mesurées sur ces clichés sont présentées dans le Tableau 3 ci-dessous. Elles sont en excellent accord avec celles mesurées par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X.

	25 cycles	50 cycles	100 cycles
ZrO_2	92 – 122 Å	156 – 160 Å	195 – 204 Å
SiO_2	32 – 41 Å	28 – 40 Å	28 – 44 Å

Tableau 3 : Epaisseurs TEM - 25, 50 et 100 cycles de ZrO_2 – 30 min à 300°C sous air.

Les couches d'oxydes de zirconium présentent une très bonne homogénéité. On n'observe pas de porosité et les interfaces avec la couche d'oxyde de silicium natif sont nettes. On note également que dans l'ensemble les couches sont amorphes. Ceci explique qu'aucun diagramme de diffraction des RX caractéristique d'une phase cristallisée n'ait pu être obtenu en géométrie Bragg-Brentano. Pourtant, des zones cristallisées sont visibles sur

l'échantillon obtenu pour 100 cycles de dépôt ZrO_2 (Figure 10 (c)). Il est probable que ces zones se soient formées suite à un échauffement local par le faisceau d'électrons. Certains auteurs, Libera¹² par exemple, utilisent volontairement un faisceau d'électron de même énergie (200 keV) pour générer des structures cristallines dans des composés $Ge_{48}Te_{52}$.

3.2.3. Effet du nombre de cycles de dépôt étudié par l'analyse RBS

La composition chimique, ainsi que la concentration atomique des films déduite de la modélisation via le logiciel Rump des spectres RBS, sont présentées dans le Tableau 4 ci-dessous.

	Composition chimique	Conc. Film ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Conc. D'oxygène $C_{Oxygène}$ ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Epaisseur déduite de $C_{Oxygène}$ (Å)
25 cycles	$Zr_1Hf_{0,01}O_{2,02}$	42	28	58,2
50 cycles	$Zr_1Hf_{0,01}O_{2,07}$	79	53,1	110,3
100 cycles	$Zr_1Hf_{0,012}O_{2,05}$	114	76,3	158,5

Tableau 4: Résultats de la simulation par le logiciel Rump pour des films ZrO_2 – Zr(IV) n-propoxyde à $6 \cdot 10^{-3}$ mol / L – 30 min à 300°C sous air.

D'après la composition chimique du Tableau 4, le rapport O / Zr est supérieur à 2 pour les trois films étudiés. Ceci montre, comme nous l'avons fait remarquer pour l'étude en concentration, la présence d'une eau d'hydratation et/ou la présence de radicaux organiques non hydrolysés.

3.2.4. Bilan

Si nous traçons maintenant l'épaisseur mesurée par les trois techniques de caractérisation (ellipsométrie, réflectométrie et TEM) en fonction de la concentration atomique totale déduite de l'analyse RBS, on constate que la croissance se fait en deux temps : un régime non-linéaire entre 0 et 25 cycles de dépôt et un régime linéaire entre 25 et 100 cycles de dépôt. Les pentes des courbes de tendance en régime linéaire sont proches pour les trois techniques de caractérisation.

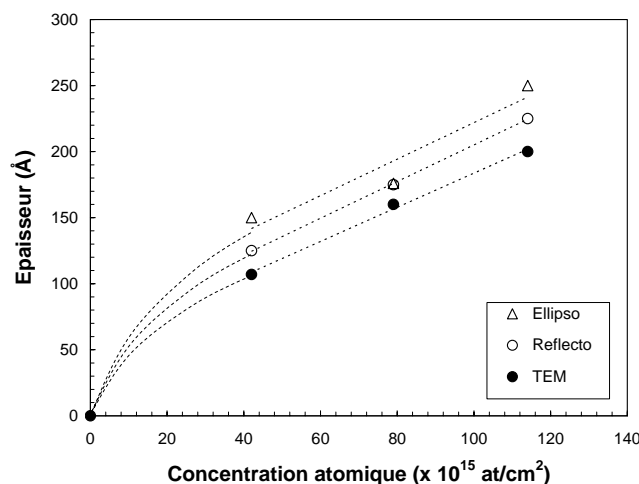


Figure 11 : Couche ZrO_2 traitée 30 min à $300^\circ C$ sous air – Zr(IV) n-propoxyde à 6×10^{-3} mol / L. Evolution de l'épaisseur mesurée (en Å) par ellipsométrie, réflectométrie et TEM en fonction de la concentration atomique totale (en at / cm 2) déduite du RBS.

3.3. Films ZrO_2 traités thermiquement entre 300 et $600^\circ C$ sous air

Un film de 100 cycles ZrO_2 est élaboré à température ambiante à partir de Zr(IV) n-propoxyde à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Le temps de trempage de l'échantillon est de 60 s. Nous effectuons des traitements thermiques successifs de 2h sous air d'abord à $300^\circ C$ puis à $400^\circ C$, $500^\circ C$ et $600^\circ C$. Les films que nous élaborons restent amorphes jusqu'à $600^\circ C$, température à partir de laquelle on commence à observer une phase cristalline. Il resterait à effectuer une étude similaire pour des concentrations plus fortes (d'après la figure 5 – page 47, on constate que l'effet de recuit est plus fort pour des concentrations à partir de $4 \cdot 10^{-3}$ M).

3.3.1. Réflectivité X

La Figure 12 ci-dessous montre l'effet de densification du film ZrO_2 dont l'épaisseur diminue quasiment de moitié. L'augmentation de la densité électronique du film avec la température de traitement thermique s'accompagne d'une diminution de sa rugosité. Dans le même temps, on fait croître de la silice à l'interface avec le substrat de silicium. En effet, l'épaisseur initiale de 3-4 nm à $25^\circ C$ passe à 6-7 nm à $600^\circ C$. La densité électronique atteinte

après le traitement thermique à 600°C est très proche de la densité électronique théorique de la zircone amorphe bien densifiée ($\sim 4.10^{-5}$ électrons / \AA^2).

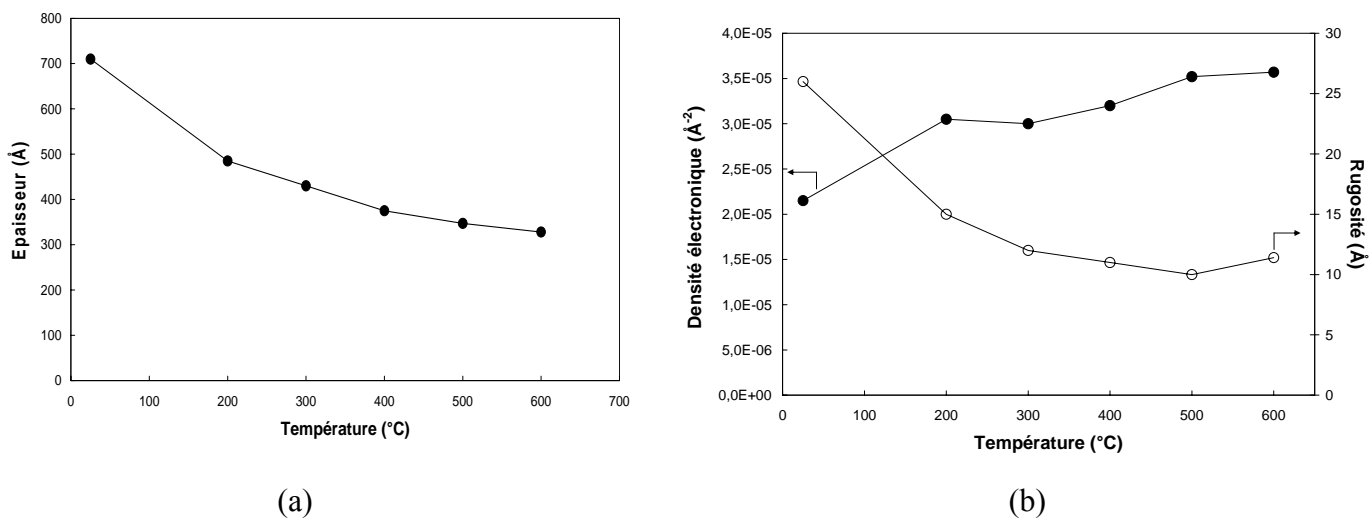


Figure 12 : Film ZrO_2 – 100 cycles ZrO_2 – Zr(IV) n-propoxide – 2.10^{-3} mol / L (a) épaisseur, (b) densité et rugosité en fonction de la température de traitement thermique. Temps de trempage de 60s.

3.3.2. Diffraction des rayons X sur les films traités à 600°C

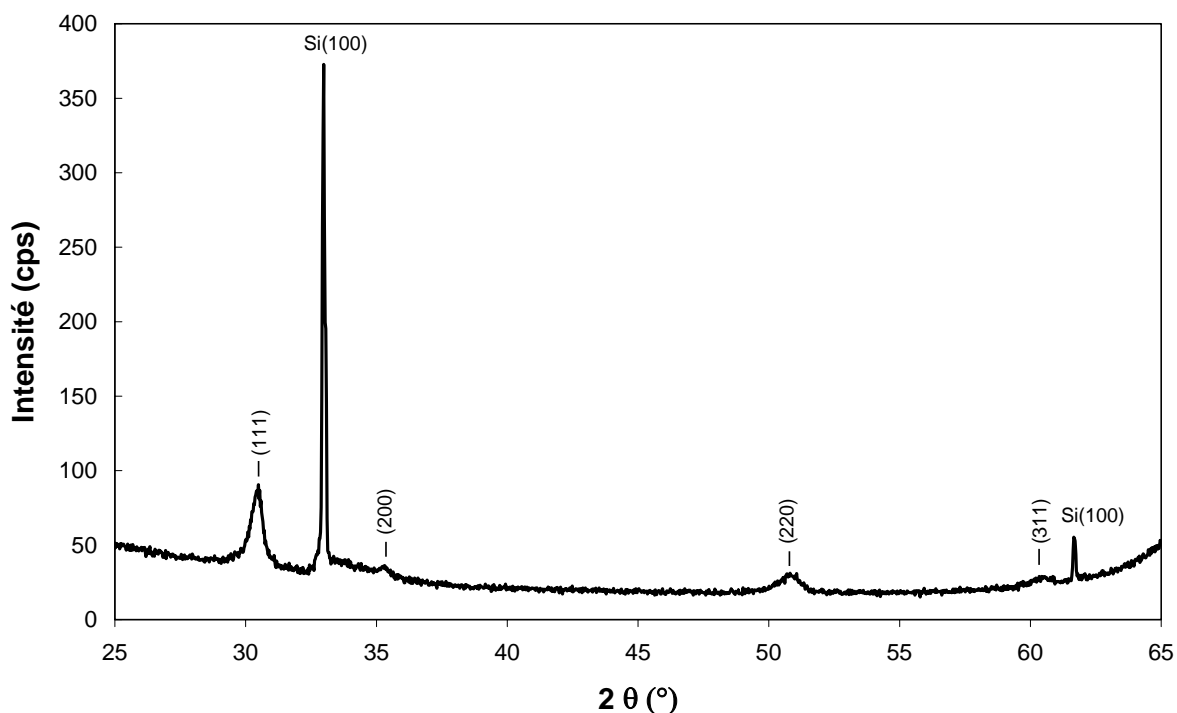


Figure 13 : 100 cycles ZrO_2 – Zr(IV) n-propoxide – 2.10^{-3} mol/L – Temps de dépôt = 60 s – Traité 2h à 600°C sous air. – Fichier JCPDS 27-0997.

La structure cristalline du film obtenu après un traitement thermique de 2h à 600°C sous air est proche de la zircone cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ dont le paramètre de maille vaut 5,09 Å et de densité théorique 6,2.

Nous pouvons estimer la taille moyenne des domaines cristallisés (ou grains) grâce à l'équation de Scherrer qui s'écrit :

$$D = 0,941 \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{avec}$$

D : taille moyenne des grains
λ : longueur d'onde des rayons X (raie $K\alpha 1$ du cuivre : 1,5406 Å)
β : largeur à mi-hauteur du pic observé
θ : angle de diffraction

La taille moyenne des grains est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics (111) et (220), pics les plus intenses et les mieux définis du diffractogramme. La taille de ces grains est comprise entre 11 et 18 nm. C'est ce que nous avons observé comme taille de grain cristallisé par le faisceau électronique en TEM sur un autre échantillon. D. Vanderbilt et al⁶ montrent la cristallisation d'un film de ZrO_2 cubique métastable vers 285°C qui évolue vers une phase tétragonale après un traitement thermique à 300°C.

Si l'on confronte maintenant nos résultats à d'autres méthodes physiques utilisant le principe de dépôt séquentiel tels que la technique ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition), on observe des différences au niveau de la structure cristalline avant et après traitement thermique. En effet, Perkins et al¹³ élaborent des films de ZrO_2 d'épaisseur 20-40 nm déposés à 300°C qui ont une structure tétragonale. D'autres auteurs obtiennent des phases monocliniques pour des films de 100 nm déposés à 500°C. Pour un film initialement amorphe, il semble que plus le film est fin au départ et plus la température nécessaire pour le cristalliser doit être élevée. Par exemple un film de 7 nm cristallise à 400°C alors qu'un film de 2,7 nm cristallise à 500°C¹⁴.

Lenormand et al¹⁵ ont déposé des films de ZrO_2 par voie sol-gel en utilisant le même alkoxyde de zirconium que le notre. Ils ont montré qu'un film initialement amorphe de 130 nm se déshydrate et perd les résidus organiques jusqu'à 500°C où il acquiert une épaisseur de 60 nm. Cette zircone cristallise à partir de 500°C puis évolue vers une phase tétragonale à 600°C.

3.3.3. Analyse RBS – Composition chimique

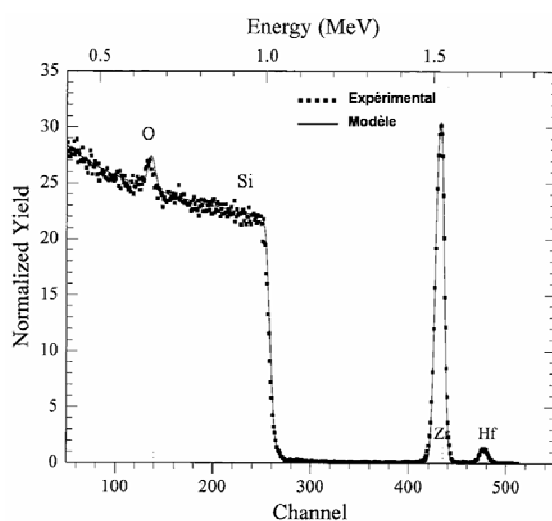


Figure 14 : Spectres RBS de 100 cycles ZrO_2 - Zr(IV) n-propoxyde à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L – temps de trempage = 1 min – 2h à $600^\circ C$ sous air.

Composition	Conc. Film ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Conc. Oxygène $C_{oxygène}$ ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Epaisseur déduite de $C_{oxygène}$ (Å)	Epaisseur réflecto (Å)
$Zr_{0,99}Hf_{0,01}O_2$	175	117	243	328
SiO_2	50	33	68,5	60

Tableau 5 : Composition chimique d'un film ZrO_2 -Zr(IV) n-propoxide – $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L – Temps de dépôt = 1min - 2h à $600^\circ C$ sous air.

On constate que le traitement thermique à $600^\circ C$ entraîne une augmentation de l'épaisseur de silice à l'interface ZrO_2/Si puisque la concentration surfacique de silice dans le modèle RBS augmente (Tableau 5). Par contre le rapport O / Zr dans le film est très proche de deux ce qui indique bien le départ quasi-complet des organiques qui étaient sous forme de radicaux non-hydrolysés : il reste une quantité non-négligeable de carbone dans le film d'après l'analyse NRA ($18 \cdot 10^{15}$ at/ cm^2). L'épaisseur estimée par réflectivité X est de l'ordre de 330 Å. Si nous comparons l'épaisseur estimée par RBS et mesurée par réflectivité X, nous calculons une porosité de l'ordre de 24 %.

3.4. Mesures électriques de films ZrO_2 élaborés par dépôt séquentiel

3.4.1. Caractéristiques C(V)

Les propriétés diélectriques des films ZrO_2 sont mesurées grâce à un impédancemètre HP4192A. Les échantillons sont des jonctions Métal – Isolant- Semiconducteur (ou MIS) : plot d'or de 650 μm de diamètre évaporé sur l'isolant (SiO_2+ZrO_2) en face avant. Un contact ohmique en face arrière est réalisé par un dépôt d'InGa. On applique un potentiel entre le plot d'or et le semi-conducteur et on enregistre une valeur de capacité de la jonction MIS à une fréquence de 1 kHz.

La jonction MIS est modélisée par un système de capacités en série. L'inverse de la capacité totale est la somme des inverses des capacités en série : capacités de la silice C_{SiO_2} , du dépôt ZrO_2 C_{ZrO_2} et du semiconducteur C_{SC} . Le substrat est du silicium Si(100) de type n. Lorsque l'on applique une tension négative, on est en régime d'inversion et la capacité la plus faible est celle du semiconducteur : $1/C_{SC}$ prédomine. Si on applique une tension positive, on est en régime d'accumulation et la capacité la plus faible est celle de l'isolant (SiO_2+ZrO_2) : $1/C_{isolant}$ prédomine. La capacité surfacique de ZrO_2 est donc extraite en régime d'accumulation de la relation suivante : $1/C_{tot} = 1/C_{SiO_2} + 1/C_{ZrO_2}$ où C_{SiO_2} est la capacité de la silice qui est de l'ordre de 16 fF / μm^2 mesurée pour une épaisseur de silice de 2-3 nm à température ambiante, avec $\epsilon_{SiO_2} = 3,8 - 3,9$ (Annexe A – page 140).

Nous élaborons un film de 50 cycles de dépôt ZrO_2 avec une concentration en Zr(IV) n-propoxyde de 6.10^{-3} mol / L. Ce film est ensuite traité thermiquement 30 min à 300°C sous air. Une centaine de plots d'or est évaporé à travers un masque (Annexe I page 170) sur la face avant et nous en testons 70. Cela nous permet d'avoir une analyse statistique de la capacité surfacique totale C_{tot} répartie sur une surface de 2 cm^2 . La capacité surfacique varie peu avec la fréquence du signal et avec l'amplitude du signal. Nous choisissons de travailler à une fréquence de 1kHz et une amplitude du signal de 100 mV.

La Figure 15 (a) montre un exemple de quatre courbes C(V): capacité surfacique totale du film en fonction de la tension de polarisation. La Figure 15 (b) présente la répartition statistique des capacités surfaciques totales sur 2 cm^2 . La capacité maximum en accumulation est prise à 3 V.

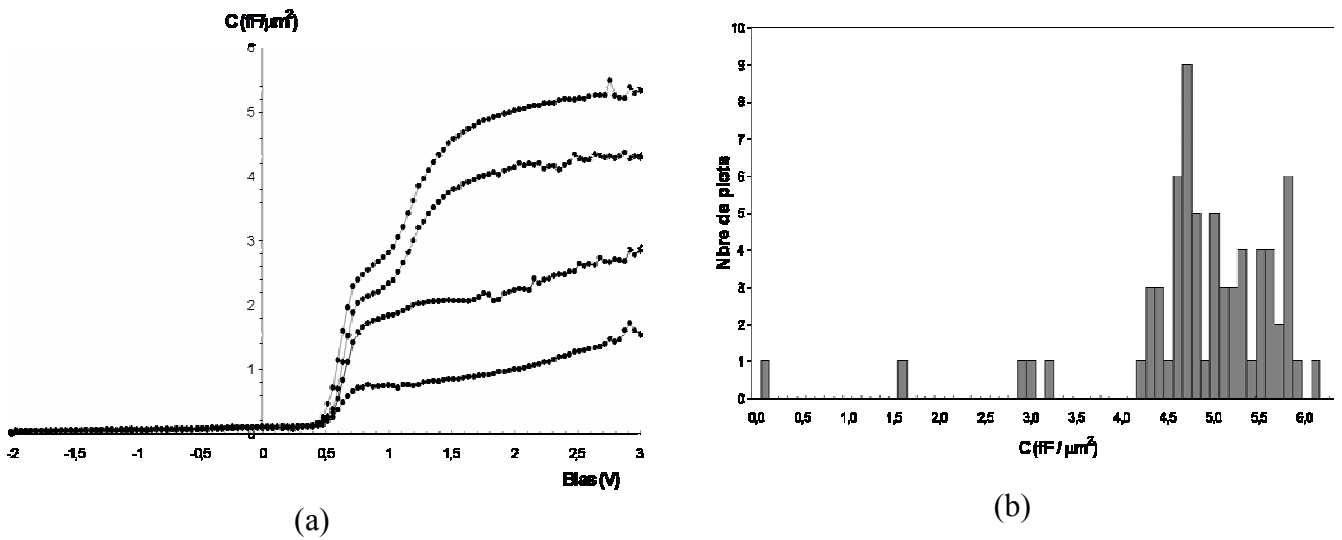


Figure 15 : Couche ZrO_2 – 50 cycles de dépôt – $Zr(IV)$ n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L – traitée 30 min à $300^\circ C$ sous air. (a) Capacité surfacique totale C_{tot} (en $fF / \mu m^2$) en fonction de la tension de polarisation (en V) – test de 4 plots d’or et (b) Analyse statistique de la capacité surfacique totale C_{tot} sur 70 plots d’or. Surface = $2cm^2$. $F= 1kHz$ et Amplitude = 100 mV.

La capacité surfacique totale mesurée est en moyenne de l’ordre de $5 fF / \mu m^2$. La valeur moyenne de C_{ZrO_2} déduite est alors d’environ $7 fF / \mu m^2$. On en déduit une constante diélectrique du film ZrO_2 d’environ 15, ce qui est dans la gamme des valeurs attendues pour une zircone amorphe de porosité 30% (Annexe J page 173) : la porosité est calculée grâce à un modèle parallèle en prenant 19 comme valeur de constante diélectrique pour une phase amorphe dense.

A titre de comparaison, une zircone cristallisée élaborée par des techniques physiques possède une constante diélectrique plus élevée comprise entre 20 et 25^{16,17}.

3.4.2. Caractéristiques I(V)

Nous présentons maintenant les résultats concernant les courants de fuite à travers le film ZrO_2 élaboré précédemment : 50 cycles de dépôt ZrO_2 pour une concentration en $Zr(IV)$ n-propoxyde de $6 \cdot 10^{-3}$ mol / L que l’on traite 30 min à $300^\circ C$ sous air. Nous utilisons la même jonction MIS que dans les mesures $C(V)$ précédentes et le même substrat de silicium (Si (001) de type n) en veillant à ne pas tester les mêmes plots d’or : en effet, il faut éviter de

tester deux fois la même jonction pour un problème de vieillissement du film suite à des polarisations répétées. L'appareil permettant de faire la mesure est un potentiostat/galvanostat VMP2 (Biologic).

Le principe de la mesure consiste à appliquer une rampe de tension aux bornes de la jonction et à enregistrer le courant traversant cette jonction en fonction de la tension appliquée. Nous nous sommes amplement inspiré de la méthodologie décrite dans le travail réalisé par Céline Bondoux et Philippe Prené du CEA/Le Ripault (Tours)^{18,19,20} qui l'ont appliquée à des films MgO déposés par voie sol-gel. Avant toute expérience, la jonction est d'abord polarisée à la tension d'accumulation de la MIS afin de limiter l'effet de la polarisation sur la mesure du courant de fuite. La tension appliquée pour polariser la jonction MIS ne doit pas être trop importante afin de ne pas entraîner le claquage du diélectrique. On applique donc une tension de l'ordre de 5 V ($E \sim 2,6$ MV / cm pour un film de 19,5 nm) entre une et deux minutes pour polariser la jonction puis on balaye en tension entre 0 et 5V (un cycle complet de 0 à 5 V puis de 5V à 0) par pas de 0,032 V/s. Nous réalisons la même procédure de 0 à -5 V.

Les caractéristiques obtenues sur les couches de silice chimique seule de 3,5 nm d'épaisseur et de silice recouverte par un film de 16 nm d'épaisseur en ZrO_2 (épaisseur totale de 19,5 nm) sont montrées pour quatre plots d'or différents. Nous mesurons une densité de courant de 7 A/cm^2 pour une tension de 2 V. Le courant de fuite que l'on obtient pour de la silice thermique est nettement plus faible : Buchanan et al²¹ mesurent un courant de fuite de $10^{-7} - 10^{-6} \text{ A / cm}^2$ pour une tension de 2 V et pour une épaisseur de silice de 3,5 nm. Cet écart important est dû au fait que la silice thermique est plus dense que la silice chimique que nous utilisons et qu'elle contient moins de défauts. On observe que le dépôt de zircone permet d'abaisser le courant de fuite de 2 à 3 ordres de grandeurs (Figure 16 ci-dessous).

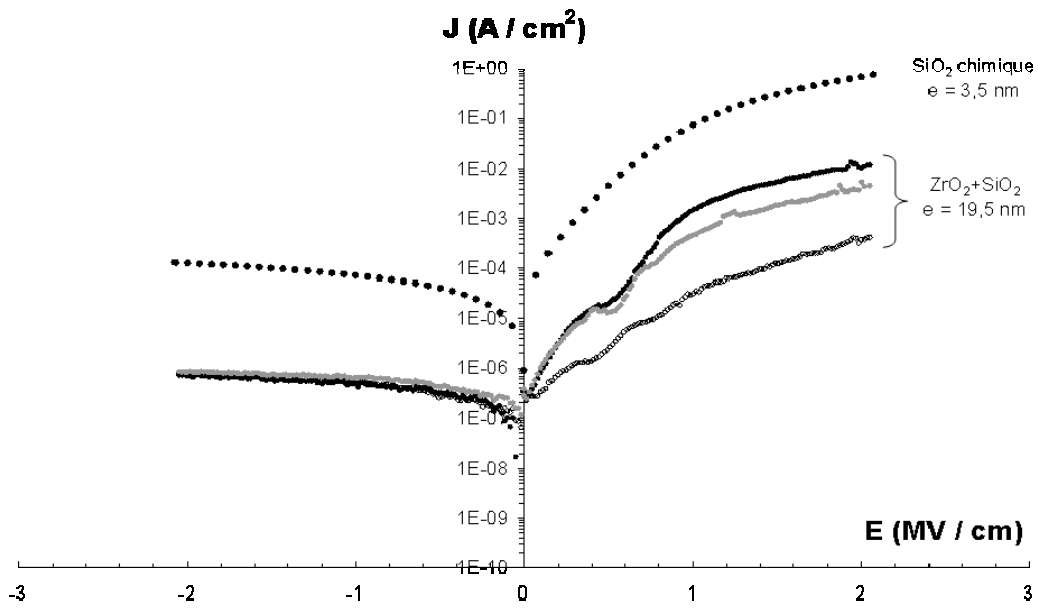


Figure 16 : Couche ZrO_2 – 50 cycles de dépôt – Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L – 30 min. à $300^\circ C$ sous air. Densité de courant J (en A/cm²) en fonction du champ E (MV / cm) pour de la silice chimique (e=3,5 nm) et un empilement zircone+silice chimique (e = 19,5 nm).

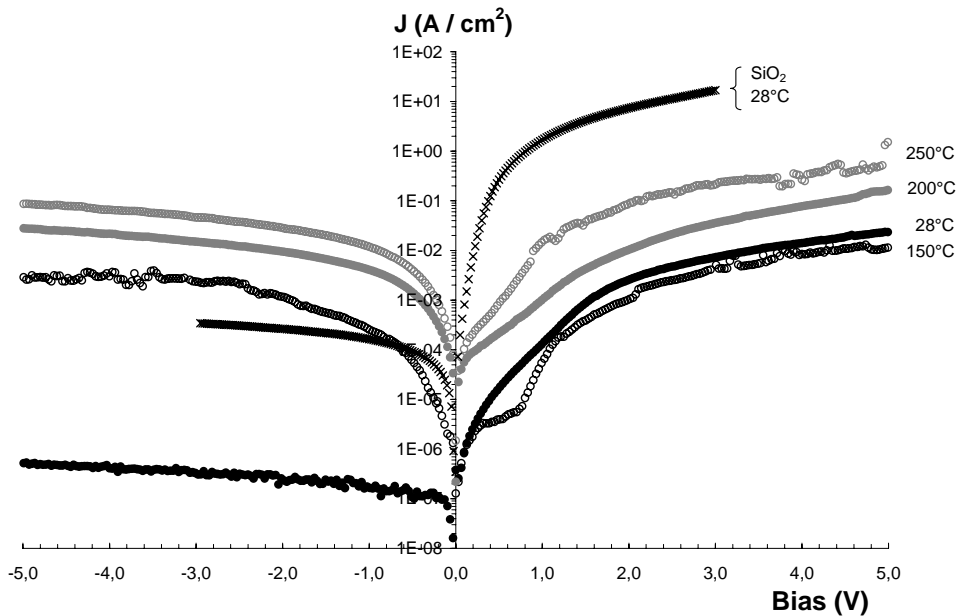


Figure 17 : Couche ZrO_2 – 50 cycles de dépôt – Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L – 30 min. à $300^\circ C$ sous air. Densité de courant J (en A/cm²) en fonction de la tension de polarisation pour un empilement SiO_2+ZrO_2 (e = 19,5 nm). Mesures réalisées à $28^\circ C$, $150^\circ C$, $200^\circ C$ et $250^\circ C$ sous air.

La Figure 17 ci-dessus représente les courants de fuite en fonction de la tension appliquée, suivant des températures de 28, 150, 200 et 250°C sous air.

On remarque sur cette figure une forte augmentation des courants de fuite avec la température aussi bien en polarisation négative qu'en polarisation positive. De 28 à 150°C, la densité de courant de fuite diminue en raison probablement d'un effet de déshydratation du film. Entre 150°C et 250°C, l'activation du courant de fuite en température indique l'existence d'un mécanisme de conduction par pièges. En effet, la valeur des courants de fuite dépend de la hauteur de barrière de l'or par rapport au ZrO_2 mais aussi de la densité de pièges dans le diélectrique et ses interfaces avec les électrodes. Deux mécanismes de conduction peuvent être présents : l'émission Schottky (mécanisme de conduction contrôlée par l'interface) et le mécanisme Poole-Frenkel (mécanisme de conduction contrôlée par le volume). Traçons les caractéristiques $\ln(J) = f(E^{1/2})$ et $\ln(J/E) = f(E^{1/2})$ afin de voir dans quels domaines de champ électrique E ces mécanismes se manifestent (Figures 18 (a) et (b)).

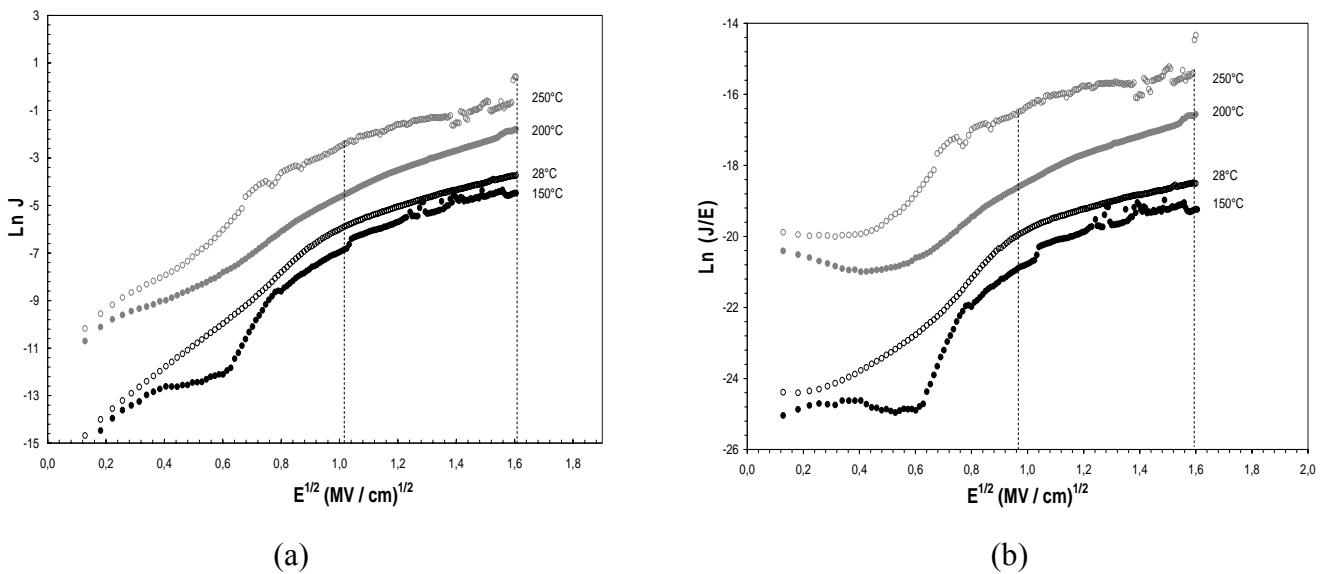


Figure 18 : Tracé des caractéristiques (a) $\ln(J) = f(E^{1/2})$ et (b) $\ln(J/E) = f(E^{1/2})$ à partir des courbes tracées à la Figure 17.

En comparant les deux tracés, on s'aperçoit que le mécanisme prédominant dans le domaine des faibles champs électriques ($E < 1 \text{ MV/cm}$) à température ambiante ($T = 28^\circ\text{C}$) est le mécanisme Schottky. On remarque que les deux caractéristiques sont quasi-linéaires dans un domaine de champ électrique compris entre 1 et 2,6 MV/cm . On ne peut donc pas distinguer les deux mécanismes. Pour cela il faudrait tester des électrodes de nature différente et regarder si le courant de fuite mesuré change en fonction de la barrière de potentiel

appliquée : par exemple une électrode de platine ($\phi = 5,65$ eV) et une électrode d'or ($\phi = 5,1$ eV). Si le courant de fuite change en fonction de l'électrode à température ambiante, cela signifie que le mécanisme de conduction à l'interface prédomine par rapport aux mécanismes de volume. Dans le cas où le courant de fuite reste inchangé selon la nature de l'électrode, alors les mécanismes de volume prédominent.

Le champ de claquage a été déterminé sur une statistique de 26 plots d'or à température ambiante : la valeur de cette tension dépend fortement de la rampe de tension appliquée. Dans notre expérience, nous appliquons la même rampe de tension que dans les mesures $I(V)$, soit $0,032$ V/s de 0 à 5 V. Le résultat est présenté sur la Figure 19 ci-dessous. Le champ de claquage est en moyenne de $4,5$ MV/cm ce qui reste faible par rapport au champ de claquage de la silice thermique (de l'ordre de 10 MV / cm).

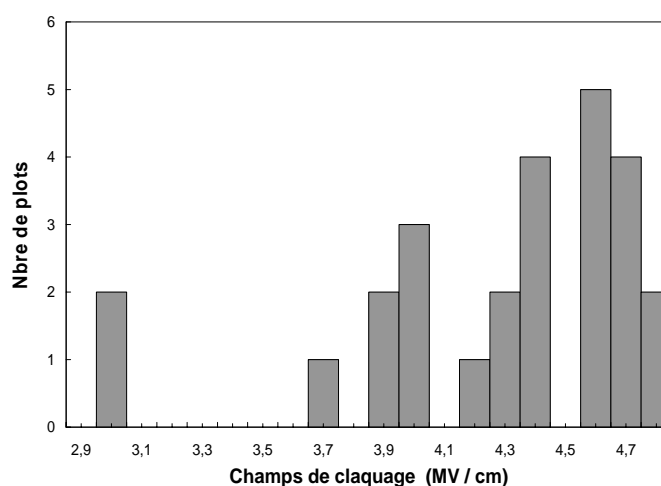


Figure 19: Couche ZrO_2 – 50 cycles de dépôt – Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol/L – 30 min à 300°C sous air. Statistique du champ de claquage mesurée sur 26 plots d'or à 28°C .

3.5. Conclusion

Les couches obtenues par dépôt séquentiel sont très homogènes mais poreuses car elles contiennent probablement une certaine quantité d'organiques résiduels accumulés au cours des étapes de dépôt. Le traitement thermique 30 min à 300°C sous air permet de résorber partiellement la porosité du film. Il existe cependant une fraction poreuse de 30-

40%, après traitement thermique, remplie probablement de matière organique et/ou d'eau. La même fraction poreuse est déduite de la constante diélectrique du film.

4. Films ZrO_2 déposés sur TiN à température ambiante

Nous souhaitons montrer la faisabilité d'un dépôt séquentiel de zircone sur une couche métallique en vue de réaliser des jonctions MIM (métal-isolant-métal). Le substrat fourni par ST Microelectronics comporte un film TiN de 50 nm déposé par CVD sur de la silice amorphe elle-même élaborée sur un substrat de silicium (orientation (001), type p, impuretés Bore de concentration 10^{15} at/cm³). Nous ne contrôlons pas le procédé d'élaboration du TiN et de préparation de ces échantillons.

L'image TEM de la Figure 20 ci-dessous montre le résultat de 50 cycles de dépôt ZrO_2 obtenus avec du propoxyde de zirconium (Zr(IV) n-propoxyde dilué dans le 1-propanol de concentration 6.10^{-3} mol / L) et d'hydrolyse par de l'eau milli-Q (18,2 M Ω .cm). Le film ainsi obtenu a été traité thermiquement 30 min à 300°C sous air.

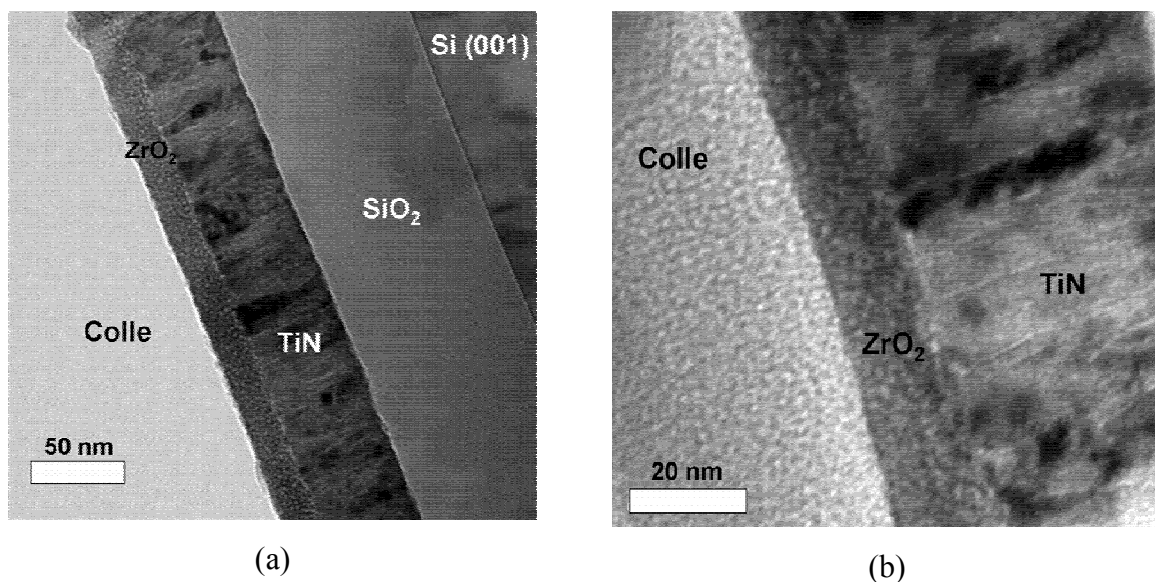


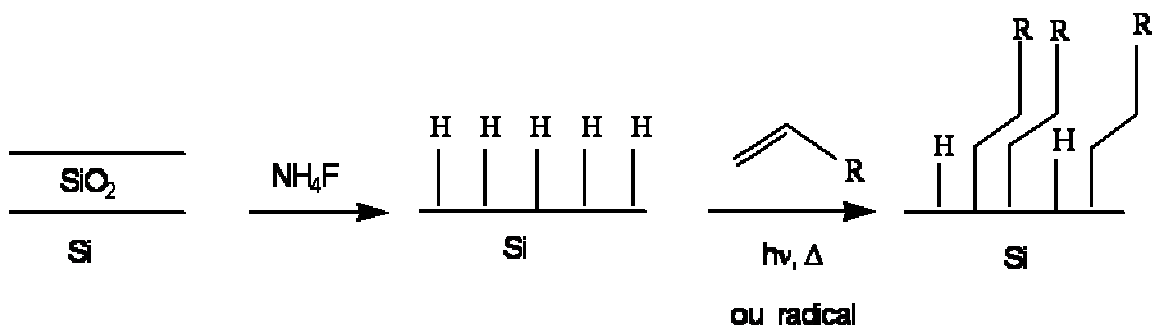
Figure 20 : Analyse TEM – (a) et (b), deux images vues en coupe d'un film de 50 cycles de dépôt ZrO_2 déposé sur un empilement TiN/SiO₂/Si(001) et traité thermiquement 30 min à 300°C sous air– Zr(IV) n-propoxyde à $6 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Philips CM20 (200 kV), K. Giannakopoulos, Electron Microscopy Laboratory, Athènes.

La couche TiN est polycristalline et de structure colonnaire : les grains font 52-59 nm de hauteur, d'après l'analyse des clichés TEM vue en coupe (Figure 20), et de 20 nm de diamètre par une analyse complémentaire en vue de dessus.

La zircone déposée est amorphe et assez granulaire. Son épaisseur est comprise entre 15 et 18 nm. Les interfaces sont nettes. Il est donc possible de réaliser un dépôt séquentiel de ZrO_2 sur une surface métallique TiN. Cette couche est probablement terminée par une couche d'oxyde TiO_2 dont les groupements Ti-OH de surface permettent l'accrochage des alkoxydes $Zr(OR)_4$.

5. Films ZrO_2 déposés sur une monocouche organique à température ambiante

Nous présentons une étude réalisée en collaboration avec le groupe d'électrochimie du laboratoire PMC à l'Ecole Polytechnique (A. Faucheu, D. Aureau, J.-N. Chazalviel et F. Ozanam) qui a consisté à déposer de la zircone amorphe sur une surface de silicium (111) (FZ, double faces polies, type n) préalablement fonctionnalisée par une monocouche organique terminée par des fonctions acides – (COOH). Le mode de préparation de cette monocouche organique a été décrit en Annexe A page 140 : greffage par voie photochimique d'un acide undécylénique $CH_2=CH-(CH_2)_8-COOH$. Les principales étapes de préparation sont : un nettoyage de la surface au piranha (20 min à $80^\circ C$), un retrait de l'oxyde natif par un trempage dans du NH_4F et enfin le dépôt d'une monocouche organique par voie photochimique. Ces étapes sont résumées sur le schéma ci-dessous :



Nous cherchons d'abord à vérifier que l'alkoxyde de zirconium réagit bien avec la monocouche organique lors des deux premiers cycles de dépôt. Puis, nous essayons de montrer qu'il est possible de déposer un film de zircone de la même manière que sur la silice chimique.

5.1. Réaction des premiers cycles de dépôt ZrO_2 sur une monocouche organique

Nous présentons d'abord ci-dessous le suivi des étapes de préparation de surface par la spectroscopie infrarouge (Annexe H page 167) en géométrie ATR : spectres obtenus pour une surface de silicium recouverte de groupements Si-H (juste après le retrait de l'oxyde natif) et pour une surface de silicium recouverte d'une monocouche organique terminée par des groupements acide -COOH (après greffage de l'acide undécylénique).

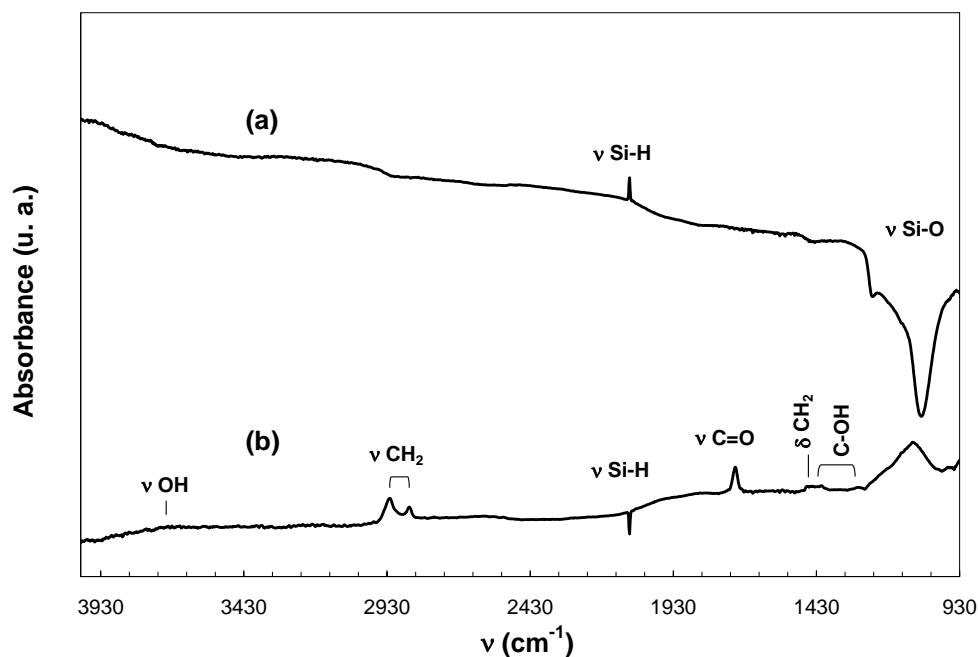


Figure 21: Spectres infrarouge en géométrie ATR et en mode de polarisation p. (a) Surface Si-H obtenue après retrait de l'oxyde natif par NH_4F . La référence est la surface oxydée (nettoyée au piranha). (b) Surface acide $\equiv Si-(CH_2)_{10}-COOH$ obtenue après greffage de l'acide undécylénique. La référence est la surface Si-H.

Le spectre infrarouge de la surface traitée au NH_4F est présenté sur la Figure 21 (a). On observe un pic négatif vers 1072 cm^{-1} correspondant à la disparition de la silice native

(vibration d'élongation ν Si-O) et l'apparition de groupements Si-H vers 2083 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation ν Si-H. La Figure 21 (b) correspond au spectre infrarouge obtenu après greffage de l'acide undécylénique par voie photochimique. Sur ce spectre, les pics à 2854 et 2923 cm^{-1} sont associés respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements $-(CH_2)$ des chaînes carbonées de l'acide greffé. Une vibration δCH_2 de déformation dans le plan vers 1468 cm^{-1} confirme la présence de cette chaîne carbonée. On note la présence d'un pic large centré à 3720 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation $-(OH)$. Un pic négatif vers 2083 cm^{-1} montre la disparition des groupements Si-H et un pic positif vers 1716 cm^{-1} montre une vibration d'élongation $C=O$, signature de la présence d'acide à la surface. Deux vibrations de déformation à 1431 cm^{-1} et à 1298 cm^{-1} correspondent aux groupements C-OH. On note enfin la présence de la vibration ν SiO d'élongation relative à la présence de groupements Si-O-C ou Si-O-Si vers 1100 cm^{-1} .

Le premier cycle de dépôt ZrO_2 sur la surface préalablement fonctionnalisée consiste en un trempage dans le Zr(IV) n-propoxyde, suivi d'un trempage dans l'éthanol pour désorber les monocouches excédentaires et enfin d'un trempage dans l'eau milli-Q. Un séchage est effectué sous azote dans l'enceinte de dépôt. La surface résultante est caractérisée par spectroscopie infrarouge sur la Figure 22 (a). La référence de ce spectre est la surface recouverte d'une monocouche organique fonctionnalisée. Un nouveau cycle de dépôt ZrO_2 est effectué suivant la même procédure, en terminant par un trempage dans de l'eau milli-Q. La surface résultante est caractérisée par spectroscopie infrarouge sur la Figure 22 (b). La référence de ce spectre est la surface recouverte d'une monocouche organique et d'un cycle de dépôt ZrO_2 .

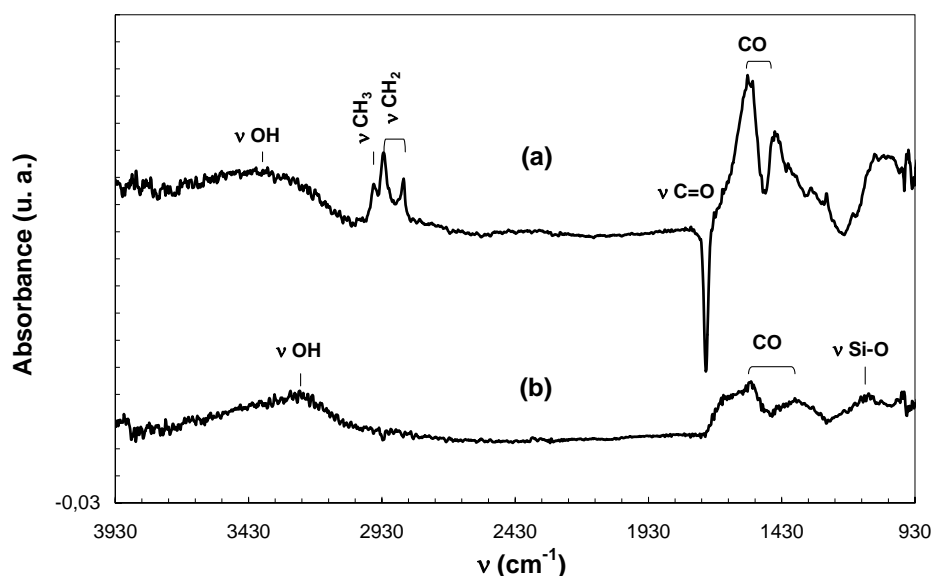
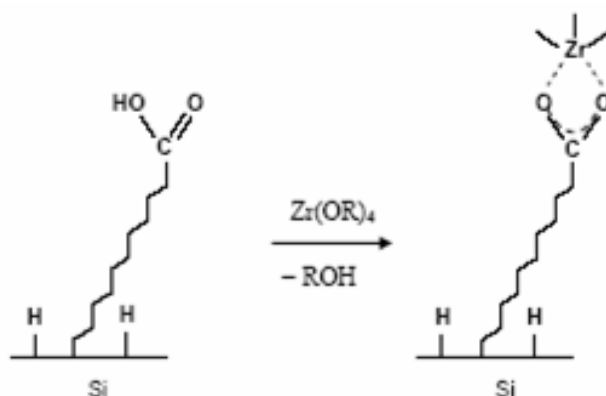


Figure 22: Spectres infrarouge en géométrie ATR (a) d'une surface fonctionnalisée recouverte d'un premier cycle de dépôt ZrO_2 . La référence est une surface acide fraîchement préparée. (b) d'une surface recouverte d'une monocouche organique et du premier cycle ZrO_2 . La référence est la surface recouverte du premier cycle de dépôt ZrO_2 .

L'analyse de la Figure 22 (a) montre la disparition d'un pic à 1710 cm^{-1} , correspondant au groupement CO d'un acide carboxylique, et l'apparition de deux pics à 1465 cm^{-1} et 1560 cm^{-1} , attribués à des groupements CO d'un carboxylate. Cela signifie que la première couche d'alkoxyde s'est bien accrochée aux groupements acides en formant une liaison $-\text{COOZr}$. L'ion carboxylate peut potentiellement coordiner le zirconium dans un des modes suivants : unidentate, bidentate ou bridging. Le rinçage à l'eau à la fin du premier cycle ZrO_2 doit normalement supprimer toute trace d'éthanol à la surface. D'après Robinson et al.²² la vibration à 1560 cm^{-1} s'apparente à un ion acétate CH_3COO^- et peut être due à la présence d'éthanol résiduel à la surface. Cependant la présence d'une vibration à 1465 cm^{-1} témoigne de l'existence d'un accrochage bidentate (vibration symétrique vs (COO^-) d'après Robinson). Il est donc probable que la vibration à 1560 cm^{-1} soit une superposition de la vibration de l'ion acétate et d'une vibration antisymétrique va (COO^-) . L'écart entre ces deux vibrations est de 105, valeur de l'ordre de grandeur des structures bidentates étudiées par Robinson. On note la présence d'une bande νOH centrée à 3400 cm^{-1} , des vibrations νCH_2 à 2927 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} et d'une vibration νCH_3 à 2964 cm^{-1} . L'augmentation de l'intensité

de ces bandes par rapport au spectre de la monocouche organique seule (Figure 22 (b)) est due probablement aux radicaux apportés par les alkoxydes greffés.

La réaction bidentate entre le groupement $-(COOH)$ de la monocouche organique et le premier dépôt peut être décrite de la manière suivante :



La Figure 22 (b) ci-dessus, présente le spectre infrarouge du deuxième dépôt ZrO_2 . On remarque à nouveau la présence d'une bande νOH vers 3257 cm^{-1} et celle de deux vibrations CO à 1554 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} . On note aussi une bande νSiO vers 1120 cm^{-1} bien faible témoignant d'une oxydation supplémentaire de la surface. Les vibrations CO identifiées sur le spectre sont peut-être un artefact de mesure : intuitivement on s'attendrait à ne pas les observer puisqu'en théorie le premier dépôt réagit avec tous les sites de surface disponibles. Il est donc probable qu'un certain nombre de sites de surface n'ait pas réagi lors du premier dépôt.

5.2. Caractérisation d'un film de zircone déposé sur une monocouche organique

Nous venons de montrer par infrarouge en géométrie ATR qu'une réaction se produit lors des premiers cycles de dépôt sur une monocouche organique. Nous élaborons ensuite, sur un autre échantillon, 50 cycles de dépôt ZrO_2 ($Zr(IV)$ n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L). L'empilement $ZrO_2 / SAM / Si(111)$ est caractérisé par réflectivité X et analyse TEM haute résolution couplée à une analyse EELS.

5.2.1. Réflectivité X

Nous présentons ci-dessous la courbe de réflectivité X ainsi que son fit obtenu par le modèle de Parratt (logiciel Parratt32 – Annexe B page 143).

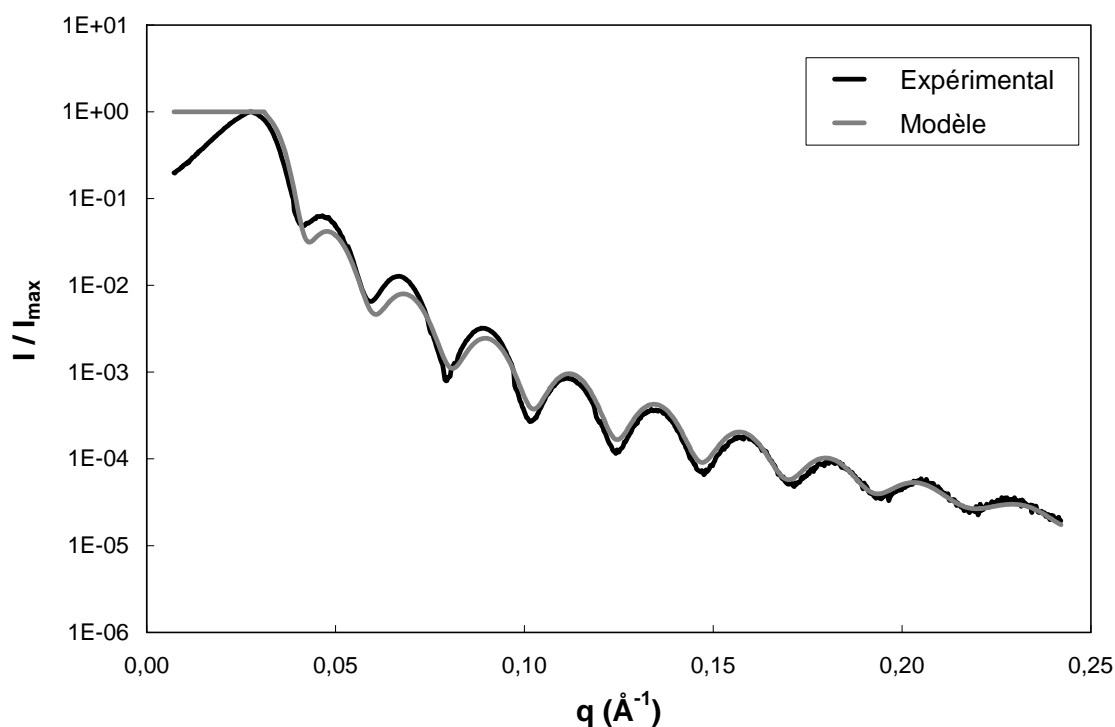


Figure 23 : 50 cycles ZrO_2 – Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L – Réflectivité X – courbes expérimentale et théorique (fit réalisé avec le logiciel Parratt32).

Les résultats d'épaisseur, de densité électronique et de rugosité des films sont regroupés dans le Tableau ci-dessous :

	Epaisseur (Å)	Densité électronique (Å⁻²)	Rugosité (Å)
ZrO_2	263	$2,5.10^{-5}$	2
Couche intermédiaire	29	$1,75.10^{-5}$	4

Tableau 6: Résultat du fit Parrat - couche de ZrO_2 déposée sur une monocouche organique.

L'épaisseur et la densité électronique de zircone sont proches de celles que nous avons trouvées pour le dépôt séquentiel sur des surfaces de silice à température ambiante. L'épaisseur de la couche intermédiaire est importante par rapport à l'épaisseur théorique de 1 nm pour une couche SAM (l'acide undécylénique greffé comporte une chaîne de 11 carbones et la distance entre deux carbones est d'environ 1 Å). Sa densité électronique est inférieure à une couche de silice chimique ($1,98 \cdot 10^{-5}$ électrons / Å²).

5.2.2. Analyses TEM et EELS

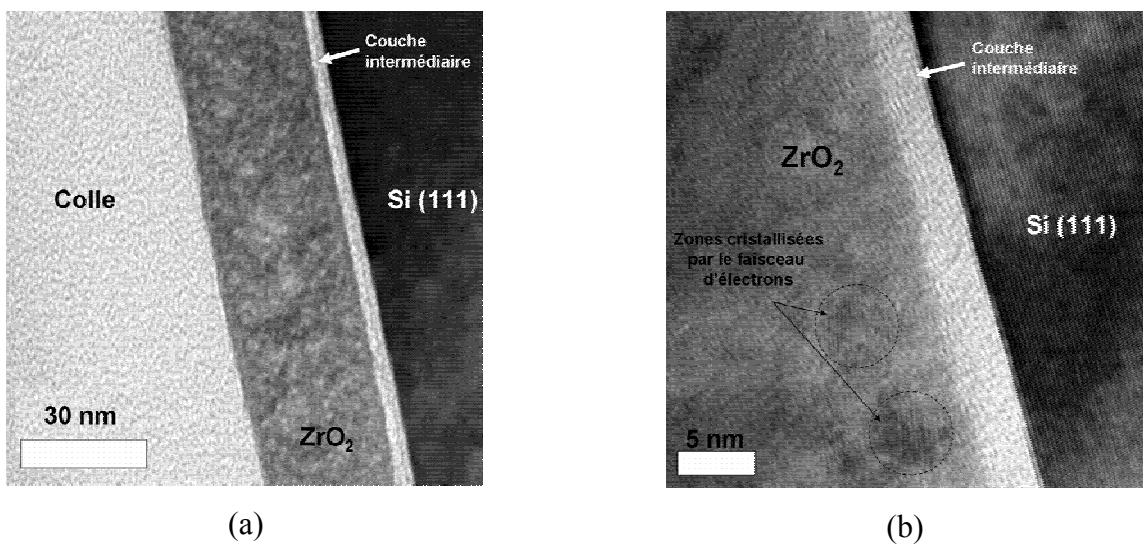


Figure 24 : Analyse TEM – Vue en coupe - Couche de ZrO_2 déposée à température ambiante sur une couche organique préalablement greffée (acide undécylénique). 50 cycles de dépôt ZrO_2 – $Zr(IV)$ n-propoxyde $6 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Philips CM20 (200 kV), K. Giannakopoulos, Electron Microscopy Laboratory, Athènes.

La Figure 24 ci-dessus présente les images, vues en coupe, obtenues par l'analyse TEM et suivant deux grossissements différents. On distingue sur ces clichés la colle ayant servi à la préparation des échantillons TEM, une couche de zircone amorphe d'environ 32 nm d'épaisseur, une couche intermédiaire de 4 nm environ, amorphe, entre le ZrO_2 et le silicium et le substrat de silicium Si (111). Le film ZrO_2 est homogène et les interfaces sont nettes. En théorie, nous nous attendions à observer une couche intermédiaire organique d'environ 1 nm. La couche intermédiaire est en fait quatre fois plus épaisse. Cet écart peut être dû à plusieurs phénomènes : une dégradation du film qui se produit lors des étapes de polissages de

l'échantillon TEM, une oxydation du silicium lors des étapes de trempage (formation d'une fine couche de silice entre la couche organique et le silicium), ou le dépôt de plus d'une monocouche organique. Cette dernière hypothèse est cependant peu probable puisque le procédé de dépôt est bien maîtrisé et que la décomposition de la couche n'intervient qu'après traitement thermique²³.

L'hypothèse du dépôt de plus d'une monocouche organique semble cependant l'hypothèse la plus vraisemblable. En effet, nous avons mis en évidence la présence de carbone dans la couche intermédiaire sur toute son épaisseur, grâce à la spectroscopie EELS. Cette technique permet de mesurer la répartition du carbone dans les couches : on choisit une énergie incidente des électrons proche du seuil d'absorption du carbone (vers 284 eV) et on enregistre l'intensité en transmission. Le résultat est une image (Figure 25 ci-dessous) où les zones claires contiennent du carbone et les zones sombres les autres atomes.

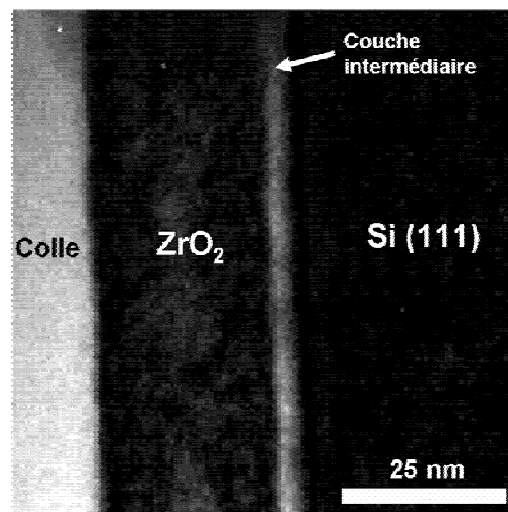


Figure 25 : Couche de ZrO_2 déposée sur une monocouche organique intermédiaire. Spectroscopie EELS en transmission sur un échantillon vue en coupe – le carbone correspond aux zones blanches. Philips CM20 (200 kV), K. Giannakopoulos, Electron Microscopy Laboratory, Athènes.

Le carbone n'est pas structuré dans la couche et on confirme donc le caractère amorphe de la couche intermédiaire.

6. Conclusion

Nous avons démontré au cours de ce chapitre la possibilité d'élaborer des couches minces de zircone par dépôt séquentiel en voie humide sur trois types de surface différentes : une surface de silice chimique, une surface métallique TiN et une surface recouverte d'un greffage organique. Les films sont, dans ces trois cas, homogènes et denses à température ambiante. On observe, d'après l'analyse TEM, qu'ils forment par ailleurs des interfaces nettes avec le TiN, la silice ou le film organique. La porosité résiduelle après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air est de l'ordre de 20-30%. L'analyse RBS ainsi que des mesures ponctuelles d'infrarouge en transmission ont révélé la présence d'une eau d'hydratation à température ambiante. L'analyse NRA a révélé la présence de carbone dans le film probablement liée à la présence de radicaux non-hydrolysés qui s'accumulent au fur et à mesure des cycles de dépôt. Des mesures électriques (courants de fuite, constante diélectrique et champ de claquage) ont été effectuées et montrent que les films de zircone élaborés par voie humide ont des propriétés acceptables en regard de l'application au diélectrique de grille : constante diélectrique de 15, courant de fuite de l'ordre de $10^{-4} - 10^{-5}$ A / cm^2 sous une tension de 1 V.

¹ M. Agarwal, M. R. De Guire, A. H. Heuer. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 12, 2967-2981, (1997).

² A. D. Polli et al. *Thin Solid Films*. 379, 122-127, (2000).

³ K. A. Ritley, K-P. Just, F. Schreiber, and H. Dosch. *J. Mater. Res.* 15, 12, 2706-2713, (2000).

⁴ Y. Aoki, T. Kunitake, A. Nakao. *Chemistry of Materials*, 17, 450-458, (2005).

⁵ Y. Aoki, T. Kunitake. *Advanced Materials*, 16, 118-123, (2004).

⁶ W. Stumm. "Chemistry of the Solid Water Interface". John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).

- ⁷ H. F. Okorn-Schmidt. IBM J. Res. Develop.. 43, 3, (1999).
- ⁸ G. Erhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui. Thin Solid Films, 496, 227-233, (2005).
- ⁹ D. L. Wood, K. Nassau. Appl. Opt. 12, 2978, (1982).
- ¹⁰ R. H. French et al. Physical Review B. 49, 8, (1994).
- ¹¹ D. Vanderbilt, X. Zhao, D.Ceresoli. Thin Solid Films. 486, 125-128, (2005).
- ¹² M. Libera. Appl. Phys. Lett.. 68, 3, 331-333, (1996).
- ¹³ C. M. Perkins, B. B. Triplett, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, S. Haukka, M. Tuominen. Appl. Phys. Lett.. 78, 2357, (2001).
- ¹⁴ C. Zhao et al. Microelectron. Rel.. 41, 995, (2001).
- ¹⁵ P. Lenormand et al. Thin Solid Films, 495, 224-231, (2006)
- ¹⁶ M.-S. Kim et al. Applied Surface Science, 227, 387-398, (2004).
- ¹⁷ E. P. Gusev et al. Microelectronic Engineering, 59, 341-349, (2001).
- ¹⁸ C. Bondoux. « Isolants pour carbure de silicium (sic) : synthèse et caractérisation de films minces d'oxyde de magnésium (MgO) élaborés par procédé sol-gel ».Thèse de l'Université François Rabelais (Tours), (2004).
- ¹⁹ C. Bondoux et al. Materials Science in Semiconductor Processing, 7, (4-6), 249-252, (2004).
- ²⁰ C. Bondoux et al. Journal of the European Ceramic Society, 25, (12), 2795-2798, (2005).
- ²¹ D. A. Buchanan, S. - H. Lo. Microelectronic Engineering. 36, 13-20, (1997).

²² S. D. Robinson, M. F. Uttley. J. Chem. Soc., 1912, (1973).

²³ A. Fauchaux, A. C. Gouget-Laemmel, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, J. - N. Chazalviel. Langmuir. 23, (3), 1326-1332, (2007).

Chapitre III

Synthèse d'Isolants originaux :

Couches Alternées Ti /P, Zr/P et La/P

Chapitre III - Synthèse d'isolants originaux : Couches Alternées Ti/P, Zr/P et La/P

Nous appliquons maintenant la méthode de dépôt séquentiel à l'élaboration de composés originaux : couches alternées Titane / Phosphate, Zirconium / Phosphate et Lanthane / Phosphate. Nous cherchons à montrer à travers l'élaboration de ces composés, les possibilités nouvelles qu'offre la technique de dépôt séquentiel.

1. Couches alternées Ti/P et Zr/P

1.1. Les phosphates de zirconium et de titane déposés par voie humide

Les phosphates de titane et de zirconium, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ou α TiP) et $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ou α ZrP) ainsi que leurs formes déshydratées $\alpha\text{TiP}_2\text{O}_7$ et $\alpha\text{ZrP}_2\text{O}_7$, élaborés par voie sol-gel forment des composés cristallisés lamellaires stables. Leur caractère bidimensionnel nous a semblé adapté à des dépôts en couches minces. Le point de départ de notre travail a donc été d'assembler des phosphates en pensant arriver à des systèmes bidimensionnels analogues même si, comme on le verra par la suite, le résultat a donné des matériaux de composition chimique radicalement différente.

Les composés αTiP et αZrP sont isostructuraux et cristallisent dans le système monoclinique (Figure 1 ci-dessous). Le titane (ou zirconium) est en coordinence 6 et le quatrième sommet du groupement phosphate porte un proton dirigé vers l'espace interfoliaire. La structure se compose de feuillets de titane ou de zirconium liés par des groupements phosphates. La distance interfoliaire est de 7,5 – 7,6 Å. Entre chaque feuillet s'intercalent des molécules d'eau qui forment des liaisons hydrogènes avec les groupements phosphates.

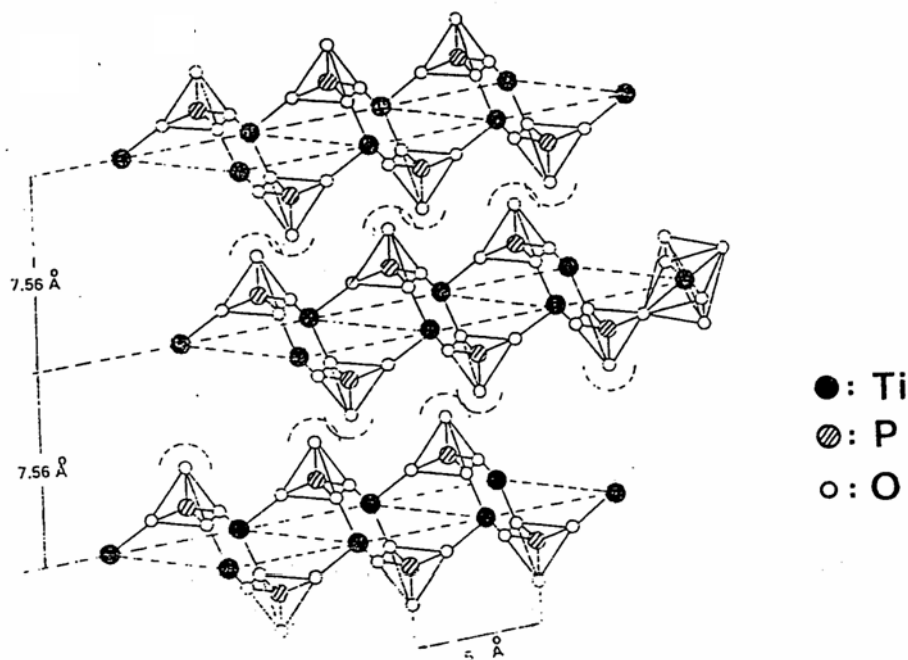


Figure 1 : Représentation de la structure lamellaire de $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'après A. Christensen et al¹ et R. Dushin et al².

1.2. Conditions expérimentales

Les films de phosphate de titane (ou de zirconium) que nous appellerons films TiP (ou ZrP) par la suite, résultent de dépôts alternés d'alkoxyde de titane (ou de zirconium) dilué dans l'alcool parent (préalablement distillé) et d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (SDS 1590215, pureté à 85%) dilué dans de l'eau distillée à la concentration $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol / L}$. Les alkoxydes de titane utilisés sont : le Ti(IV) isopropoxyde de formule chimique $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Aldrich N°20,527-3, Beilstein registry 3679474, 97% en masse de 2-propanol) et le Ti(IV) butoxyde de formule chimique $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Aldrich N°24,411-2, CAS 5593-70-4, 97% en masse de 1-butanol) dilués respectivement dans du 2-propanol et du 1-butanol. Les alkoxydes de zirconium utilisés sont : le Zr(IV) n-propoxyde de formule chimique $\text{Zr}[\text{OC}_3\text{H}_7]_4$ (Aldrich N°33,397-2, CAS 23519-77-9, 70% en masse dans du 1-propanol), le Zr(IV) n-butoxyde de formule chimique $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Aldrich N°33,394-8, CAS 1071-76-7, 80% en masse dans du 1-butanol), et le Zr(IV) isopropoxyde de formule chimique $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (Zr(IV) n-propoxyde dilué dans du 2-propanol).

Après avoir subi les étapes de préparation de surface classique, décrites en Annexe A page 140 (nettoyage, passivation et élaboration d'une silice chimique), l'échantillon est trempé alternativement dans des solutions d'alkoxyde $Ti(OR)_4$ (ou $Zr(OR)_4$) et d'acide phosphorique H_3PO_4 (Figure 2 ci-dessous). Une étape de rinçage intermédiaire dans l'éthanol absolu est effectuée entre chaque trempage afin de désorber les monocouches excédentaires et les molécules d'eau. Chaque trempage/rinçage dure 60 secondes. Des séchages sous azote (environnement de la boîte à gant) sont réalisés à la sortie de chaque solution pendant 2 minutes : nous souhaitons en théorie que ces séchages ne se produisent que lors du retrait de l'échantillon des solutions d'éthanol absolu mais cela n'a pas pu être résolu techniquement.

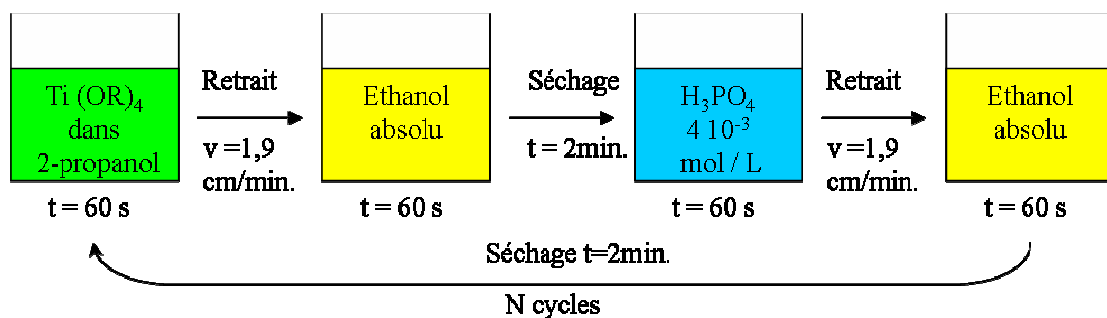


Figure 2 : Etapes de dépôt pour élaborer un film TiP ou ZrP.

Nous réalisons deux études principales sur ces films : une étude sur l'effet de la concentration en précurseur et une étude comparative sur la nature des alkoxydes, à température ambiante et après traitement thermique sous air. Deux parties complémentaires sont présentées : une étude qualitative de la croissance couche par couche de films TiP et une étude sur l'effet du temps de dépôt de couches ZrP.

On étudie d'abord des couches TiP, premiers dépôts séquentiels de phosphates que nous avons réalisés. On s'intéresse ensuite aux couches ZrP que l'on caractérisera plus en détail.

1.3. Caractérisations physiques de phosphate de titane

1.3.1. Epaisseur et densité des films TiP étudiés par réflectivité X

Nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction du nombre de cycles de dépôts par réflectivité X (Figure 3). Les diagrammes de réflectométrie montrent la présence d'oscillations caractéristiques de couches relativement lisses et homogènes. Les interférences obtenues permettent de remonter via le logiciel Parratt32 à l'épaisseur, à la densité électronique et à la rugosité des films. Nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus avec l'isopropoxyde de titane, que nous comparerons ensuite avec le butoxyde de titane.

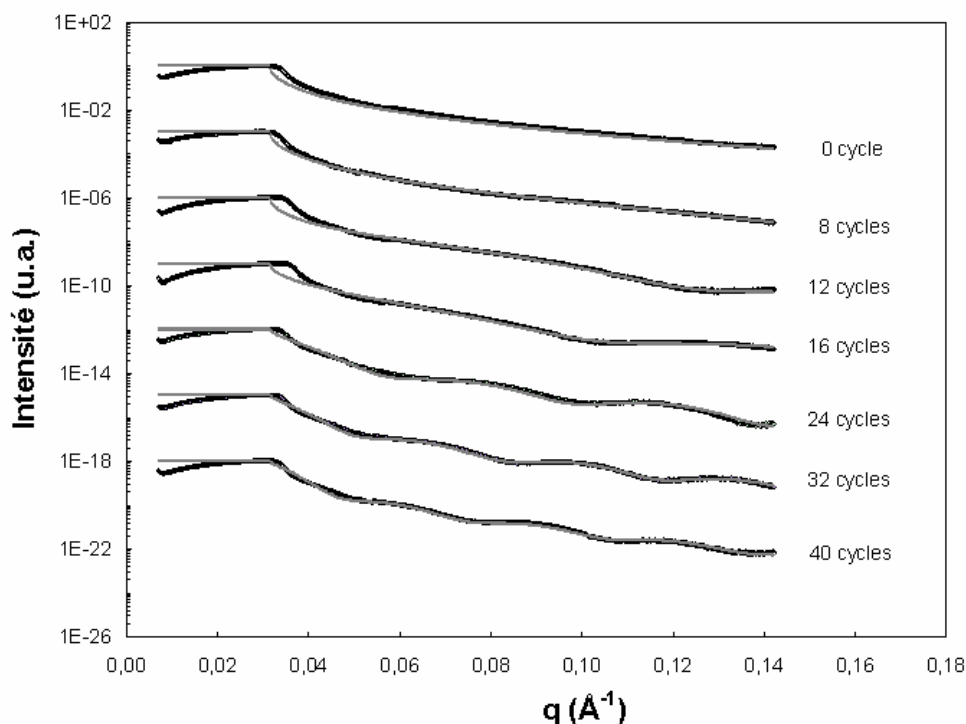


Figure 3 : Films TiP - Variation des diagrammes de réflectivité X en fonction du nombre de cycles de dépôt pour une concentration en Ti(IV) isopropoxyde de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L (Trait noir=courbe expérimentale et trait gris = courbe modèle).

1.3.1.1. Effet de la concentration en précurseur Ti(IV) isopropoxyde

Pour des solutions d'isopropoxyde de titane diluées dans l'alcool parent de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L, on observe une croissance linéaire de l'épaisseur du film TiP en fonction du nombre de dépôts mais ce n'est pas exactement le cas pour des concentrations plus fortes. En effet, la croissance du film pour une concentration de 10^{-2} mol / L s'écarte de la linéarité à partir de 8 cycles de dépôt comme nous pouvons le constater sur la Figure 4 (a) ci-dessous. Pour une concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L, elle s'en écarte à partir de 20 cycles de dépôt. Nous n'observons plus ce phénomène pour $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L. La densité électronique des films élaborés à partir d'alkoxyde de concentration 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L diminue au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente pour atteindre des valeurs respectivement de 10^{-5} et $2 \cdot 10^{-6}$ électrons / Å^2 (Figure 4 (b)). Par contre la densité électronique du film dont la concentration en alkoxyde est de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L se maintient à une valeur comprise entre 2,2 et $2,5 \cdot 10^{-5}$ électrons / Å^2 . Par ailleurs la rugosité des films augmente avec la concentration en alkoxyde. En effet, pour un même nombre de cycles, nous calculons une rugosité de l'ordre de 20 Å en moyenne pour une concentration de 10^{-2} mol / L et de 8 Å en moyenne pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L.

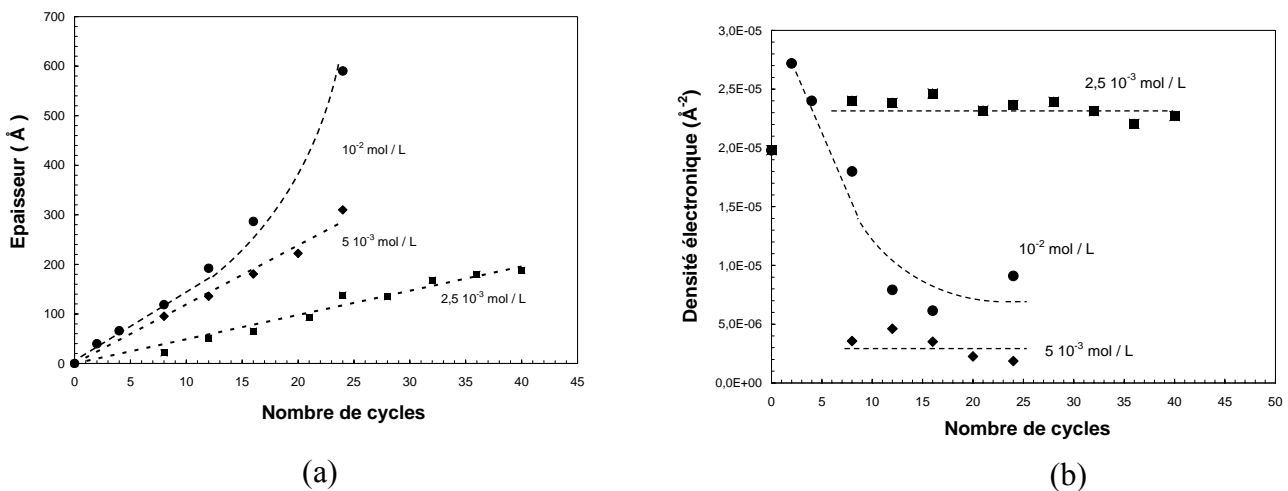


Figure 4 : Couches TiP. (a) Epaisseur et (b) densité électronique en fonction du nombre de cycles de dépôt pour trois concentrations en Ti(IV) isopropoxyde : $2,5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mol / L. Température ambiante. Temps de dépôt = 60s.

A partir de ces résultats, on en déduit que les couches élaborées pour une concentration en alkoxyde de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L sont plus denses que celles élaborées pour les deux autres concentrations qui nous donnent des couches poreuses. Les taux de dépôt (en Å / cycle) extraits à partir de la pente des courbes de la Figure 4 (a) valent, pour un nombre de cycle compris entre 0 et 15 et pour des concentrations en Ti(IV) isopropoxyde de 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L, respectivement 21, 12 et 5 Å/cycle. Ces valeurs de taux de dépôt sont reportées sur la Figure 5 ci-dessous (épaisseur moyenne déposée par cycle de dépôt en fonction de la concentration en alkoxyde) et on déduit, que la concentration en Ti(IV) isopropoxyde nécessaire pour ne déposer qu'une monocouche par cycle doit être de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L (taux de dépôt de l'ordre de 7 Å/cycle).

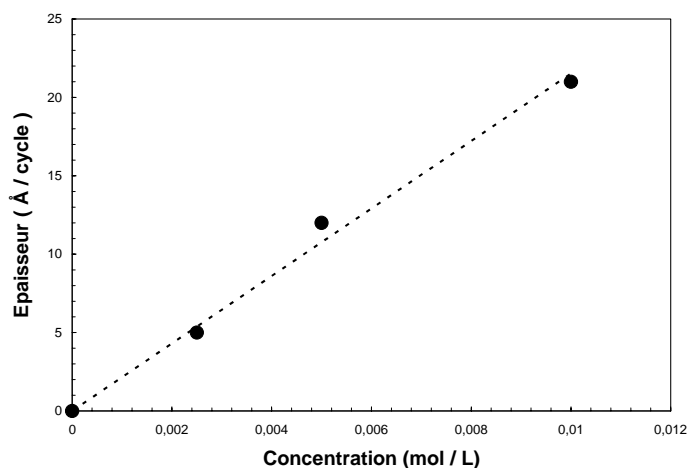


Figure 5 : Epaisseur moyenne du film TiP par cycle de dépôt en fonction de la concentration en Ti(IV) isopropoxyde. Résultats extraits de la Figure 4 précédente.

Nous observons, sur la Figure 4 (a), que la croissance des films n'augmente plus linéairement à partir de 20 cycles de dépôt. Cela se corrèle bien avec les effets de diminution importante de la densité électronique observés dans le cas d'alkoxyde de titane concentré ($> 5 \cdot 10^{-3}$ mol / L). En effet, le fait de travailler avec des solutions plus concentrées joue en faveur d'un dépôt colloïdal : plus l'alkoxyde est concentré, plus la probabilité de former des oligomères en solution ou des colloïdes en présence d'eau existe. Des dépôts successifs de colloïdes entraînent donc la formation de films poreux et rugueux.

1.3.1.2. Effet de la nature du précurseur de titane

Nous cherchons maintenant à comparer la nature de deux alkoxydes de titane : Ti(IV) isopropoxyde et Ti(IV) n- butoxyde pour une concentration de 10^{-2} mol / L et pour une concentration d'acide phosphorique de 4.10^{-3} mol / L.

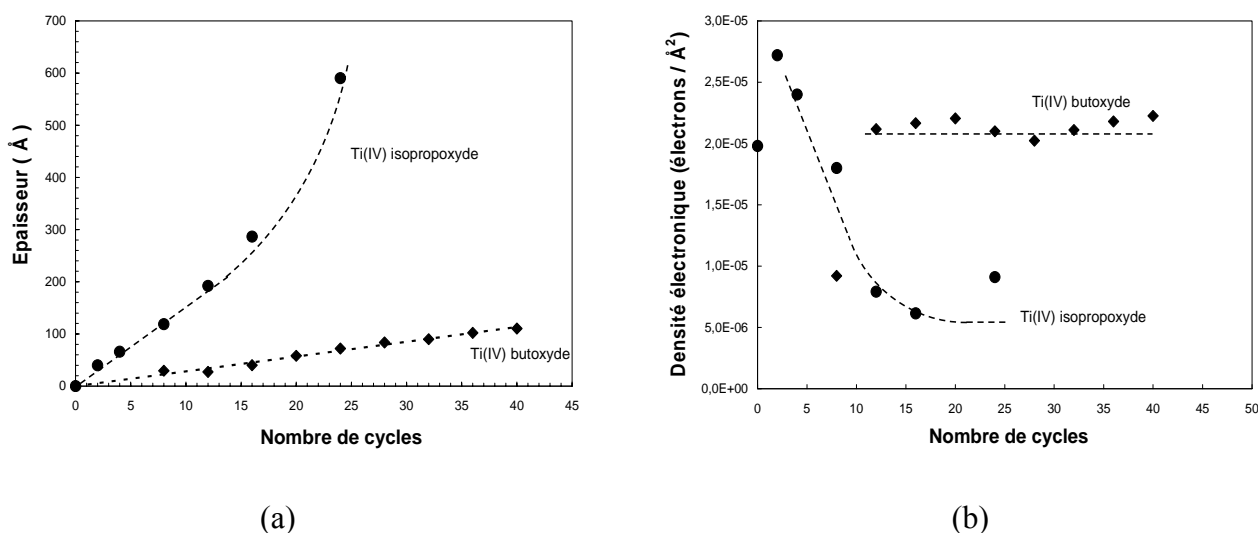


Figure 6 : Couches TiP. (a) Epaisseur et (b) Densité électronique en fonction du nombre de cycles de dépôt. Comparaison des alkoxydes Ti(IV) isopropoxyde et Ti(IV) butoxyde à une concentration de 10^{-2} mol / L. Température ambiante. Temps de dépôt = 60s.

Le taux de dépôt moyen de 0 à 20 cycles TiP est de 21 et 2,8 Å / cycle, respectivement pour l'isopropoxyde et le butoxyde : taux déduit des courbes de la Figure 6 (a) représentant l'épaisseur en fonction du nombre de cycles TiP. Toute condition étant égale par ailleurs (même temps de dépôt, même concentration d'alkoxyde et même propriétés de surface de départ), le butoxyde est, comme on pouvait s'y attendre, nettement moins réactif que l'isopropoxyde : c'est probablement pour des raisons de gêne stérique qu'un site greffé avec une chaîne alkoxyde longue bloque l'accès aux sites voisins, ce qui limite la croissance du film. Cependant, la densité électronique tracée sur la Figure 6 (b) montre que la densité des films élaborés avec Ti(IV) n-butoxyde conduit à la formation de films plus denses, donc probablement à la croissance de monocouches plus denses elles aussi.

De plus, le butoxyde bien qu'étant moins réactif que l'isopropoxyde possède néanmoins une plus grande stabilité dans le temps. La conséquence est l'obtention d'un dépôt

plus dense et de meilleure qualité. Afin de contrôler la réactivité de l'isopropoxyde de titane à cette concentration, nous aurions pu utiliser des molécules chélatantes telles que l'acétylacétone utilisé classiquement par voie sol-gel pour limiter la réactivité de l'isopropoxyde de titane en solution mais nous voulions limiter la présence de molécules organiques dans le film.

En conclusion, pour réussir à déposer des monocouches à chaque cycle, il faut choisir une solution intermédiaire entre un alkoxyde peu réactif mais concentré et un alkoxyde très réactif mais peu concentré : on souhaite à la fois avoir une bonne efficacité de dépôt, un bon taux de recouvrement et en même temps une bonne stabilité de l'alkoxyde durant la période où il est exposé à l'environnement extérieur.

1.3.2. Composition chimique des films TiP

La composition chimique de films de phosphate de titane, préparés à température ambiante (RT), à partir d'isopropoxyde de titane et d'acide phosphorique, a pu être estimée grâce à l'analyse RBS et via le logiciel de simulation Rump.

Nous présentons ci-dessous le spectre RBS obtenu pour un film 40 cycles TiP avec une concentration en Ti(IV) isopropoxyde de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L (Figure 7). Le spectre montre une intensité normalisée en fonction d'une énergie rétrodiffusée. On remarque sur ces courbes un palier entre 0 et 1 MeV correspondant au substrat de silicium et plusieurs pics : l'oxygène vers 0,65 MeV, le phosphore vers 1,1 MeV, le titane vers 1,3 MeV.

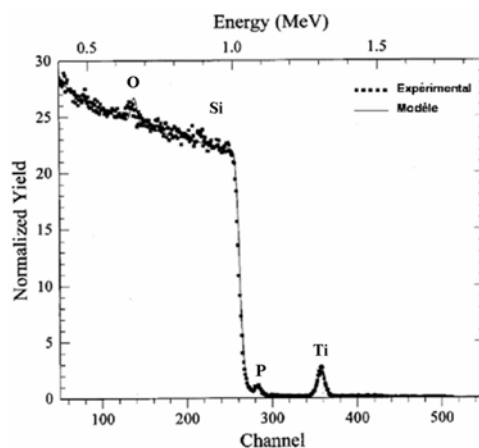


Figure 7 : Spectre et modèle RBS d'un film de phosphate de titane - 40 cycles TiP avec Ti(IV) isopropoxyde à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Mesures effectuées par J. Perrière (INSP, Université Paris 6).

Les résultats sur la composition des films TiP déduite du fit RBS sont présentés dans le Tableau 1 ci-dessous. Ces films sont déposés sur de la silice dont la concentration atomique déduite du modèle Rump est de 30×10^{15} at / cm^2 . Le substrat de silicium est simulé par une concentration en silicium de $15\,000 \times 10^{15}$ at / cm^2 .

Concentration (mol / L)	Composition du film					Conc. atomique totale ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Rapport P / Ti
	O	Ti	P	C	Si		
$2,5 \cdot 10^{-3}$ M	4	1	0,8	0,2	0	80	0,8
$5 \cdot 10^{-3}$ M	4,4	0,9	0,55	0	0,3	110	0,6

Tableau 1 : Résultats RBS – Films TiP obtenus par alternance de Ti(IV) isopropoxyde aux concentrations $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L et de H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L (respectivement 40 c TiP et 24 c TiP). Faisceau d'ions hélium incidents de 1,82 MeV.

Le rapport P / Ti vaut 0,6 pour la concentration la plus forte ($5 \cdot 10^{-3}$ mol / L) et 0,8 environ pour la concentration la plus faible ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L) : aucun des deux alkoxydes ne présentent un rapport P/Ti de 1, rapport pour lequel on dépose des monocouches. L'alkoxyde le plus dilué se rapproche d'un dépôt monomoléculaire : il serait intéressant de continuer à diminuer la concentration en alkoxyde pour voir si le rapport Ti/P tend vers 1. Cependant la proportion de silicium déduite du fit de la couche augmente avec la concentration en

Chapitre III - Synthèse d'isolants originaux : Couches Alternées TiP, ZrP et LaP

alkoxyde de titane, ce qui est surprenant : les couches TiP, élaborées avec la concentration en alkoxyde la plus élevée, recouvrent moins bien la surface à chaque cycle. Il faut cependant nuancer ces résultats puisque l'on travaille en limite de résolution (résolution de l'ordre de 20 nm en général) de l'analyse RBS.

Afin de doser plus finement les éléments légers que sont le carbone et l'oxygène, on utilise une source de deutons (noyaux de deutérium ^2H) à 970 keV (analyse NRA). Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous avec une erreur de $\pm 10\%$ sur la valeur des concentrations d'oxygène.

Concentration (mol / L)	Concentration Oxygène ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Concentration Carbone ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	Epaisseur d'oxygène (en Å)	Epaisseur réflecto. (en Å)	Porosité (%)
$2,5 \cdot 10^{-3}$ M	88	10	183	190	4 %
$5 \cdot 10^{-3}$ M	86	16	179	300	40 %

Tableau 2 : Concentrations d'oxygène et de carbone totales obtenues avec Ti(IV) isopropoxyde aux concentrations $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L et H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L (respectivement 40 c TiP et 24 c TiP). Analyse NRA avec un faisceau de deutons de 971 keV.

A titre de comparaison, une surface de silicium nue est recouverte d'une concentration de carbone de l'ordre de $5 \cdot 10^{15}$ at / cm^2 . La concentration en carbone de nos films est donc deux à trois fois supérieure à cette valeur car nos systèmes contiennent probablement de la matière organique accumulée au cours des cycles de dépôt successifs par une hydrolyse incomplète des alkoxydes greffés. Par ailleurs, on constate que la concentration de carbone dans le film est plus grande pour l'alkoxyde le plus concentré. On peut estimer une épaisseur RBS à partir de la concentration d'oxygène dans le film : elle est estimée en partant de l'hypothèse qu'une couche d'oxygène de 2,7 Å correspond à une concentration de $1,3 \cdot 10^{15}$ at / cm^2 (Annexe D page 157). Une porosité Φ de film peut être estimée en comparant l'épaisseur RBS et l'épaisseur mesurée par réflectivité X : $\Phi = 1 - (e_{\text{RBS}} / e_{\text{réflecto}})$. On constate que la porosité est de 4% pour l'alkoxyde le plus dilué et de 40 % pour l'alkoxyde concentré ($5 \cdot 10^{-3}$ mol / L). Le film élaboré à partir d'un précurseur de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol / L serait donc plus dense à température ambiante.

En conclusion, dans le cas de l'utilisation d'isopropoxyde de titane, les films élaborés à partir des alkoxydes les plus dilués forment les couches de meilleure qualité. En effet, ils ont une composition P / Ti proche de l'unité en accord avec le dépôt de monocouches. La comparaison entre l'analyse RBS et la réflectivité X permet d'évaluer une porosité des films qui est nettement plus faible à basse qu'à haute concentration en alkoxyde de titane. L'analyse NRA révèle quand même la présence de carbone dans le film correspondant probablement à des monomères non désorbés ou à des radicaux non hydrolysés accumulés lors des multiples cycles de dépôt.

1.3.3. Suivi qualitatif de la croissance de couches Ti/P

1.3.3.1. Mesures d'angles de contact dynamique

L'analyse des angles de contact, mesure du mouillage de l'eau sur un film Ti/P a été réalisée à l'aide d'un montage inspiré de la balance de Wilhelmy (Annexe E page 160). Ce montage nous a permis de mesurer avec une simple balance la variation de l'angle de contact pendant toutes les étapes de dépôts. Dans l'expérience suivante, la surface de départ est recouverte de silice native préalablement nettoyée.

La procédure de dépôt des films TiP, déjà décrite précédemment, consiste en un trempage alterné dans des solutions d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ à 10^{-2} mol / L et d'acide phosphorique H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L. Une solution de rinçage d'éthanol est utilisée entre chaque trempage. La première molécule greffée est l'alkoxyde. Les temps de trempage et de rinçage sont de 30 secondes. Les vitesses de trempage/retrait sont de 1,9 cm / min. On réalise ainsi des dépôts successifs de bicouches TiP que l'on cherche ensuite à caractériser par des mesures de mouillage.

Les angles d'avancée θ_a et de retour θ_r sont mesurés tous les demi-cycles, c'est-à-dire juste après un dépôt alkoxyde puis juste après un dépôt acide phosphorique en trempant l'échantillon dans de l'eau distillée (Figures 8 (a) et (b)).

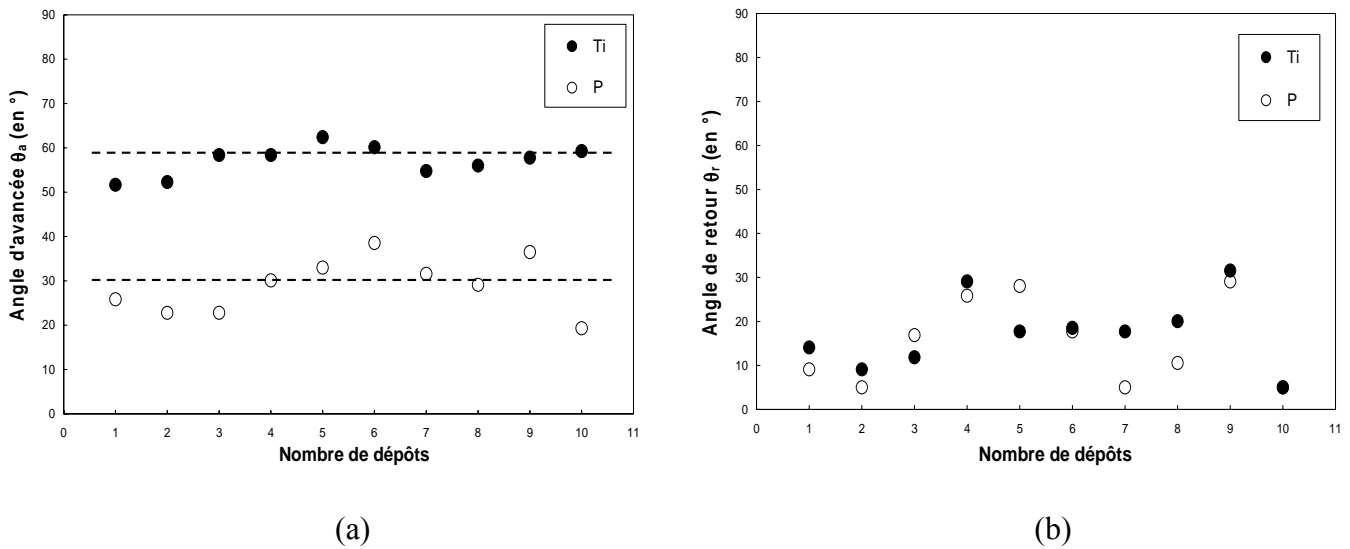


Figure 8 : Dépôts TiP terminés par des Ti ou des P. (a) angles d'avancée θ_a et (b) angles de retour θ_r mesurés en fonction du dernier dépôt.

Les angles d'avancée et de retour pour le silicium recouvert de silice native (0 cycle TiP) valent respectivement $82,5^\circ$ et $55,7^\circ$. Les Figures 8 (a) et (b) montrent que les valeurs de l'angle d'avancée et de retour sont indépendantes du nombre de cycles TiP précédent le dernier dépôt. Le Tableau ci-dessous regroupe les valeurs moyennes sur les angles d'avancé θ_a et de retour θ_r pour les deux terminaisons de surface Ti et P (moyenne des angles sur dix cycles TiP).

	θ_a (en $^\circ$)	θ_r (en $^\circ$)
Ti	$57,1 \pm 3,24$	$17,5 \pm 7,8$
P	29 ± 6	$15,2 \pm 9,2$

En conclusion, on note une différence nette de l'angle de contact d'avancée en fonction de la terminaison Ti ou P de la couche. Au bruit près, les angles de retour du Ti et du P sont égaux. L'incertitude observée sur l'angle de retour dépend intimement de la manière dont le dernier contact s'effectue et donc de la géométrie du bas de l'échantillon.

1.3.3.2. Spectroscopie infrarouge en transmission et en géométrie ATR

Le suivi qualitatif du dépôt a été effectué avec les mêmes échantillons de silicium et sur les mêmes films que précédemment par la spectroscopie infrarouge en transmission et en géométrie ATR. Ces techniques sont décrites en Annexe H page 167. La référence utilisée pour nos spectres est l'échantillon de silicium traité initialement au piranha.

La Figure 9 représente les spectres de transmittance en fonction du nombre d'onde obtenu après un, deux, quatre, sept et dix dépôts TiP à température ambiante.

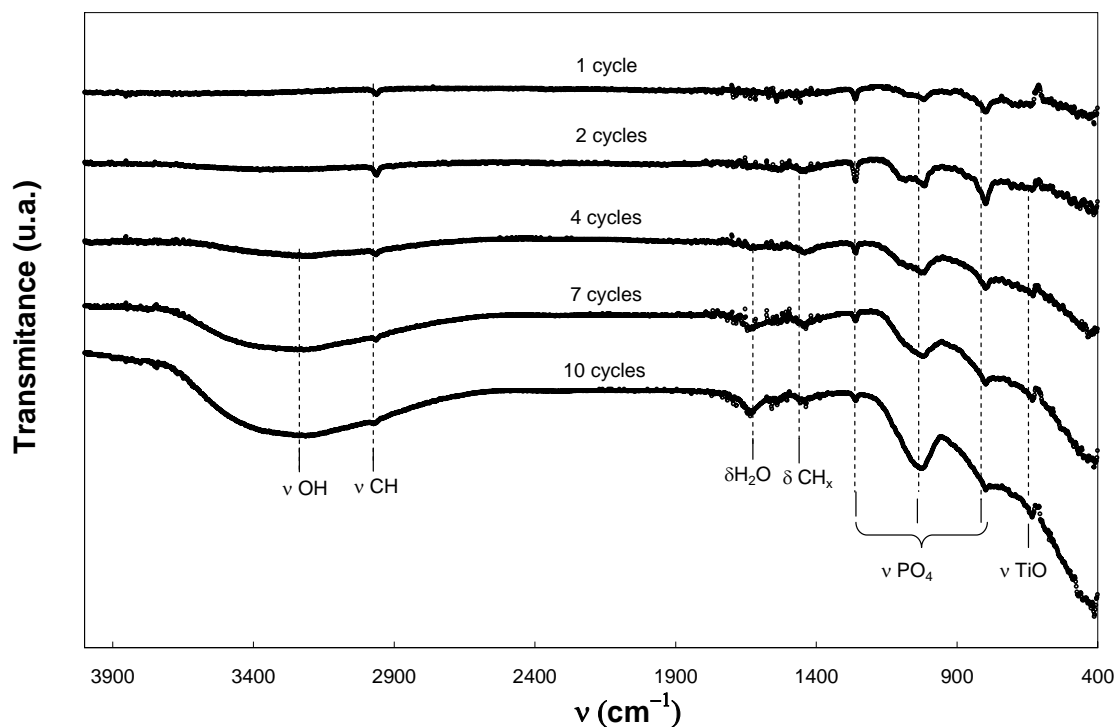


Figure 9 : Spectre Infrarouge en transmission pour un, deux, quatre, sept et dix dépôts successifs TiP (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L+acide phosphorique à 4.10^{-3} mol / L). Référence = échantillon de silicium recouvert d'une couche de SiO_2 chimique.

L'analyse de ces spectres nous permet de déterminer les bandes d'absorptions suivantes :

- 650 cm^{-1} qui pourrait correspondre aux vibrations Ti-O que l'on observe dans le rutile à 610 cm^{-1} (publication de Zhang³). La valeur de 650 cm^{-1} indique une vibration que l'on trouve dans certains phosphates de titane amorphes⁴.
- $806, 1055$ et 1282 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements νPO_4 .

- 1473 cm^{-1} correspondent aux vibrations δCH_3 .
- 1647 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de l'eau $\delta\text{H}_2\text{O}$.
- 2990 cm^{-1} correspondent aux vibrations des groupements $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$.
- 3270 cm^{-1} correspondent aux vibrations νOH .

L'intensité de certaines de ces bandes d'absorption augmente en fonction du nombre de cycles de dépôt. C'est le cas principalement des bandes νOH à 3270 cm^{-1} et νPO_4 à 1055 cm^{-1} . L'intensité de la bande d'absorption $\delta\text{H}_2\text{O}$ augmente aussi mais de manière moins significative. Nous avons donc tracé l'évolution de l'absorbance des vibrations νOH à 3270 cm^{-1} et de νPO_4 à 1055 cm^{-1} en fonction du nombre de dépôts. L'absorbance A s'exprime en fonction de la transmittance T mesurée par la relation $A = \ln(1/T) = -K \cdot e$ où e est l'épaisseur du film greffé et K le coefficient d'extinction. On constate sur la Figure 10 que l'absorbance des deux vibrations varie linéairement avec le nombre de dépôts.

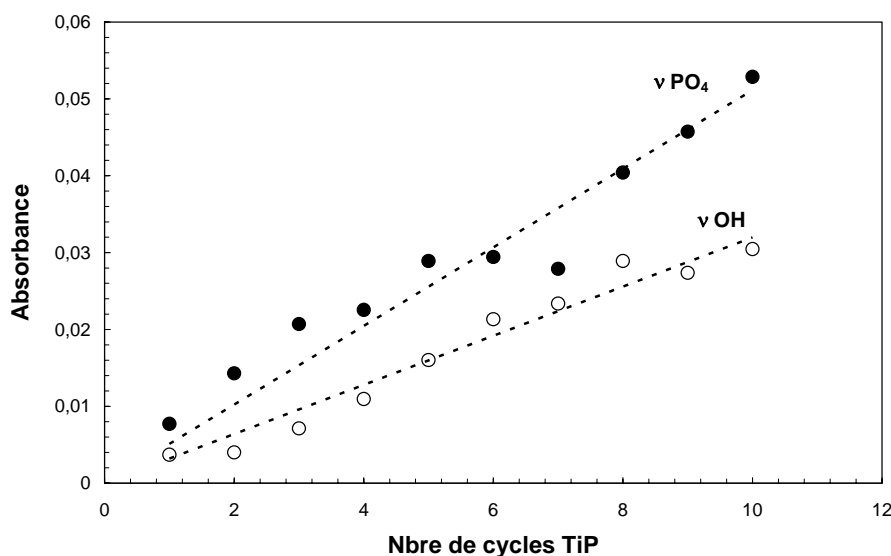


Figure 10 : Evolution de la densité optique calculée à partir du maximum d'absorption des bandes νPO_4 et νOH en fonction du nombre de cycle de dépôt TiP (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L et acide phosphorique à $4 \cdot 10^{-3}\text{ mol / L}$).

On peut améliorer la sensibilité de cette mesure en utilisant l'infrarouge en géométrie ATR qui est une technique plus sensible aux variations d'épaisseur des monocouches : un faisceau infrarouge est dirigé sur une extrémité bisautée à 45° d'un échantillon de silicium. Ce

faisceau subit ensuite de multiples réflexions à l'intérieur de l'échantillon et ressort par un autre biseau : les réflexions contribuent à amplifier le signal et permettent donc d'obtenir une meilleure sensibilité.

On cherche ainsi à caractériser de 1 à 6 dépôts TiP successifs réalisés par la même méthode que précédemment et en utilisant les mêmes concentrations mais sur un autre échantillon.

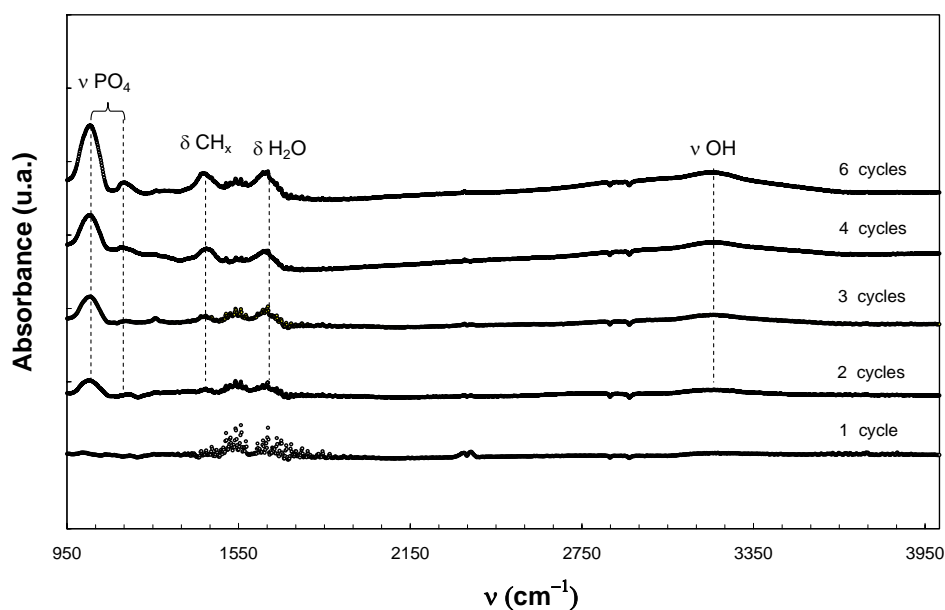


Figure 11 : Spectres ATR en mode de polarisation S obtenus pour un, deux, trois et six cycles dépôts TiP successifs (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L et acide phosphorique à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L). Référence = échantillon de silicium recouvert d'une couche de SiO_2 chimique.

Nous présentons les spectres ATR après 1, 3, 4 et 6 cycles de dépôt TiP (Figure 11). Les modes de polarisation S et P donnent les mêmes spectres, ce qui nous indique que les films n'ont pas d'orientation préférentielle et que par conséquent ils sont isotropes à température ambiante.

On identifie sur ces spectres les bandes suivantes :

- 1036 et 1160 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements phosphates. Afin d'identifier la nature des bandes νPO_4 , nous nous sommes intéressés à l'étude de McQuillan⁵ sur l'adsorption d'ions phosphates sur des films de TiO_2 . Il a répertorié quatre types d'ions phosphates pouvant s'adsorber en surface lorsque des solutions de H_3PO_4 sont utilisées : PO_4^{3-} tridentate, HPO_4^{2-} et H_2PO_4^- monodentates, et HPO_4^{2-} bidentates. Ces quatre types d'adsorption sont à l'origine des vibrations phosphates observées sur les spectres infrarouge en transmission et en géométrie ATR. Deux des vibrations phosphate à 1041 et 1163 cm^{-1} correspondent à des composés bidentate et monodentate HPO_4^{2-} d'après l'article de McQuillan.

- 1437 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformation δCH_2 et δCH_3 . (δCH_x sur la Figure 11).

- 1652 cm^{-1} qu'on peut attribuer à des vibrations de déformation $\delta\text{H}_2\text{O}$.

- 3230 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation νOH . Elles comprennent probablement les vibrations OH de l'eau H_2O et des liaisons P-OH.

On retrouve donc les principales vibrations que l'on observait en transmission ainsi que les vibrations de déformation δCH_2 et δCH_3 . La présence de ces groupements dans le film peut être corrélé avec l'analyse RBS (paragraphe 1.3.2.) qui nous indique la présence d'un taux de carbone dans la composition du film (10 et $16 \cdot 10^{15}$ at/ cm^2 en concentration atomique de carbone dans le film pour des concentrations en précurseur respectivement de 2,5 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol / L en isopropoxyde de titane).

1.3.4. Effet du traitement thermique sur les couches Ti/P

1.3.4.1. Spectroscopie infrarouge en transmission

Un film obtenu après 10 cycles de dépôt TiP à température ambiante (Ti(IV) isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L et H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L) est élaboré dans les mêmes

conditions expérimentales que le film étudié au paragraphe précédent. Ce film est ensuite traité thermiquement successivement 2h à 350°C, 2h à 500°C, 2h à 800°C sous air. La Figure 12 ci-dessous montre l'évolution du spectre infrarouge en transmission (transmittance en fonction du nombre d'onde) en fonction du traitement thermique.

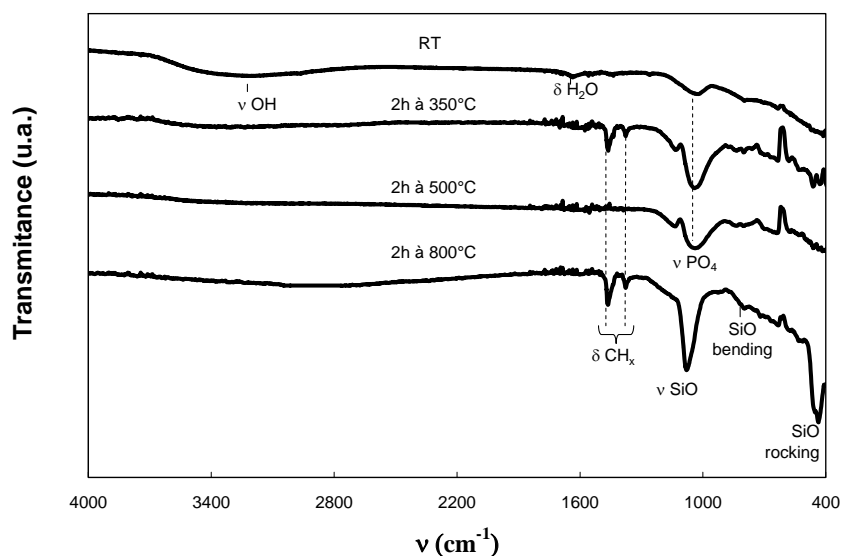


Figure 12 : Spectre IR en transmission pour un film obtenu après dix dépôts d'isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L et de H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L à RT et traité thermiquement sous air successivement 2h à 350°C, 2h à 500°C, 2h à 800°C sous air.

Le traitement thermique conduit à la disparition progressive de la bande correspondant aux vibrations des groupements νOH (entre 2500 et 3700 cm^{-1}). L'intensité de la vibration δH_2O , identifiée vers 1650 cm^{-1} sur le spectre à température ambiante s'atténue complètement après un traitement thermique de 2h à 350°C sous air. L'atténuation de ces deux bandes témoigne d'un effet de déshydratation du film avec le traitement thermique.

Les vibrations présentes à 1437 et 1558 cm^{-1} sont probablement des vibrations δCH_2 et δCH_3 pour les traitements thermiques à 350°C et à 800°C (Figure 12). Ceci voudrait dire que les organiques ne sont pas complètement décomposés même à haute température, ce qui est une hypothèse peu probable. Il est en revanche possible qu'il y ait un phénomène d'adsorption de composés organiques présents dans le four lors du recuit.

On remarque la présence de la vibration νPO_4 vers 1036 cm^{-1} à température ambiante (RT) et à 350°C. La position de cette vibration semble se décaler avec l'augmentation de la

température de traitement thermique : 1072 cm^{-1} à 500°C , 1082 cm^{-1} à 800°C . En fait, cette vibration se décale peu à peu vers 1100 cm^{-1} , nombre d'onde pour lequel on observe la vibration d'élongation $\nu\text{Si-O}$ témoignant de la croissance d'une silice thermique interfaciale entre le film TiP et le silicium. L'intensité de cette bande νSiO croît d'autant plus que le traitement thermique est sévère ce qui se traduit par une augmentation de l'épaisseur de silice. Deux autres vibrations liées à la présence de cette silice sont visibles sur le spectre à 800°C : les vibrations SiO bending à 822 cm^{-1} et SiO rocking à 463 cm^{-1} . Cette augmentation d'épaisseur est indésirable car nous cherchons à limiter la présence de la silice interfaciale défavorable pour les propriétés diélectriques de l'empilement Film TiP+SiO₂ : constante diélectrique de l'ensemble qui diminue.

1.3.4.2. Réflectivité X

Un film TiP est obtenu après 24 cycles de dépôt (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol/L et acide phosphorique à 4.10^{-3} mol/L). La Figure 24 ci-dessous présente les diagrammes de réflectométrie (intensité en fonction du nombre d'onde) obtenus à température ambiante (RT), après un traitement de 2h à 300°C , puis après une exposition pendant 6 jours dans un dessiccateur maintenue à une humidité relative de 70%.

Le traitement thermique a pour effet de densifier le film puisque l'on calcule via le modèle Parratt (logiciel Parrat32) une épaisseur et une densité, respectivement de 600 \AA et $9,66 \times 10^{-6}\text{ électrons / \AA}^2$ à RT, et de respectivement 307 \AA et $2,23 \times 10^{-5}\text{ électrons / \AA}^2$ après traitement thermique de 2h à 300°C . De plus la rugosité du film diminue de 37 \AA pour RT à 13 \AA après traitement thermique.

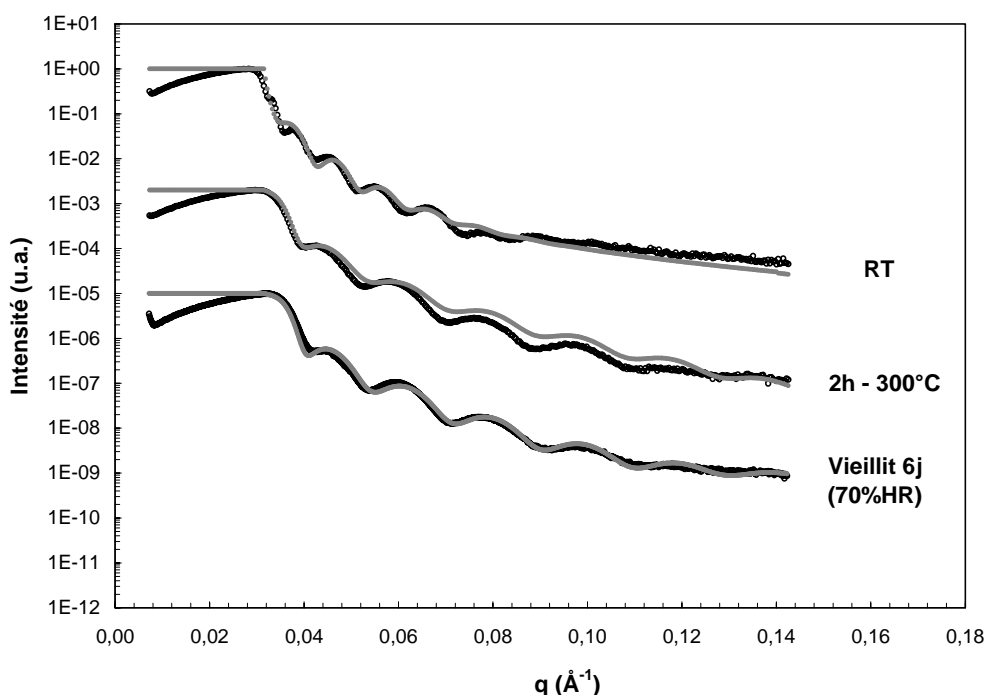


Figure 13 : 24 cycles de dépôt TiP- Ti(IV) isopropoyde à 10^{-2} M. (a) RT, (b) 2h à 300°C, (c) vieilli 6 jours sous 70% H.R. (Trait noir=courbe expérimentale et trait gris = courbe modèle).

On corrèle l'effet de déshydratation du film observé sur les analyses infrarouge au paragraphe précédent (intensité des vibrations ν OH qui diminue après traitement thermique de 2h à 350°C) avec cette densification observée en réflectométrie RX. L'épaisseur diminue de moitié et la densité électronique est multipliée par deux. C'est le phénomène que nous avons observé dans l'étude en concentration. On n'imagine pas qu'un traitement thermique à 300°C suffise à résorber la porosité. Il est donc possible que la variation d'épaisseur et la densification soient liées au départ de molécules d'eau suite à un phénomène de déshydratation du film. Sinon, elle reviendrait s'adsorber réversiblement. Le film préalablement traité 30 min à 300°C sous air est exposé six jours à une humidité relative de 70% dans une enceinte scellée. Le diagramme de réflectivité X est sensiblement le même qu'après traitement thermique (Figure 13 ci-dessus). Cela confirme le fait que les molécules d'eau ne s'adsorbent pas pendant le vieillissement sinon l'épaisseur du film augmenterait.

Par conséquent, le dépôt doit également contenir des couches d'eau. Bien que le rapport Ti/P soit de 1 au lieu de 2 pour les composés en feuillets (ex : α TiP), notre système pourrait être organisé sous formes de feuillets hydratés.

1.3.4.3. Cristallinité des films TiP

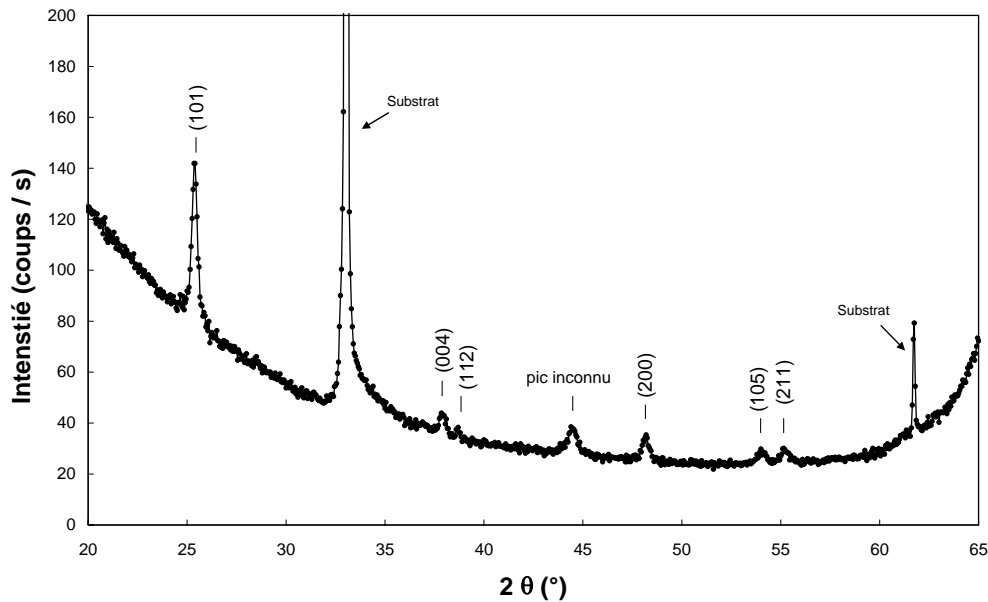


Figure 14 : Diffractogramme RX (temps d'acquisition = une nuit) – Substrat de silicium traité au piranha recouvert de dix couches TiP (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L et H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L) traité 2h à $800^{\circ}C$ sous air. (fiche JCPDS 21-1272). Un pic non-identifié ver $2\theta = 44,5^{\circ}$ (peut-être un pic de la structure TiP_2O_7).

La Figure 14 ci-dessus représente le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour un film constitué de dix dépôts TiP (isopropoxyde de titane à 10^{-2} mol / L) traité 2h à $800^{\circ}C$ sous air. Les traitements thermiques en dessous de $800^{\circ}C$ montrent un diagramme identique au spectre de référence (substrat de silicium $Si(001)+SiO_2$ chimique) et nous ne les avons pas représentés ici. Après un traitement thermique de 2h à $800^{\circ}C$ sous air, on observe l'apparition de pics de diffraction qu'on peut attribuer à l'anatase TiO_2 . Un pic à $2\theta = 44,5^{\circ}$ n'a pas été identifié dans la structure anatase : ce pic pourrait être un des pics de la structure TiP_2O_7 texturée.

1.3.5. Conclusion

L'étude réalisée sur les films TiP était un premier essai de dépôt séquentiel de composés phosphatés à température ambiante. Le suivi du dépôt par analyse infrarouge et par mesures des angles de contact dynamique se corrèle bien avec les résultats de l'analyse RBS

qui montre une alternance de dépôts Titane/Phosphate dans un rapport Ti/P proche de 1 pour des concentrations en alkoxyde suffisamment faibles. Il resterait donc à continuer l'étude sur ces couches pour des solutions d'alkoxydes plus diluées afin de voir si ce rapport tend effectivement vers 1. La diffraction des rayons X ne révèle pas de structure cristalline particulière à température ambiante ni pour des températures de traitement jusqu'à 800°C, température à partir de laquelle on observe une structure de type TiO₂ anatase et la présence probablement d'une phase texturée d'une structure TiP₂O₇.

1.4. Caractérisations physiques et propriétés électriques de couches Zr/P

Les dépôts alternés de monocouches TiP ont montré qu'un dépôt de composés phosphatés était possible. Nous réalisons maintenant une étude plus complète sur des films ZrP.

1.4.1. Epaisseur et densité des films ZrP étudiés par réflectivité X

1.4.1.1. Effet de la concentration en précurseur Zr(IV) n-propoxyde

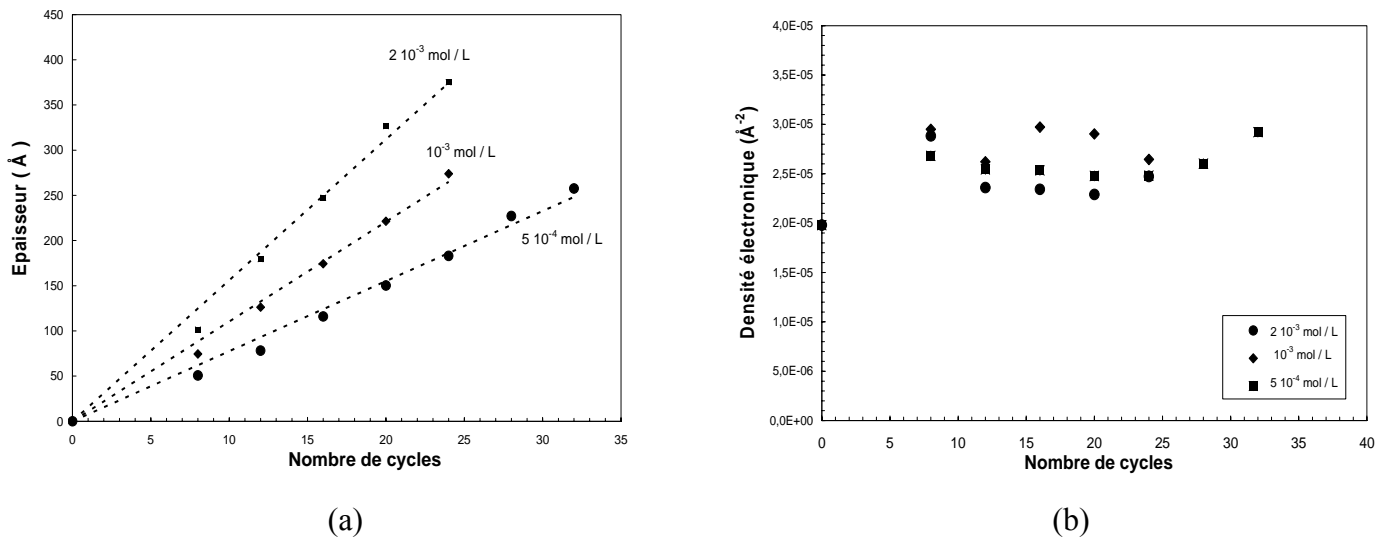


Figure 15 : Couches ZrP - Variation de (a) l'épaisseur et (b) la densité électronique (en électrons / Å²) en fonction du nombre de cycles pour des concentrations en Zr(IV) n-propoxyde de 2.10⁻³, 10⁻³ et 5.10⁻⁴ mol / L. H₃PO₄ à 4.10⁻³ mol / L. RT. Temps de dépôt = 60s.

La gamme des concentrations étudiées dans le cadre de l'étude sur le zirconium a été volontairement choisie inférieure à celle du titane ($c < 5.10^{-3}$ mol / L). Dans ce cas, on observe toujours une croissance linéaire en fonction du nombre de cycles ZrP : pas d'écart à la linéarité dans le domaine de concentration et de nombre de cycles étudiés contrairement à ce que l'on a pu observer dans le cas de l'isopropoxyde de titane à des concentrations de 10^{-2} mol / L par exemple. La Figure 15 ci-dessus présente une étude en concentration sur des couches ZrP élaborées à température ambiante à partir de Zr(IV) n-propoxyde et suivant trois concentrations différentes : 2.10^{-3} , 10^{-3} et 5.10^{-4} mol / L. Le taux de croissance du film (épaisseur par cycle de dépôt) est extrait de la pente des courbes de la Figure 15 (a) ci-dessus. La densité électronique (Figure 15 (b)) et la rugosité des films sont déduites du modèle Parratt (fit de courbes de réflectivité X). Les principaux résultats sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Concentration en précurseur	Taux de croissance (Å / cycle)	Densité électronique ($\times 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$)	Rugosité du Film (Å)
5.10^{-4} mol / L	7,8	$2,5 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,8$
10^{-3} mol / L	11	$2,8 \pm 0,2$	$14,0 \pm 2,2$
2.10^{-3} mol / L	15,6	$2,6 \pm 0,2$	$14,0 \pm 2,3$

Tableau 3 : Couches ZrP – croissance, densité électronique et rugosité des couches ZrP pour trois concentrations différentes en Zr(IV) n-propoxyde.

Ces résultats montrent que plus la concentration est importante et plus la croissance du film est élevée. Si l'on souhaite déposer des monocouches ZrP et non des multicouches à chaque étape, il faut choisir des concentrations inférieures ou égales à 10^{-3} mol / L. Les densités électroniques ne varient pas de manière significative en fonction du nombre de cycles contrairement à ce que l'on a pu observer pour l'isopropoxyde de titane : cela témoigne d'un meilleur contrôle de la qualité de recouvrement à chaque cycle de dépôt par rapport aux couches TiP. Ces films ZrP sont donc dans l'ensemble plus denses à température ambiante que ne l'étaient les films TiP. La croissance est toujours linéaire par contre le taux de croissance ne varie plus linéairement avec la concentration, mais la densité des films est la même. C'est donc maintenant un problème de taux de couverture.

1.4.1.2. Effet de la nature du précurseur de zirconium

Nous avons étudié trois précurseurs, le n-propoxyde dilué dans du 1-propanol, le n-propoxyde dilué dans de l'isopropanol (nous avons supposé qu'il donnerait de l'isopropoxyde par échange) et du n-butoxyde dilué dans du 1-butanol. Les résultats d'une étude comparative entre ces trois précurseurs de zirconium sont présentés sur les Figures 16 (a) à (d)) : densité électronique et épaisseur en fonction du nombre de cycles de dépôt suivant deux concentrations en précurseur différentes : 10^{-3} mol / L et 2.10^{-3} mol / L.

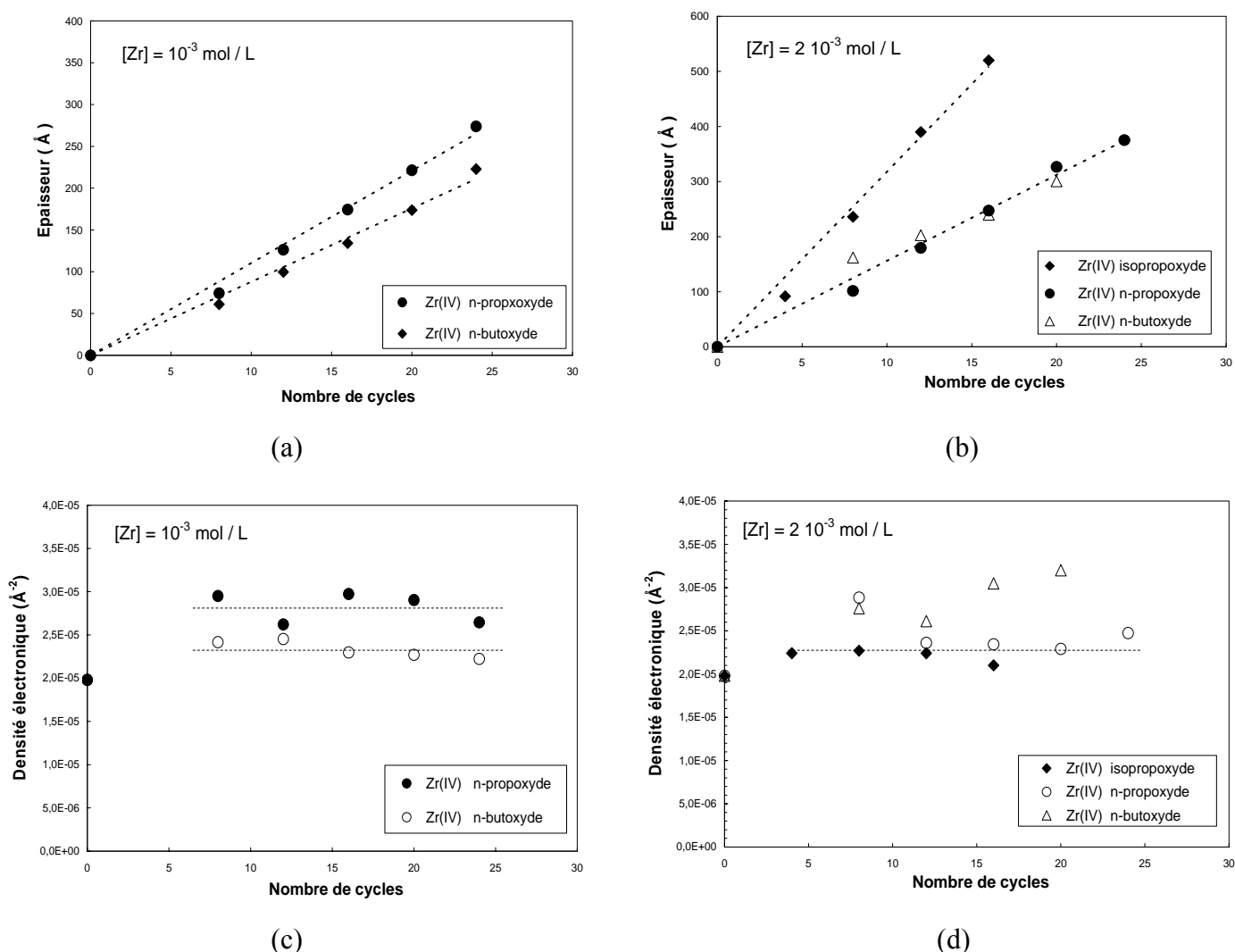


Figure 16 : Couches ZrP – Epaisseur et densité électronique en fonction du nombre de cycles de dépôt pour une concentration en alkoxyde de 10^{-3} mol / L ((a) et (c)) et 2.10^{-3} mol / L ((b) et (d)). Comparaison des alkoxydes Zr(IV) isopropoxyde, n-propoxyde et n-butoxyde à température ambiante. Temps de trempage = 60s.

On extrait le taux de croissance des films à partir des courbes des Figures 16 (a) et (b). Il est de 11 et 8,7 Å / cycle, respectivement pour le Zr(IV) n-propoxyde et le n-butoxyde à 10^{-3} mol / L, de 15,6 Å / cycle pour les deux alkoxydes à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Ces résultats signifient que toute condition étant égale par ailleurs (même temps de dépôt, même concentration d'alkoxyde et mêmes propriétés de surface avant dépôt), le butoxyde de zirconium est un peu plus réactif que le propoxyde de zirconium. La densité électronique du film obtenu avec du butoxyde vaut en moyenne $(2,33 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ électrons / Å² à 10^{-3} mol/L. Elle est inférieure à la densité électronique du propoxyde qui est de $(2,82 \pm 0,17) \cdot 10^{-5}$ électrons / Å² à la même concentration. Nous obtenons un résultat inverse dans le cas où l'on double la concentration en alkoxyde. En effet pour une concentration en alkoxyde de $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L, la densité électronique du butoxyde vaut en moyenne $(2,91 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ électrons / Å² et celle du propoxyde est de $(2,47 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ électrons / Å². Ce dernier résultat confirme la relation entre réactivité de l'alkoxyde et densité électronique : nous avons observé précédemment que le Ti(IV) n-butoxyde qui est moins réactif que le Ti(IV) isopropoxyde à 10^{-2} mol / L donnait des films avec une densité électronique plus importante. Il faut tout de même nuancer ces résultats au regard de l'erreur de mesure faite sur la densité électronique qui est de l'ordre de $(\pm 0,1 - 0,3) \cdot 10^{-5}$ électrons / Å².

La Figure 16 (b) ci-dessus montre l'évolution de l'épaisseur en fonction du nombre de cycles de dépôt pour le 1-propanol dilué dans de l'isopropanol. L'épaisseur augmente en moyenne de 16 Å par cycle ZrP pour le 1-propanol et de 38 Å par cycle de dépôt ZrP pour le 2-propanol. La rugosité du film obtenu à partir de l'alkoxyde dilué dans le 2-propanol est plus importante que celle obtenue à partir de l'alkoxyde dilué dans le 1-propanol. Elle est en moyenne pour un nombre de cycles compris entre 0 et 16 cycles ZrP de 40 Å. La densité électronique vaut $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ électrons / Å². Il est donc probable que le mélange Zr(IV) n-propoxyde et 2-propanol entraîne la formation d'un composé plus réactif : le Zr(IV) isopropoxyde qui aboutit à des taux de croissance par cycle plus élevés et des couches moins denses. Ceci est analogue à ce que nous avons obtenu pour les couches TiP.

En conclusion sur cette première analyse, l'obtention de films denses par dépôt séquentiel est possible à condition d'utiliser un alkoxyde de zirconium qui ne soit pas trop réactif. L'alkoxyde idéal serait le n-butoxyde qui permet de limiter les réactions d'autocondensation en solution et de greffer des films denses à chaque cycle.

1.4.2. Composition chimique des films ZrP étudiée par analyses RBS et NRA

La composition chimique de films de phosphate de zirconium, préparés à température ambiante (RT) à partir de Zr(IV) n-propoxyde ou de Zr(IV) n-butoxyde et d'acide phosphorique à 4.10^{-3} mol / L, a pu être estimée grâce à l'analyse RBS et via le logiciel de simulation Rump. Nous présentons ci-dessous les résultats de cette simulation pour trois concentrations en Zr(IV) n-propoxyde différentes (Tableau 4 – 32c ZrP pour 5.10^{-4} mol / L et 24c ZrP pour 10^{-3} et 2.10^{-3} mol / L) et deux concentrations en Zr(IV) n-butoxyde différentes (Tableau 9 – 24c ZrP pour 10^{-3} mol / L et 20c ZrP pour 2.10^{-3} mol / L) ainsi que les courbes expérimentales et modèles correspondant (Figures 35). Nous avons vu précédemment (Figure 15 (b)) que le nombre de cycle de dépôt n'avait pas d'influence sur la densité électronique, c'est pour cette raison que nous pouvons comparer ici des films élaborés pour des nombres de cycle ZrP différents.

Concentration (mol / L)	Composition du film						Conc. atomique ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	P / Zr
	O	Zr	Hf	P	C	Si		
$5 \cdot 10^{-4}$	5,5	0,985	0,015	1	0	0,25	120	1,01
10^{-3} M	5,2	0,985	0,015	0,9	0	0,1	140	0,91
$2 \cdot 10^{-3}$ M	5,1	0,985	0,015	0,95	0	0	175	0,96

Tableau 4 : Résultats RBS – Films ZrP obtenus par alternance de Zr(IV) n-propoxyde dilué dans le 1-propanol aux concentrations 5.10^{-4} , 10^{-3} et 2.10^{-3} mol / L, et de H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L (32c ZrP pour 5.10^{-4} mol / L, 24c ZrP pour 10^{-3} et 2.10^{-3} mol / L). Faisceau d'ions hélium incidents de 1,82 MeV.

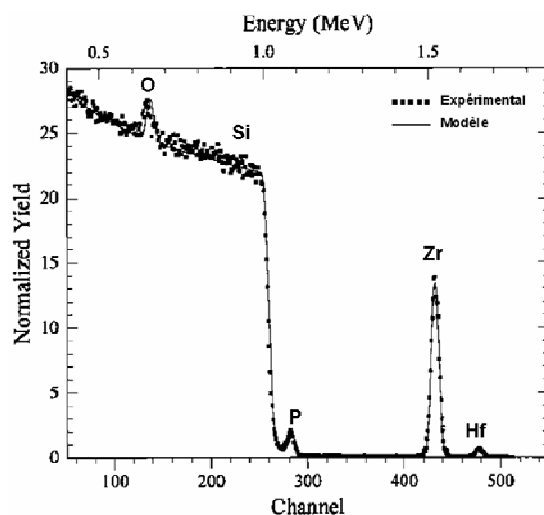


Figure 17 : Spectres RBS. Films ZrP - Courbes expérimentales et théoriques d'un film 24 cycles ZrP – Zr(IV) n-propoxyde à 2.10^{-3} mol / L. Spectres et modèles obtenus par J. Perrière.

Concentration (mol / L)	Composition du film						Conc. atomique ($\times 10^{15}$ at / cm^2)	P / Zr
	O	Zr	Hf	P	C	Si		
10^{-3} M	5,2	0,985	0,015	1,1	1	0,1	105	1,12
2.10^{-3} M	5,2	0,990	0,01	0,9	1,5	0,1	190	0,91

Tableau 5: Résultats RBS – Films ZrP obtenus par alternance de Zr(IV) n-butoxyde dilué dans le 1-butanol aux concentrations 10^{-3} et 2.10^{-3} mol / L, et de H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L (32c ZrP pour 5.10^{-4} mol / L, 24c ZrP pour 10^{-3} et 2.10^{-3} mol / L). Faisceau d'ions hélium incidents de 1,82 MeV.

Pour le Zr(IV) n-propoxyde, les rapports Zr / P sont donc très proches de l'unité quelle que soit la concentration en alkoxyde. On dépose donc pour ces trois concentrations quasiment un atome de zirconium pour un atome de phosphate. Afin de doser plus finement les éléments légers que sont le carbone et l'oxygène, on utilise une source de deutons (noyaux de deutérium ^2H) de 970 keV. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Concentration (mol / L)	Concentration Oxygène (x 10 ¹⁵ at / cm ²)	Concentration Carbone (x 10 ¹⁵ at / cm ²)	Epaisseur d'oxygène (Å)	Epaisseur reflecto (Å)	Porosité (%)
32c Zr n-prop. 5.10 ⁻⁴ M	117	16	243	257,6	6 %
24c Zr n-prop. 10 ⁻³ M	135	24	280	273,8	0 %
24c Zr n-prop. 2 10 ⁻³ M	157	23	326	375,2	13 %
24c Zr n-but. 10 ⁻³ M	101	15	210	222,8	6 %
20c Zr n-but. 2.10 ⁻³ M	130	21	270	300,5	10 %

Tableau 6 : Concentrations d'oxygène et de carbone totales obtenues avec Zr(IV) n-propoxyde et Zr(IV) n-butoxyde aux concentrations de 5.10⁻⁴, 10⁻³ et 2.10⁻³ mol / L et H₃PO₄ à 4.10⁻³ mol / L. Analyse NRA (Faisceau de deutons de 971 keV).

Toujours en faisant l'hypothèse qu'une couche d'atome d'oxygène recouvre sur une épaisseur de 2,7 Å en moyenne pour une concentration atomique de 1,3.10¹⁵ atomes / cm², les épaisseurs RBS sont calculées à partir des concentrations en oxygène de l'analyse NRA. Elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par réflectivité X. Le taux de carbone reste fixe et est proche de l'unité quelle que soit la nature et la concentration de l'alkoxyde étudié : ce résultat est surprenant car nous nous attendions à voir un taux de carbone plus élevé pour le butoxyde que pour le propoxyde. Cela nous montre que l'étape d'hydrolyse n'est pas complète à chaque dépôt et qu'il reste toujours environ 10-13 % de carbone associés aux groupements hydrolysés.

1.4.3. Etude du temps de dépôt de films ZrP

Les films ZrP que nous avons étudiés jusqu'à maintenant étaient le résultat de trempages successifs dans des solutions d'alkoxyde de zirconium, d'acide phosphorique et d'éthanol (solution de rinçage) pour des temps de trempage de 60 s dans chacune de ces

solutions. Nous cherchons ici à voir l'effet du temps de trempage sur la densité électronique, l'épaisseur et la rugosité des films.

La Figure 18 ci-dessous présente l'épaisseur obtenue par réflectométrie RX en fonction du nombre de cycles de dépôt ZrP (Zr(IV) n-propoxyde à 2.10^{-3} mol / L et H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L) en fonction des temps de trempage de 30 et 60 secondes, l'ensemble des autres paramètres étant égaux par ailleurs (même surface initiale de silice chimique et conditions d'humidité et de température identiques soit HR 25-30 % et $T \sim 25^\circ C$).

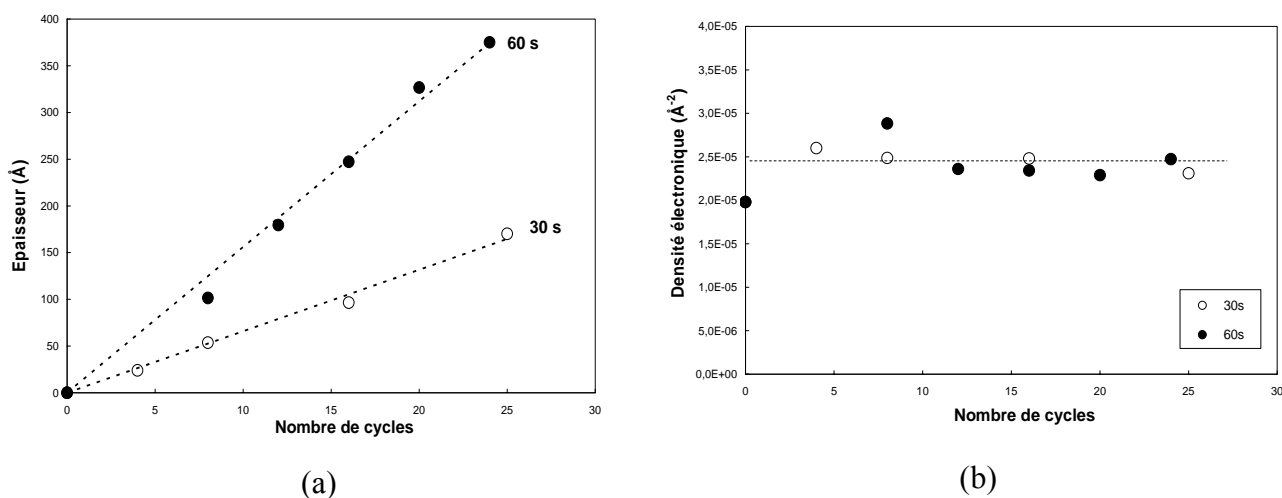


Figure 18 : Couches ZrP – (a) Epaisseur et (b) densité électronique en fonction du nombre de cycles de dépôt ZrP (Zr(IV) n-propoxyde à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L et H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L). Comparaison de la croissance du film en fonction du temps de trempage : 30s et 60s. Température ambiante.

La comparaison est effectuée pour un nombre de cycles de dépôts compris entre 0 et 25 cycles ZrP. D'après cette Figure, les films obtenus à 30s et à 60s ne croissent pas de la même épaisseur à chaque cycle de dépôt : $6,6 \text{ \AA/cycle}$ pour 30s et $15,6 \text{ \AA/cycle}$ pour 60s. Par contre elles ont exactement la même densité. Sachant qu'une monocouche est obtenue pour une épaisseur de l'ordre de $7 - 8 \text{ \AA}$, les couches élaborées à 60s traduisent le fait que nous déposons 2 monocouches ZrP à chaque étape.

Cette différence d'épaisseur entre 30s et 60s montre qu'en fait la cinétique d'adsorption est lente, probablement à cause de la gêne stérique due à la taille des monomères d'alkoxydes de zirconium. Nous n'avons malheureusement pas continué cette

étude en fonction du temps mais il aurait été intéressant de pouvoir effectuer des dépôts avec des temps de trempage plus longs pour optimiser la formation de monocouches denses. Certains auteurs ont étudié la cinétique de dépôt mais plutôt sur des polyélectrolytes comme Mallouk et al⁶ avec, par conséquent, des cinétiques de dépôt beaucoup plus lentes.

Une expérience réalisée par Ichinose et al.⁸ a permis de mesurer l'épaisseur en fonction du temps de trempage pour du $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ dilué dans un mélange toluène/éthanol à une concentration de 10^{-1} mol / L. Elle montre que l'adsorption des alkoxydes est complète entre 30 s et une minute de trempage, la fréquence de la balance à quartz (principe expliqué au chapitre I, paragraphe 2.1.3.1.) devenant constante pour des temps d'immersion plus important.

1.4.4. Effet du traitement thermique sur les couches Zr/P

1.4.4.1. Réflectivité X et ellipsométrie UV-Visible

Nous cherchons à montrer l'effet des traitements thermiques sur l'épaisseur, la densité et la rugosité des films ZrP. Une série d'échantillons sur lesquels nous avons déposé de 0 à 64 cycles de dépôt ZrP a été élaborée par alternance de Zr(IV) n-propoxyde dilué dans l'alcool parent de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L et d'acide phosphorique à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Les vitesses de retrait ($v = 1,9$ cm / mn) et les temps de séchages restent identiques ($t_{\text{séchage}} \sim 2$ minutes).

Nous avons étudié ces films par réflectométrie RX, ellipsométrie VUV et TEM. Les analyses par réflectométrie et ellipsométrie sont faites sur des échantillons de silicium recouvert de silice chimique et nous analysons les films avant traitement thermique (RT) et après des traitements thermiques successifs de 30 minutes dans un four à oxygène de 150°C à 350°C, sous atmosphère d'oxygène (procédure : montée en température d'une heure environ pour atteindre le palier, traitement de 30 minutes, puis descente en température d'une heure environ jusqu'à 25°C).

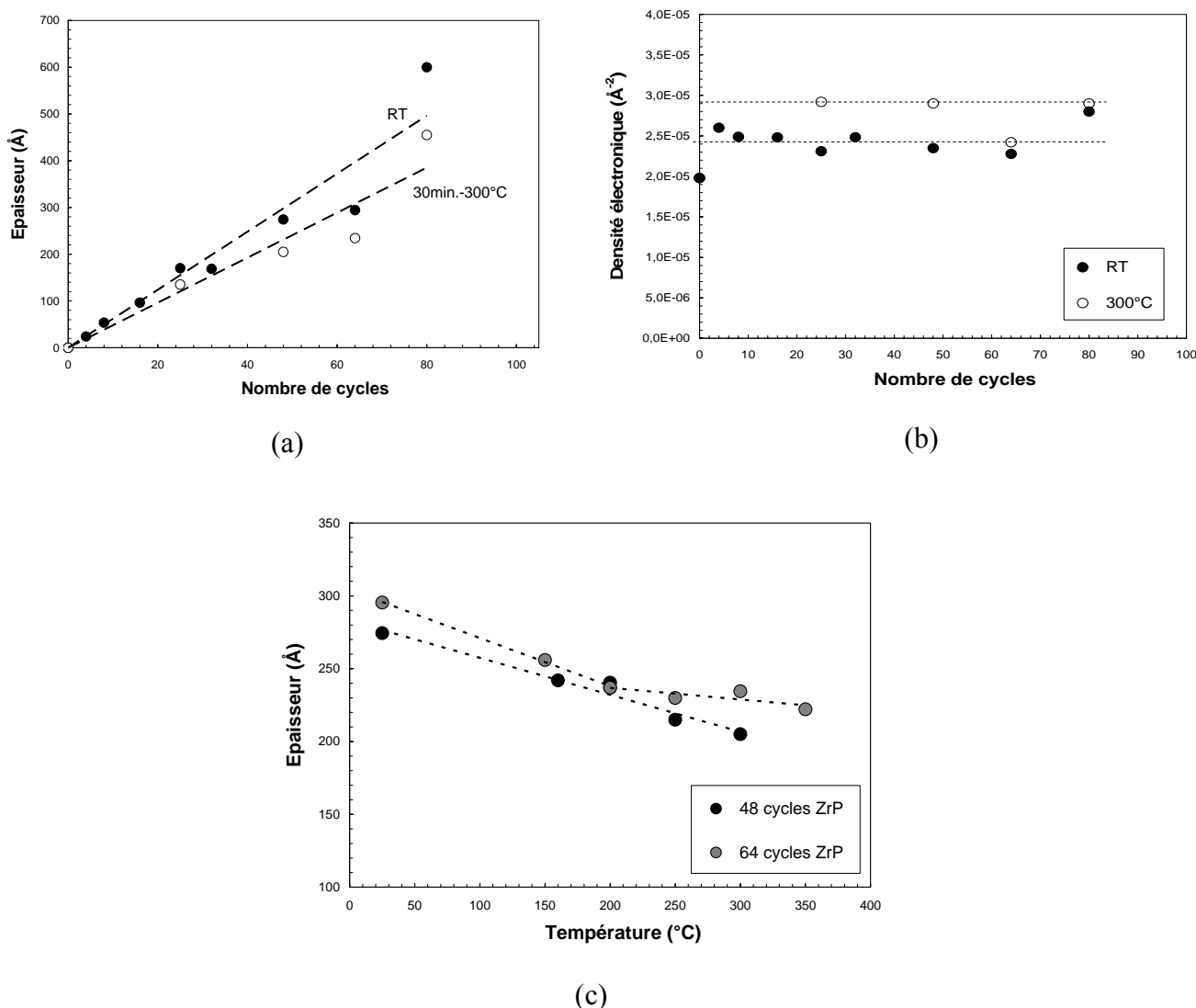


Figure 19 : Couches ZrP – (a) épaisseur et (b) densité électronique en fonction du nombre de cycles à température ambiante et après un traitement 30 min à 300°C sous air. c) épaisseur en fonction de la température de traitement thermique (RT à 350°C) pour 48 et 64 cycles ZrP. Zr(IV) n-propoxyde à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Temps de trempage = 30 s.

La Figure 19 a) montre l'épaisseur mesurée par réflectométrie RX en fonction du nombre de cycles de dépôt avant et après un traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. La croissance du film varie de 6,2 Å/cycle pour RT à 4,8 Å/cycle après traitement thermique. La Figure 19 (c) présente l'épaisseur en fonction de la température de traitement thermique pour 48 cycles ZrP et 64 cycles ZrP. Les deux films préparés à RT subissent des traitements thermiques successifs pendant 30 minutes de 25 à 350°C. La densité électronique

en fonction du nombre de cycles de dépôt est présentée dans la Figure 19 (b) ci-dessus à RT et après un traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. Cette densité électronique augmente après traitement thermique. Elle passe de $(2,47 \pm 0,12) \times 10^{-5}$ électrons / Å² à RT à $(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ électrons / Å² après traitement. En revanche elle n'évolue pas en fonction du nombre de cycles de dépôt ZrP. La rugosité du film déterminée par le modèle Parratt ne varie pas beaucoup après traitement thermique : elle est de l'ordre de 6 Å environ.

Cette augmentation de densité électronique observée en réflectométrie RX après traitement thermique s'accompagne d'une augmentation de l'indice réel n du film comme nous pouvons le constater sur la Figure 20 ci-dessous : film obtenu après 48 cycles de dépôt ZrP, en utilisant les mêmes conditions expérimentales que précédemment, avant et après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. L'indice de réfraction réel n est mesuré par ellipsométrie VUV et grâce au modèle de Cauchy transparent (Annexe C page 153) en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident qui varie entre 200 et 600 nm. L'indice réel moyen est d'environ 1,6 à température ambiante et atteint la valeur d'environ 1,7 après traitement thermique.

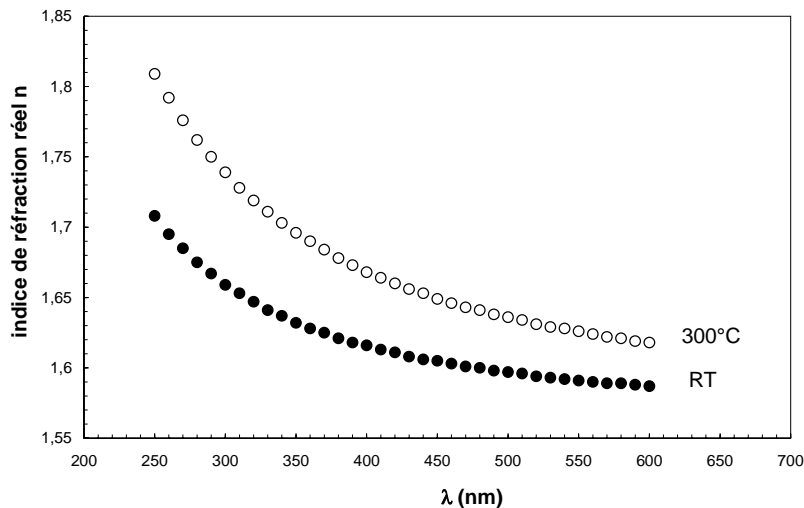


Figure 20 : Couche ZrP - Indice de réfraction réel d'un film obtenu après 48 cycles de dépôt ZrP avant et après traitement thermique. ZrP élaboré à partir de Zr(IV) n-propoxyde à $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L et de H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L sur une couche de silice chimique. Substrat = Silicium CZ de type n et d'orientation (100). Temps de trempage = 30 s.

1.4.4.2. Analyse TEM d'un film ZrP traité 30 min. à 300°C sous air

La Figure 21 ci-dessous montre deux clichés de microscopie électronique en transmission d'un même échantillon vu sur la tranche. Il s'agit d'un film ZrP obtenu après 25 cycles de dépôt (Zr(IV) n-propoxyde dilué dans le 1-propanol à 2.10^{-3} mol / L et H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L ; temps de trempage de 30s) à température ambiante sur du silicium Si(100). Ce film est ensuite traité thermiquement sous air 30 min à 300°C sous air.

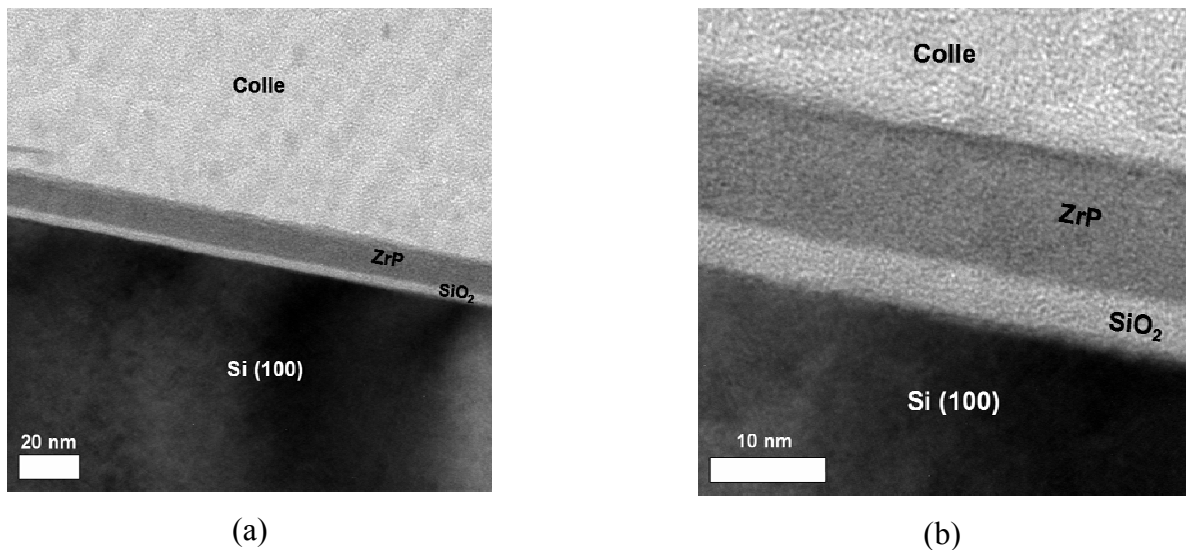


Figure 21 : Couche ZrP - Deux images d'un même film : 25 cycles ZrP élaborés à partir de Zr(IV) n-propoxyde à 2.10^{-3} mol / L et de H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L sur un empilement SiO_2 chimique / Si (100). Temps de trempage = 30 s. Traitement thermique sous air: 30 min à 300°C sous air. Clichés réalisés par K. Giannakopoulos. Electron Microscopy Laboratory. Athènes.

On constate que le film de ZrP est homogène aussi bien en composition qu'en épaisseur. Les épaisseurs du film ZrP et de la silice SiO_2 mesurées par cette technique valent respectivement 11,2-13,4 nm et 3,5-4,2 nm. L'épaisseur de ce même film ZrP mesurée en réflectométrie RX nous donnait une valeur de 17 nm à RT et 13,5 nm après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. Ces deux techniques convergent donc vers le même résultat en ce qui concerne l'épaisseur. Par contre la rugosité du film est plus difficile à évaluer sur ces clichés : elle est de l'ordre de ± 5 Å. Nous l'avons estimé à 7 Å en réflectométrie RX ce qui semble concorder. Ce film présente par ailleurs une morphologie de couche dense avec des interfaces nettes vis-à-vis du SiO_2 et de la surface extérieure (Figure 21 (b)). Le film ZrP ne présente pas de porosité visible après traitement thermique ce qui confirme les observations faites précédemment sur la densité électronique : la densité

électronique que nous avons mesurée par réflectométrie RX était de $2,54 \times 10^{-5}$ électrons / \AA^2 à RT et de $2,92 \times 10^{-5}$ électrons / \AA^2 après traitement thermique (ces densité sont supérieures à la densité électronique du composé cristallisé lamellaire α -ZrP qui est de $2,25 \times 10^{-5}$ électrons / \AA^2).

1.4.5. Propriétés diélectriques de couches Zr/P

Nous avons caractérisé les propriétés diélectriques de films ZrP obtenus par alternance de Zr(IV) n-propoxyde à 2.10^{-3} mol / L et de H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L avec des temps de trempage de 30 s sur un substrat de Si (100) de type n. Les mesures électriques sont effectuées grâce à un impédancemètre HP4192A et un programme écrit au laboratoire pour le piloter et mesurer la capacité du film (Annexe I page 169). Les échantillons sont des jonctions Métal – Isolant- Semiconducteur (ou MIS) (Métal = Au évaporé, Isolant = $\text{SiO}_2 + \text{TiP}$, Semiconducteur = Silicium de type n). On applique un potentiel entre le métal et le semiconducteur et on enregistre une valeur de capacité de la jonction MIS.

La Figure 22 ci-dessous montre l'évolution de la capacité totale (en fF / μm^2) en fonction de la tension continue pour deux fréquences différentes (1kHz et 50 kHz). L'échantillon est une couche de silice chimique de 3-4 nm préparée à température ambiante. La capacité en accumulation (capacité mesurée pour les tensions supérieures à la tension de bande plate soit dans notre cas de Figure autour de 2 V) diminue avec la fréquence. Plus la fréquence est élevée et moins les états d'interface (interface SiO_2/Si) ont le temps de répondre, ce qui veut dire que pour mesurer correctement la capacité, il faut se placer dans la zone de fréquence où les états d'interface ont le temps de répondre. Cette zone est comprise entre 100 Hz et 10kHz. La fréquence que nous avons choisie pour les mesures présentées ici est de 1 kHz.

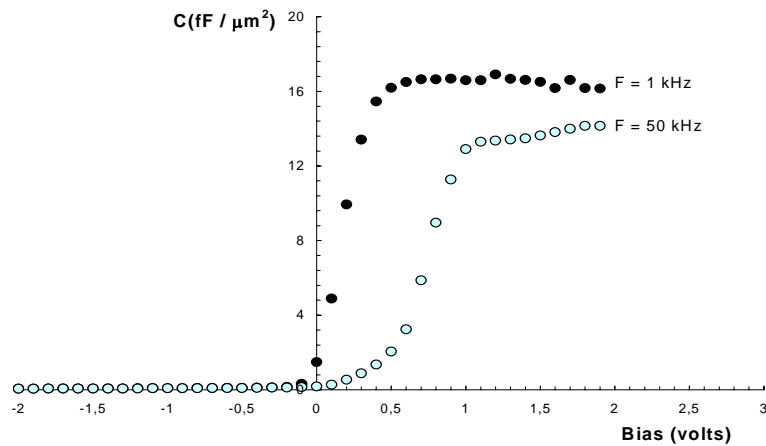


Figure 22 : Capacité surfacique (en fF / μm^2) en fonction de la tension (Bias) appliquée pour un film de SiO_2 chimique préparé à RT.

A cette fréquence, la capacité surfacique de la silice chimique est de l'ordre de $16 \text{ fF} / \mu\text{m}^2$. Nous présentons ci-dessous sur les Figures 23 (a) et (b), l'évolution de la capacité totale de l'isolant « film ZrP + SiO_2 » en fonction de la tension appliquée entre le contact ohmique et le plot d'or pour un nombre de cycles de dépôt de 16, 32, 48 et 80 cycles ZrP à température ambiante et après traitement thermique 30 min. à 300°C sous air.

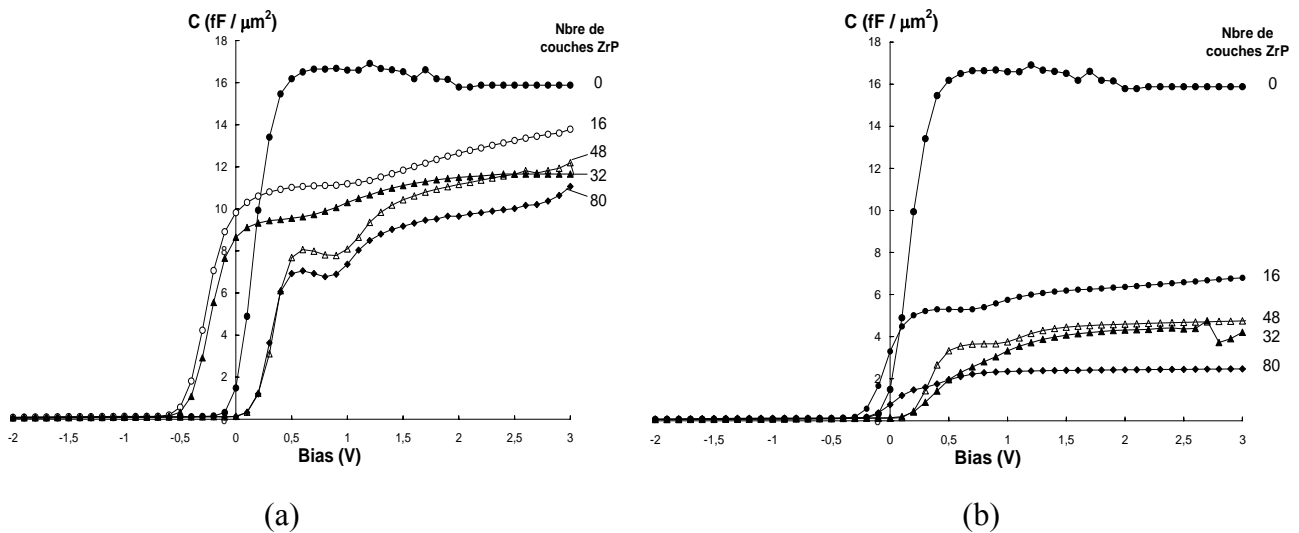


Figure 23: Couches ZrP - Capacité surfacique (en fF / μm^2) totale en fonction de la tension (Bias) appliquée (a) à température ambiante et (b) après traitement thermique 30 min. à 300°C sous air. Zr(IV) n-propoxyde $2.10^{-3} \text{ mol} / \text{L}$ et H_3PO_4 à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / \text{L}$. Silicium CZ de type n orientée (001). Surface des plots d'or = $3,3 \text{ mm}^2$. $f = 1 \text{ kHz}$ et amplitude du signal = $0,1 \text{ V}$.

On constate un « coude » entre 0,5 et 1,2 V sur certaines courbes à température ambiante et après traitement thermique (ex : 48 c ZrP). L'hypothèse la plus probable de ce phénomène est celle d'un effet capacitif supplémentaire lié à une densité de pièges accepteurs à l'interface entre la silice et le film ZrP, comme l'ont montré J. L. Aufran et al⁷ sur des films de HfO₂ déposés par ALCVD sur de la silice : les auteurs de cet article observent une disparition progressive de ce coude pour des fréquences de mesure croissantes à température ambiante que nous observons nous aussi (ex : 48 cycles ZrP Figure 25 ci-dessous entre 1kHz et 50 kHz). Par contre après un traitement thermique de 30 min à 300°C sous air, ce phénomène est nettement moins prononcé car on a annihilé les défauts liés aux pièges à l'interface silicium/film. Il reste néanmoins présent (ex : 48 cycles ZrP).

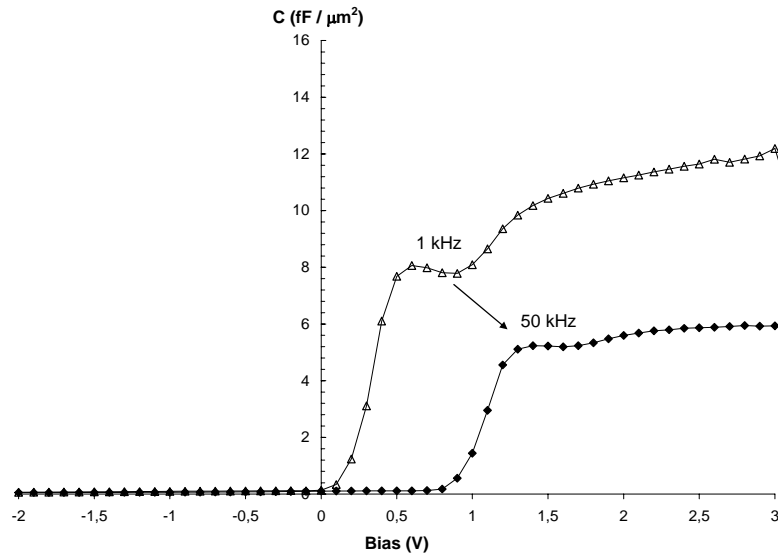


Figure 24 : Capacité surfacique (en fF / μm^2) totale en fonction de la tension (Bias) appliquée pour 48 cycles ZrP à température ambiante suivant les fréquences d'excitation de 1kHz et 50 kHz. Zr(IV) n-propoxyde $2 \cdot 10^{-3}$ mol / L et H₃PO₄ à $4 \cdot 10^{-3}$ mol / L. Silicium CZ de type n orienté (001). Surface des plots d'or = $3,3 \text{ mm}^2$. amplitude du signal = 0,1 V.

Nous voyons sur les Figures 23 (a) et (b) précédentes une variation du seuil de la capacité, correspondant à la tension à partir de laquelle la capacité mesurée commence à augmenter : effets de translation observés sur la courbe C(V). Elle varie entre - 0,7 V et 0,3 V. Il est bien établi que la caractéristique C(V) d'une structure MIS non idéale se déplace le long de l'axe des tensions (Bias) en raison de charges fixes à l'intérieur de l'oxyde et non de phénomènes à l'interface oxyde-semiconducteur : le déplacement de cette caractéristique

vers les tensions positives (respectivement négative) est dû à la présence de charges négatives (respectivement positive) dans l'oxyde^{8,9,10}. Des études récentes montrent que dans le cas de films minces de quelques nanomètres, une inhomogénéité latérale de distribution de charges dans l'oxyde peut entraîner des déplacements de la caractéristique C(V)¹¹. Certains auteurs utilisent la méthode de la goutte de mercure^{12, 13} qui a l'avantage d'épouser la surface et permet donc un meilleur contact entre l'électrode et l'isolant. Le seul inconvénient de cette méthode est que la surface de contact n'est pas facile à contrôler et à déterminer.

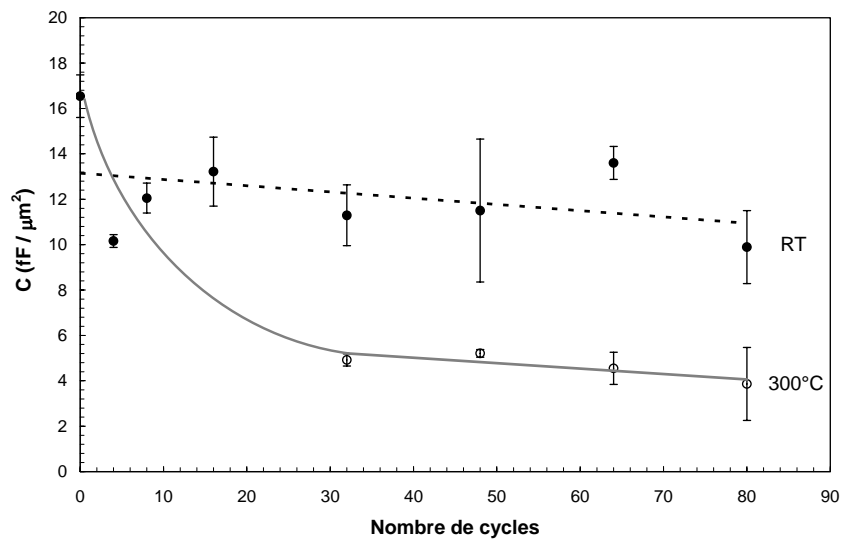


Figure 25 : Couches ZrP - Evolution de la capacité totale du film ZrP en fonction du nombre de cycles de dépôt. Zr(IV) n-propoxyde 2.10^{-3} mol / L et H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L. Surface des électrodes = $3,3 \text{ mm}^2$ et $f = 1\text{kHz}$.

La Figure 25 ci-dessus montre l'évolution de la capacité surfacique (en fF / μm^2) en fonction du nombre de cycles de dépôt ZrP à température ambiante et après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. Les barres d'écart type correspondent à un échantillonnage de 8 mesures sur le même film (test de 8 plots d'or répartis sur une surface de 4 cm^2). La dispersion des valeurs est forte pour les capacités mesurées à température ambiante. Elle se réduit fortement après traitement thermique : ce résultat nous indique que le film est plus homogène après traitement thermique puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la densité de pièges aux interfaces se réduit.

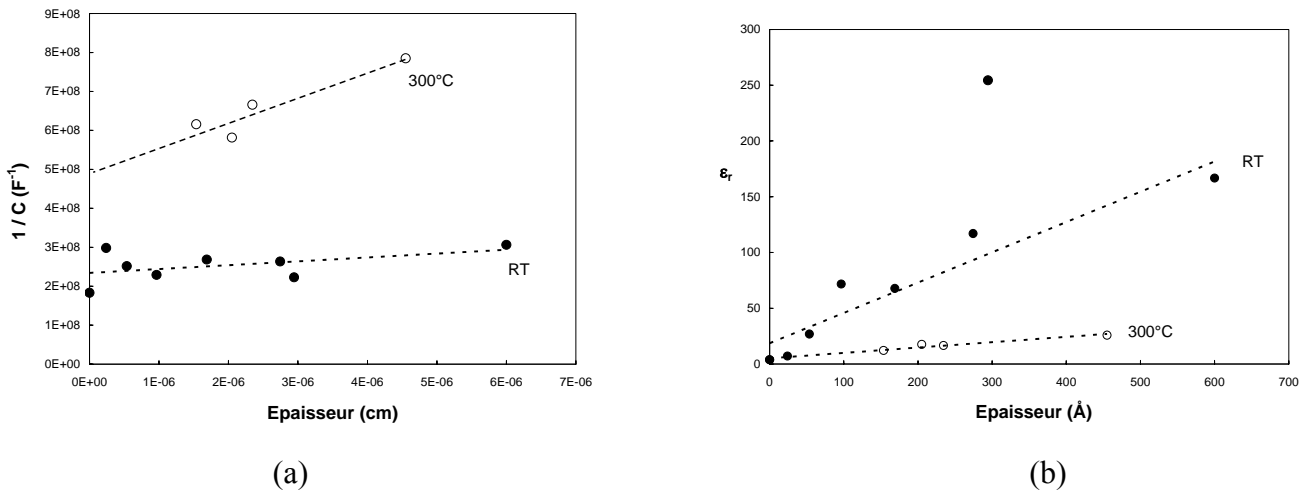


Figure 26 : Couches ZrP. (a) Inverse de la capacité totale (en F^{-1}) en fonction de l'épaisseur (en cm) et (b) Evolution de la constante diélectrique relative mesurée à $f=1kHz$ en fonction de l'épaisseur pour des films non-traités (RT) et traités thermiquement 30 min à $300^\circ C$ sous air. Zr(IV) n-propoxyde à 2.10^{-3} mol / L et H_3PO_4 à 4.10^{-3} mol / L.

Nous mesurons la constante diélectrique de ces films de deux manières différentes. Nous faisons d'abord l'hypothèse que les propriétés du film ne changent pas en fonction du nombre de cycles (analyse de la Figure 26 (a)) et nous estimons la constante diélectrique moyenne. Puis dans une deuxième approche, nous calculons la constante diélectrique relative pour chaque film (analyse de la Figure 26 (b)). La Figure 26 (a) représente l'inverse de la capacité totale ($1 / C$) des films (SiO_2+ZrP) en fonction de l'épaisseur avant et après traitement thermique 30 min à $300^\circ C$ sous air. La courbe de tendance passant par ces points nous donne une pente ($= 1 / \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S$) et une ordonnée à l'origine ($= 1 / C_{SiO_2}$) suivant la relation :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{e_{ZrP}}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}$$

avec C : capacité totale du film ($SiO_2 + TiP$).

C_{SiO_2} : capacité de la silice.

e_{ZrP} : épaisseur du film ZrP

ϵ_r : constante diélectrique relative du film ZrP.

ϵ_0 : permittivité du vide ($= 8,82 \times 10^{-12}$ F / m).

S : surface de l'or évaporé en face avant ($S = 0,0033$ cm^2).

De l'ordonnée à l'origine nous pouvons estimer la capacité de la silice. Connaissant sa constante diélectrique ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,8-3,9$) nous pouvons en déduire son épaisseur qui est d'environ 27 Å à température ambiante et de 57 Å après traitement thermique, ce qui est en accord avec les mesures de réflectivité X pour la mesure à RT uniquement. De la pente de ces courbes, nous déduisons une constante diélectrique moyenne du dépôt ZrP qui vaut environ 350 à température ambiante et 55 après traitement thermique. Cette diminution importante de la constante diélectrique du film est liée probablement au fait que la structure élaborée à température ambiante comporte un grand nombre de liaisons hydrogène et de molécules d'eau, donc autant de dipôles électriques. Le traitement thermique a donc pour effet de déshydrater le film et d'abaisser sa constante diélectrique, malgré la densification.

La Figure 26 (b) présente la constante diélectrique relative des films ZrP en fonction de l'épaisseur. On observe une augmentation de cette constante avec l'épaisseur qui d'ailleurs est plus importante à température ambiante qu'après traitement thermique. Ce résultat montre que la couche ZrP est probablement très inhomogène en épaisseur à température ambiante et qu'elle est largement court-circuitée par des trous : on mesure alors une capacité proche de celle de la silice peu dépendante du nombre de cycles. Après un traitement thermique à 300°C sous air, on observe une homogénéisation de l'épaisseur de la couche.

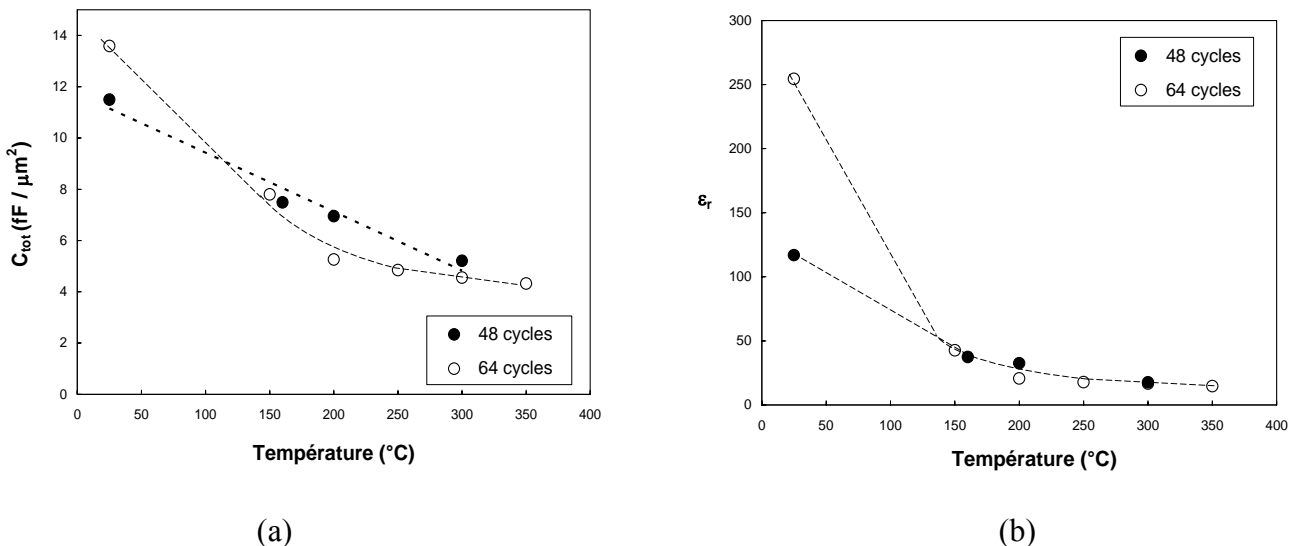


Figure 27 : Couches Zr-(HPO₄). 48 et 64 cycles de dépôts ZrP (a) Evolution de la capacité totale du film mesurée à $f=1\text{kHz}$ en fonction de la température de traitement thermique et (b) constante diélectrique relative déduite de cette capacité en fonction de la température de traitement thermique.

La déshydratation du film s'accompagne d'un effet de densification et de retrait avec la température de traitement thermique : effet des traitements thermiques successifs entre 25 et 350°C par pas de 50°C sur la capacité totale SiO₂+ZrP et la constante diélectrique relative ϵ_r de 48 cycles et 64 cycles de dépôt ZrP. Les Figures 27 (a) et (b) ci-dessus montrent que la capacité totale et la constante diélectrique du film ZrP diminuent progressivement pour atteindre une valeur stable vers 350°C. Ces résultats se corrélaient bien avec la densité massique qui passe de 2,8-2,9 pour RT à 3-3,6 après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air (densité massique déduite de la densité électronique que nous avons mesuré par réflectométrie RX). Dans ce cas, une densification devrait augmenter la constante diélectrique or c'est l'effet contraire que nous observons. C'est donc l'effet de déshydratation qui l'emporte.

1.5. Conclusion sur les couches Ti/P et Zr/P

Les phosphates sont des composés originaux que l'on ne pourrait pas élaborer aisément par des techniques physiques classiques telles que la pulvérisation cathodique ou la CVD (Chemical Vapor Deposition). Après avoir montré que le dépôt séquentiel sur des films TiP était possible, nous avons réalisé une étude complète de films ZrP. Les phosphates de zirconium et de titane sont des systèmes qui donnent spontanément des structures bidimensionnelles à température ambiante. Plusieurs études ont déjà été réalisées sur des dépôts séquentiels de α -ZrP en feuillets (publication de T. E. Mallouk). La composition chimique de ces feuillets montre un rapport Zr / P de 1/2. Cependant, à la différence de ces travaux, nous avons réussi à élaborer des arrangements périodiques de monocouches dans un rapport Zr / P (ou Ti / P) proche de 1. Ces compositions sont originales et ne correspondent pas aux phases thermodynamiquement stables en solution telles que α ZrP (ou α TiP) qui auraient donné un rapport Ti / P = 1/2. C'est donc le mécanisme de dépôt qui induit la composition chimique et non pas la thermodynamique.

Les résultats montrent que des dépôts séquentiels de monocouches phosphatées successives sont possibles à condition de bien contrôler, pour un alkoxyde donné et pour une surface donnée (surface de silice chimique), les paramètres critiques que sont la concentration de l'alkoxyde, la nature de l'alcool de dilution, les temps de trempage /

désorption / séchage. Nous avons mis en évidence pour les alkoxydes de titane et de zirconium, l'influence de la nature de l'alkoxyde sur la densité finale du film ainsi que sur son épaisseur : le composé dont la chaîne carbonée du radical est la plus longue présente une réactivité moins bonne que les composés à chaînes plus courtes. Cependant, pour des solutions suffisamment diluées, la différence de densité est moins prononcée. L'analyse par les deutons nous indique que le taux de carbone reste constant quelle que soit la concentration ou la nature du film. Cela indique que l'étape de désorption (rinçage) n'est pas assez efficace à chaque cycle de dépôt et que le recouvrement de la surface est probablement incomplet à chaque étape.

L'évaluation de la densité est un point délicat à discuter selon les méthodes d'analyse utilisées. En effet, la densité électronique obtenue par réflectométrie RX ne coïncide pas toujours avec la densité déduite des analyses RBS. Les films déposés sont, d'après les mesures faites en réflectométrie RX, relativement homogènes. L'épaisseur mesurée par cette technique et par ellipsométrie nous donne des résultats similaires. Ces composés ne cristallisent pas spontanément à température ambiante comme on pourrait s'y attendre pour des composés modèles tels que α TiP ou α ZrP. Mais c'est probablement lié au fait que la cristallisation devrait être associée à une séparation de phase de type $2 \text{Zr(OH)PO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{ZrP}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Son épaisseur diminue avec des températures de traitement thermique croissantes. Nous déduisons à partir de ce constat et des mesures ellipsométrique, que les films élaborés à température ambiante présentent une certaine porosité. Nous en déduisons que le traitement thermique conduit à la diminution du nombre de molécules d'eau, emprisonnées soit dans la microporosité soit directement dans la structure du film. La constante diélectrique des films obtenus à température ambiante est élevée ($\kappa \sim 300$). Ceci conforte l'hypothèse d'une eau d'hydratation dans la structure du film. Cette constante diélectrique diminue par déshydratation même si le film se densifie dans le même temps. La constante diélectrique reste quand même élevée après traitement thermique (de l'ordre de 40-50). Ceci fait des phosphates de zirconium des matériaux potentiellement intéressants et originaux pour des applications aux diélectriques de grille par exemple.

2. Caractérisations physiques et propriétés luminescentes de couches La/P dopées Europium

2.1. Dépôt séquentiel d'oxydes aux propriétés luminescentes

2.1.1. Généralités sur les matériaux luminescents

Les matériaux luminescents sont des matériaux organiques ou inorganiques capables de convertir une certaine forme d'énergie (mécanique, électrique...) en énergie électromagnétique : émission de photons dans une gamme de longueurs d'onde donnée. On les nomme aussi luminophores. Les matériaux luminescents trouvent leurs champs d'applications dans des domaines aussi variés que les lampes fluorescentes, les tubes cathodiques, les lasers, les diodes électroluminescentes, les marqueurs biologiques¹⁴. A l'exception des semi-conducteurs à Gap direct (ex : AsGa), peu de matériaux inorganiques possèdent des propriétés luminescentes intrinsèques. Ils nécessitent en général l'adjonction d'impuretés dopantes (appelées activateurs ou centre luminescents). La matrice inorganique joue dans ce cas le rôle de sensibilisateur : l'énergie de la lumière excitatrice est alors transférée vers les ions activateurs (Figure 28 ci-dessous).

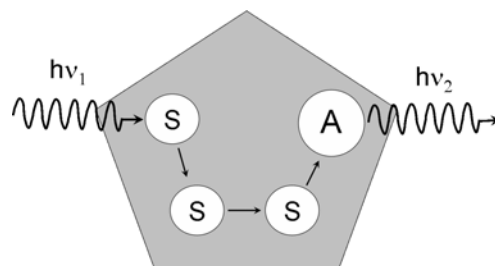


Figure 28 : Mécanisme de transfert d'énergie d'un photon excitateur $h\nu_1$ d'un sensibilisateur S (molécule de la matrice inorganique) vers un centre activateur A (ion dopant) qui émet un photon d'énergie différente $h\nu_2$.

On peut synthétiser ces matériaux sous forme de nanoparticules^{15,16} (ex : vanadate d'yttrium YVO_4 dopé à l'euporium), de poudres¹⁷ et plus récemment sous forme de films¹⁸. Nous nous intéressons ici à l'élaboration de films par dépôt séquentiel d'oxydes ayant des propriétés luminescentes.

2.1.2. Dépôt séquentiel d'oxydes luminescents par voie sol-gel

Des dépôts alternés d'oxydes simples et d'ions lanthanides^{19,20} ont été étudiés dans le but de mieux contrôler la croissance des films couche par couche et d'améliorer le rendement de luminescence. J. Sun et al.²¹ ont ainsi réalisés des dépôts alternés d'oxyde de titane et d'ions europium Eu^{3+} par voie sol-gel : systèmes binaires $(\text{TiO}_2 / \text{Eu}^{3+})_n$ et ternaires $(\text{TiO}_2 / \text{PAA} / \text{Eu}^{3+})_n$ avec PAA = acide polyacrylique et n = nombre de répétition. Les auteurs cherchent à utiliser les couches TiO_2 comme sensibilisateurs afin de transférer l'énergie excitatrice absorbée vers les centres luminescents (ou activateurs) que sont les ions europium Eu^{3+} . Les auteurs observent les propriétés de photoluminescence de l'ion europium Eu^{3+} dans des structures ternaires $(\text{TiO}_2 / \text{PAA} / \text{Eu}^{3+})_n$. Les spectres d'émission (excitation à $\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm) et d'excitation (excitation à $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) montrent que l'intensité des raies augmente linéairement avec le nombre de séquences de dépôt (Figure 29 (b)), notamment pour la raie à 615 nm. Cette tendance est aussi observée sur le spectre d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm).

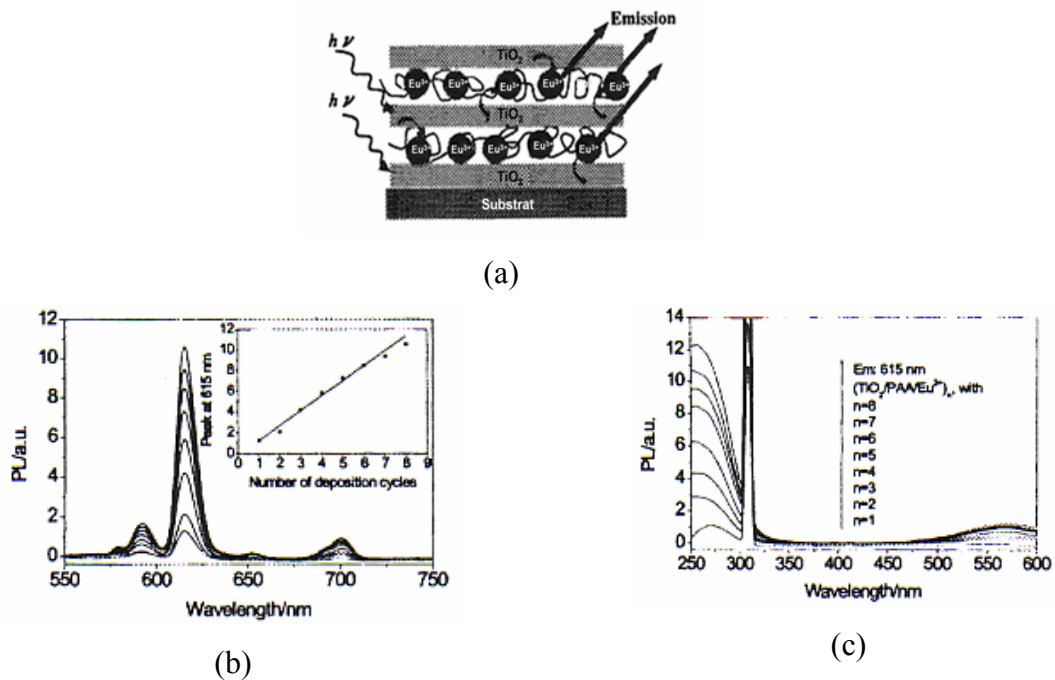


Figure 29 : Systèmes ternaires $(\text{TiO}_2 / \text{PAA} / \text{Eu}^{3+})_n$ – $n = 1$ à 8 cycles de dépôt (a) Illustration du processus de transfert d'énergie entre le TiO_2 et les ions europium Eu^{3+} , (b) spectres d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm) et (c) spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm). D'après J. Sun et al.⁹.

M. Yu et al.²² ont élaboré des films de $\text{LaPO}_4 : \text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) par dip-coating sur des substrats de verre et sur des substrats de silicium via une procédure de lithographie « douce » (soft-lithography).

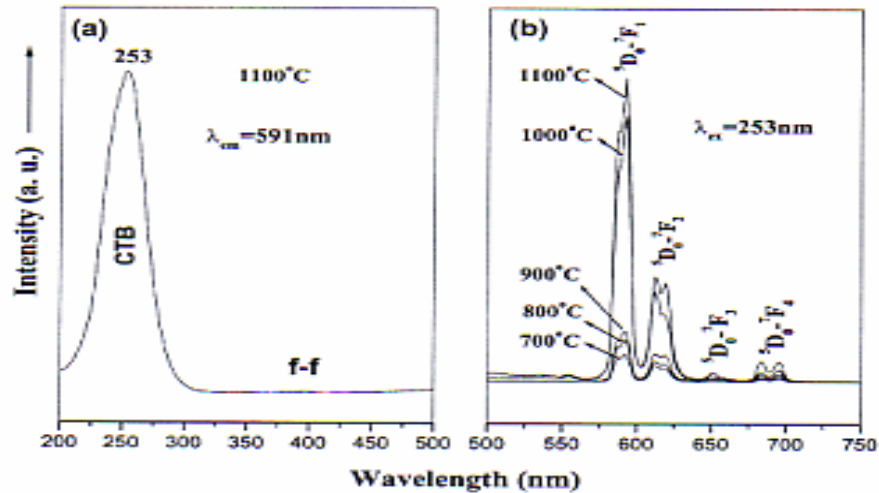


Figure 30 : Spectres (a) d'excitation et (b) d'émission sur des films $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ traités à différentes températures. D'après M. Yu et al.²⁶.

Le spectre d'excitation (excitation sous UV – Figure 30 (a)) présente une bande large intense vers 253 nm, résultat d'un transfert de charge entre l'oxygène et l'euprium (CTB). Les transitions f-f de l'euprium Eu^{3+} pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 500 nm, ne sont pas observables sur cette Figure car leur intensité est trop faible par rapport au transfert de charge oxygène-euprium CTB. Le spectre d'émission se compose des raies d'émission ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3$ et 4) de l'euprium Eu^{3+} : émission orange-rouge. La décroissance, de l'intensité de la raie d'émission ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ à 591 nm correspondant à différents temps de vie τ et pour différents traitements thermiques est présentée sur la Figure 31 ci-dessous.

Le temps de vie augmente avec la température de traitement thermique : $\tau = 2,73$ ms pour 700°C à $\tau = 4,27$ ms pour 1100°C . L'interprétation de ces résultats est que les impuretés telles que -OH ou CH_2 décroissent avec la température de traitement thermique. Par conséquent, les effets de quenching (effets qui font décroître l'intensité des raies d'émission) liés à la présence de ces impuretés s'atténuent d'où une augmentation du temps de vie de la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$.

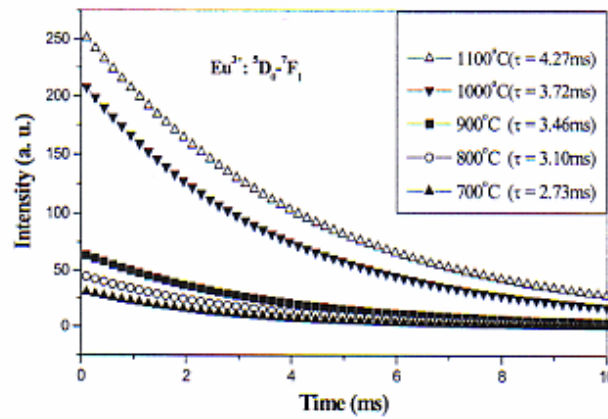


Figure 31: Temps de vie des ions Eu^{3+} de la raie ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ sur des films $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ en fonction de la température de traitement thermique ($\lambda_{\text{ex}} = 253 \text{ nm}$). D'après M. Yu et al.²⁶.

Les mêmes auteurs ont essayé de déposer, par dip-coating, une solution colloïdale contenant le composé $\text{La}_{0,44}\text{Ce}_{0,4}\text{Tb}_{0,16}\text{PO}_4$ en cinq trempages successifs au lieu d'un afin de voir si il est possible de mieux contrôler l'épaisseur du film. Le résultat vue en coupe (Figure 32 (a)) et vue de dessus (Figure 32 (b)) de ce film sur une image SEM (Scanning Electron Microscopy) montre que la rugosité du film est importante (épaisseur qui varie entre 1 et 1,5 μm) et qu'il comporte un certain nombre de craquelures.

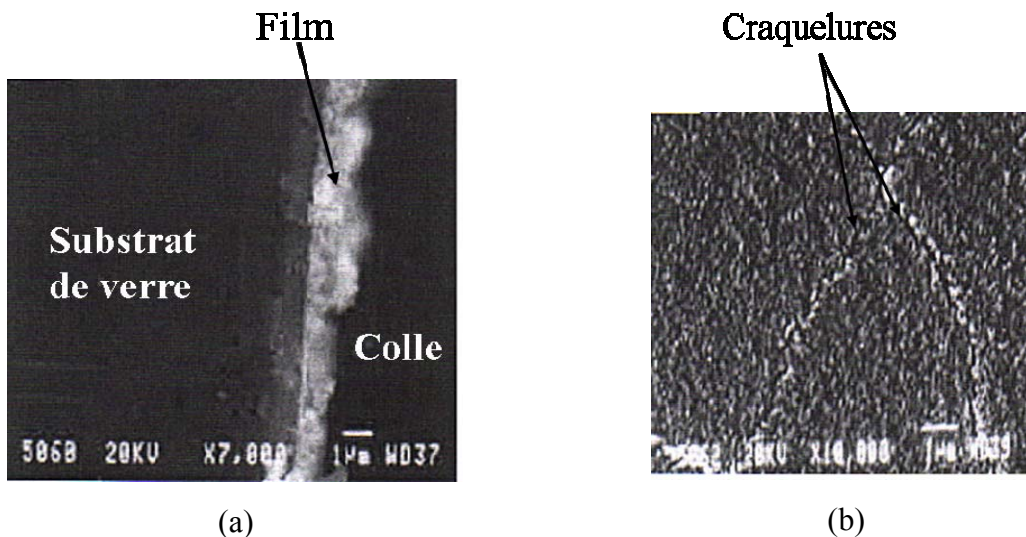


Figure 32 : Images SEM (a) vue en coupe et (b) vue de dessus d'un film $\text{La}_{0,44}\text{Ce}_{0,4}\text{Tb}_{0,16}\text{PO}_4$ de 1-1,5 μm .

Nous essaierons d'améliorer la qualité de ces films en élaborant, par la suite, des couches alternées La/P dopées europium, homogènes et minces (épaisseur comprise entre 20 et 40 nm) par notre méthode de dépôt séquentiel.

2.2. Conditions expérimentales pour l'élaboration des couches La/P

La préparation de surface initiale est la même que pour les autres études (Annexe A page 140). Elle aboutit à la formation d'une surface de silice chimique recouverte de fonctions hydroxyles $-(OH)$ réactives. Quatre dépôts alternés dans une solution de Zr(IV) n-propoxyde à 6.10^{-3} mol / L (dilution dans l'alcool parent) et dans de l'eau milli-Q permettent d'obtenir une fine couche de ZrO_2 . Nous souhaitons élaborer une couche de ZrO_2 pour améliorer la qualité de l'accrochage entre le substrat et le film LaP. Nous préparons sous agitation, pendant environ 1h, une solution de 1-propanol distillé dans laquelle nous dissolvons $LaCl_3.7H_2O$ (Lanthanum(III) Chloride heptahydrate, Aldrich CAS N°10025-84-0, pureté à 99,999%) et $EuCl_3.6H_2O$ (Europium(III) Chloride hexahydrate, Aldrich CAS N° 13759-92-7, pureté à 99,9%) dans des proportions molaires de 95% $LaCl_3$ pour 5% $EuCl_3$, afin d'obtenir une solution de concentration 5.10^{-3} mol / L. Une solution d'acide orthophosphorique (SDS 1590215, pureté à 85%) est diluée dans de l'eau distillée à la concentration de 5.10^{-3} mol / L.

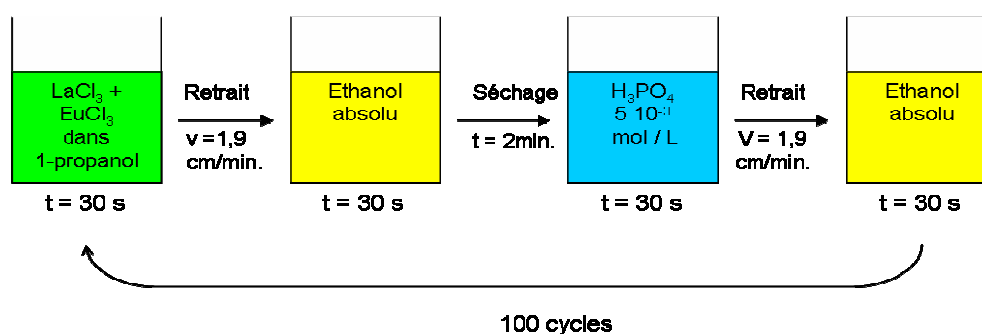


Figure 33 : Etapes d'élaboration d'un phosphate de lanthane par dépôt alterné dans un mélange $LaCl_3+EuCl_3$ et dans de l'acide phosphorique.

L'échantillon est ensuite trempé alternativement dans des solutions de $LaCl_3+EuCl_3$ et de H_3PO_4 avec des temps de trempage de 30s par solution. Une étape intermédiaire de rinçage dans l'éthanol absolu pendant 30s est réalisée entre les dépôts, afin de désorber les

molécules physisorbées. La Figure 33 ci-dessus résume ces séquences de trempage alternés. Nous réalisons un film constitué de 100 cycles de dépôts de phosphate de lanthane, que nous appellerons LaP par la suite.

2.3. Épaisseur et morphologie des couches La/P par analyse TEM

Un échantillon constitué d'un empilement LaP / ZrO₂ / SiO₂ / Si(001), traité thermiquement 30 min à 300°C sous air a été analysé au laboratoire « Electron Microscopy Laboratory » à Athènes (Grèce) par K. Giannakopoulos sur un microscope TEM à haute résolution Philips CM20. On distingue sur les images TEM ci-dessous (Figures 34 (a) et (b)) de gauche à droite, le silicium Si (001), une couche de silice chimique de 3-4 nm, une couche de ZrO₂ de 3-4 nm, une couche LaP de 17 – 23 nm d'épaisseur moyenne et la colle ayant servie à la préparation de l'échantillon TEM.

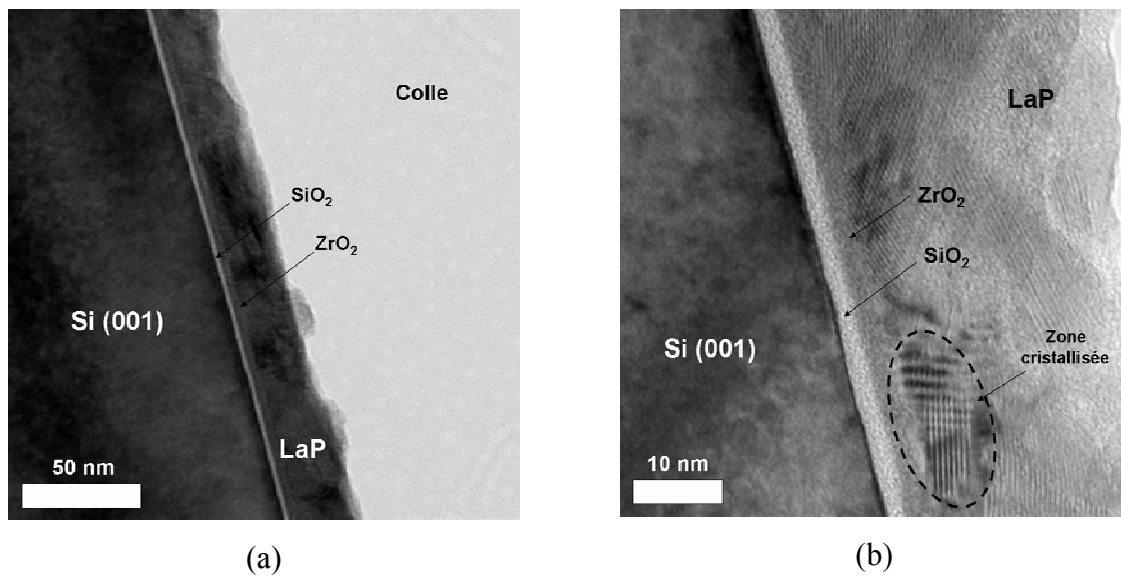


Figure 34: Couche La/P. Deux images TEM haute résolution vue en coupe - 100 cycles LaP déposés sur un empilement ZrO₂ / SiO₂ / Si (001). Echantillon traité 30 min à 300°C sous air. Clichés réalisés par K. Giannakopoulos. Electron Microscopy Laboratory. Athènes.

Les couches SiO₂ et ZrO₂ sont homogènes et les interfaces Si (001)/SiO₂, SiO₂/ZrO₂ et ZrO₂ / LaP sont nettes. La zircone déposée sur SiO₂ a bien joué son rôle d'accroche vis-à-vis du film LaP. Nous montrons aussi que l'on peut contrôler par dépôt séquentiel la croissance des films ZrO₂ au moins à partir d'une épaisseur de 3-4 nm : l'étude de la zircone

ZrO₂ a montré au chapitre II, que l'on pouvait descendre en épaisseur jusqu'à 5 nm (études par ellipsométrie UV-Visible et réflectivité X) mais cela n'avait pas encore été confirmé par l'analyse TEM.

La rugosité du film LaP est importante (de l'ordre de ± 7 nm). Malgré cette rugosité, en grande partie liée à la présence de grains visibles sur le cliché Figure 34 (a), le film est homogène et de l'ordre de 20 nm environ : ceci correspond à un taux de croissance du film de l'ordre de 2 Å / cycle. On arrive donc à contrôler la croissance du film par un dépôt séquentiel de monocouches malgré les effets de rugosité observés. On remarque, sur le cliché de la Figure 34 (b), la présence de domaines cristallins de l'ordre de 10-20 nm en taille, qui se sont formés à température ambiante. Un échauffement local par le faisceau d'électrons, comme nous l'avons observé sur des films de zircone (chapitre II), n'est pas exclu. Il est cependant peu probable que ce phénomène se soit produit car nous observons une cristallisation du film à température ambiante grâce à la diffraction des rayons X.

2.4. Cristallinité des films à température ambiante et après traitement thermique

En effet, l'analyse du film LaP élaboré à température ambiante, par la diffraction des rayons X, montre le diffractogramme caractéristique d'une poudre bien cristallisée (Figure 36). Les pics de diffraction permettent d'identifier la phase Rhabdophane LaPO₄.0,5H₂O (fichier JCPDS 00-046-1439)²³. La largeur des pics β à mi-hauteur a été estimée manuellement sur le diffractogramme (Figure 35). Le tracé du diagramme Williamson-Hall (Figure 36 ci-dessous) nous indique que les cristallites ont une taille d'environ 13 nm en bon accord avec celle des cristallites observées par l'analyse TEM. Le principe de ce tracé est expliqué en Annexe B page 148.

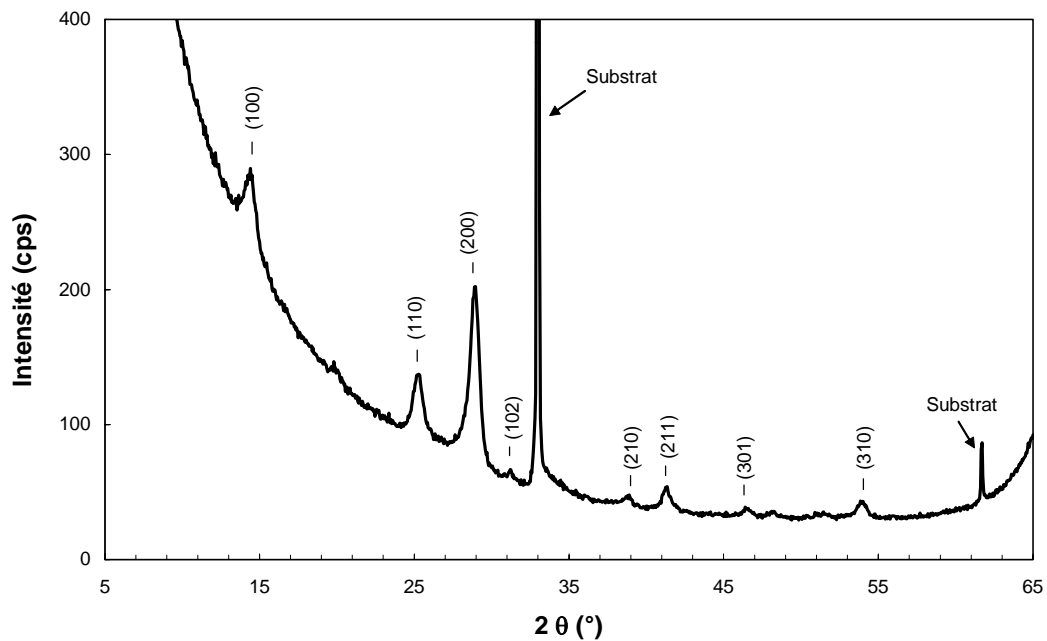


Figure 35 : Diffractogramme d'un film obtenu après 100 cycles de dépôt LaP à température ambiante. Temps de trempage = 30s.

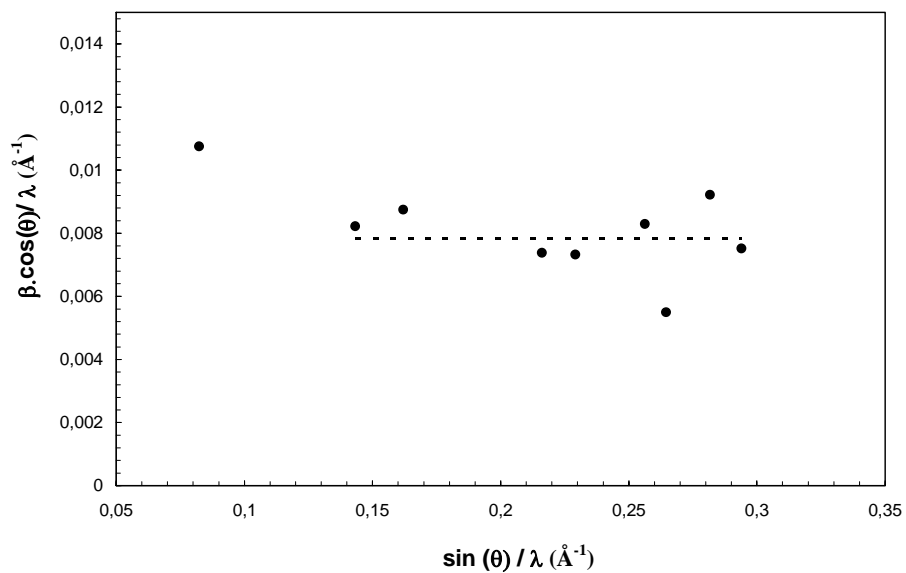


Figure 36 : Diagramme Williamson-Hall pour le composé rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ – 100 cycles LaP à température ambiante.

Le rapport des intensités est proche de celui du fichier de référence. Ceci indique qu'il n'y a pas d'effet de texturation. D'autre part, on constate que la largeur des raies de diffraction n'augmente pas lorsque l'angle augmente. Ceci indique que la largeur de raie est due à la taille des cristallites et non pas à une mauvaise cristallinité du film.

Des traitements thermiques successifs de 30 minutes sur ce même échantillon ont été réalisés aussi à 500°C et 600°C sous air. L'évolution du diffractogramme en fonction de la température de traitement thermique est présentée sur la Figure ci-dessous (Figure 37).

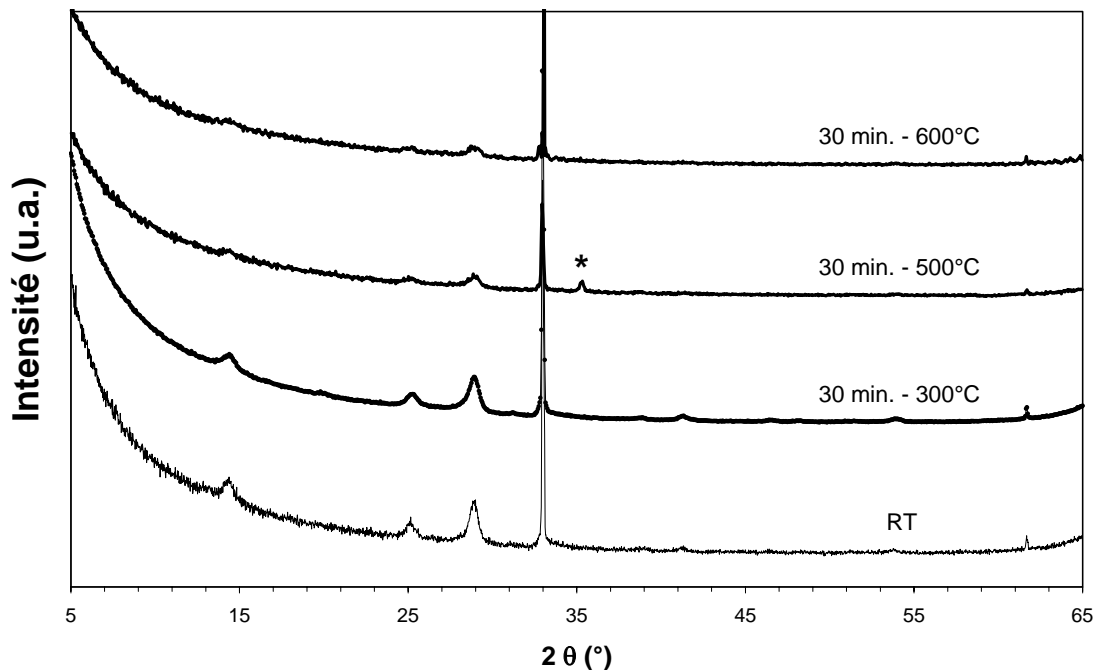


Figure 37 : Couche LaP – Evolution du diagramme RX en fonction de la température de traitement thermique par des séquences de 30 minutes dans un four sous air. * oxy- dation du substrat.

On constate que jusqu'à 300°C, les pics de la structure rhabdophane identifiés à RT gardent la même intensité : la structure rhabdophane se maintient. Par contre pour des traitements de 500°C et 600°C, l'intensité de ces pics diminue.

2.5. Composition chimique de films La/P étudiés par analyse RBS

Le logiciel Rump permet de simuler les spectres RBS de films LaP déposés sur l'empilement $ZrO_2 / SiO_2 / Si(001)$. Les informations recherchées sur les couches minces sont obtenues par ajustement de l'épaisseur et de la composition des couches de manière à ce que le spectre simulé coïncide avec le spectre expérimental. Les films sont en fait très rugueux ce qui rend difficile leur modélisation. L'interface entre le ZrO_2 et les premières couches de phosphate de lanthane n'est pas franche. Il semble qu'étant donné l'importance de la rugosité, un modèle à 3 couches combinant les atomes des films ZrO_2 , SiO_2 et LaP soit nécessaire pour fitter au mieux les spectres RBS. Il faut remarquer ici que ces trois couches modèles ne représentent pas des films : on mesure ce que « voit » les ions en traversant la matière (Annexe D page 154) et si les interfaces ne sont pas nettes, on n'arrive pas à distinguer correctement les films.

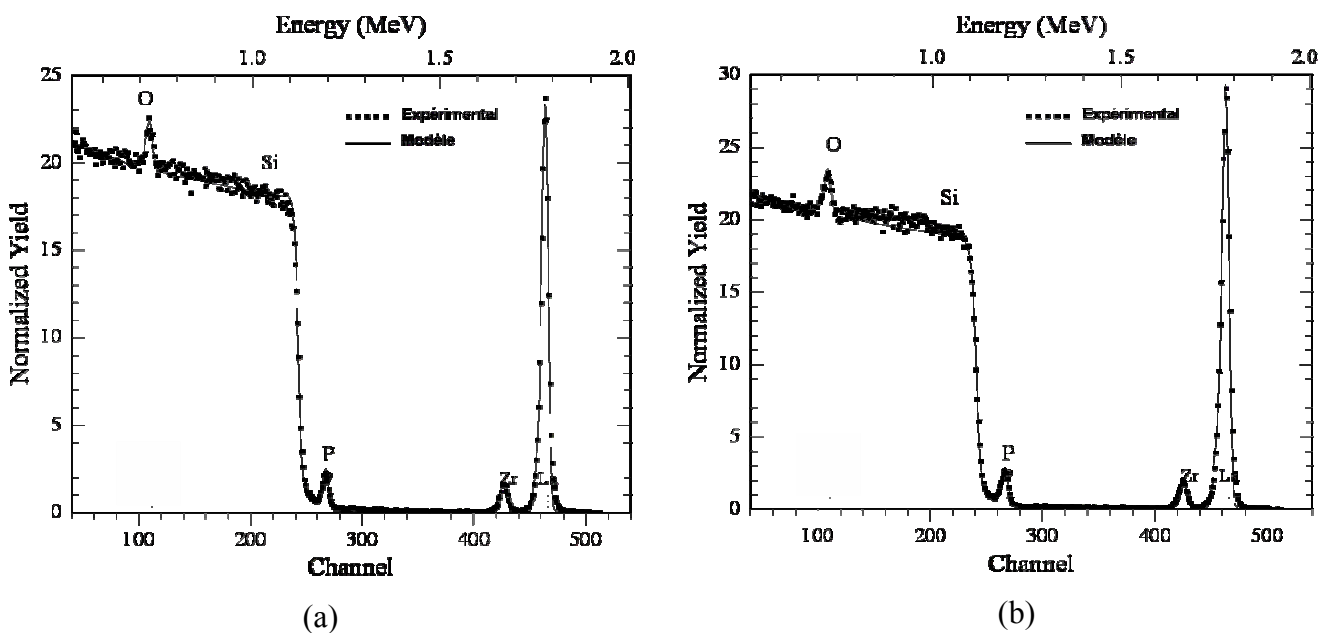


Figure 38 : Spectres RBS - Courbes expérimentales et théoriques d'un film obtenu après 100 cycles de dépôt LaP (a) à RT et (b) après traitement thermique de 30 min à 300°C sous air. Spectres et modèles obtenus par J. Perrière.

Les spectres sont présentés sur la Figure 38 ci-dessus, avant et après traitement thermique 30 min. à 300°C sous air.

Chapitre III - Synthèse d'isolants originaux : Couches Alternées TiP, ZrP et LaP

On remarque sur ces spectres un palier entre 0,5 et 1,1 MeV correspondant au substrat de silicium (les ions hélium pénètrent sur une épaisseur importante d'où ce palier) et plusieurs pics fins : l'oxygène vers 0,72 MeV, le phosphore vers 1,2 MeV, le zirconium vers 1,65 MeV et le lanthane vers 1,77 MeV. Par contre, on n'observe pas la présence d'euporium sur ces spectres, probablement en raison de la proximité en masse et en numéro atomique entre le lanthane et l'euporium. Le traitement thermique modifie peu la composition des couches comme on peut le constater en comparant les Figures 38 (a) et (b). Les résultats du fit Rump sont regroupés dans le Tableau 7 ci-dessous à température ambiante et après traitement thermique.

Films		Composition des films					Conc. atomique (x 10 ¹⁵ at / cm ²)
		O	Zr	Hf	P	La	
RT	1	6,4	0	0	1,4	1	110
	2	7	0,65	0,01	1,4	1	42
	3	6	0,1	0	1,2	1	300
300°C	1	5,5	0	0	1,3	1	145
	2	7	0,65	0,01	1,3	1	45
	3	6	0,15	0	1,1	1	350

Tableau 7 : Résultat de la modélisation Rump sur un modèle à trois couches – film LaP à température ambiante (RT) et traité 30 min à 300°C sous air.

Pour voir la précision sur le contenu en oxygène, on peut diminuer de 10% la concentration en oxygène dans chacune des trois couches du Tableau 7. L'effet est nul sur la partie du spectre RBS correspondant à l'oxygène (rendement faible sur cet élément léger), par contre sur la partie du spectre correspondant au Zr et La (Figure 39 (a)), on voit une augmentation du rendement sur le La et sur le Zr (plus importante sur La quand même). Il est donc possible de dire que sur l'oxygène l'imprécision est au maximum de 10% (en relatif).

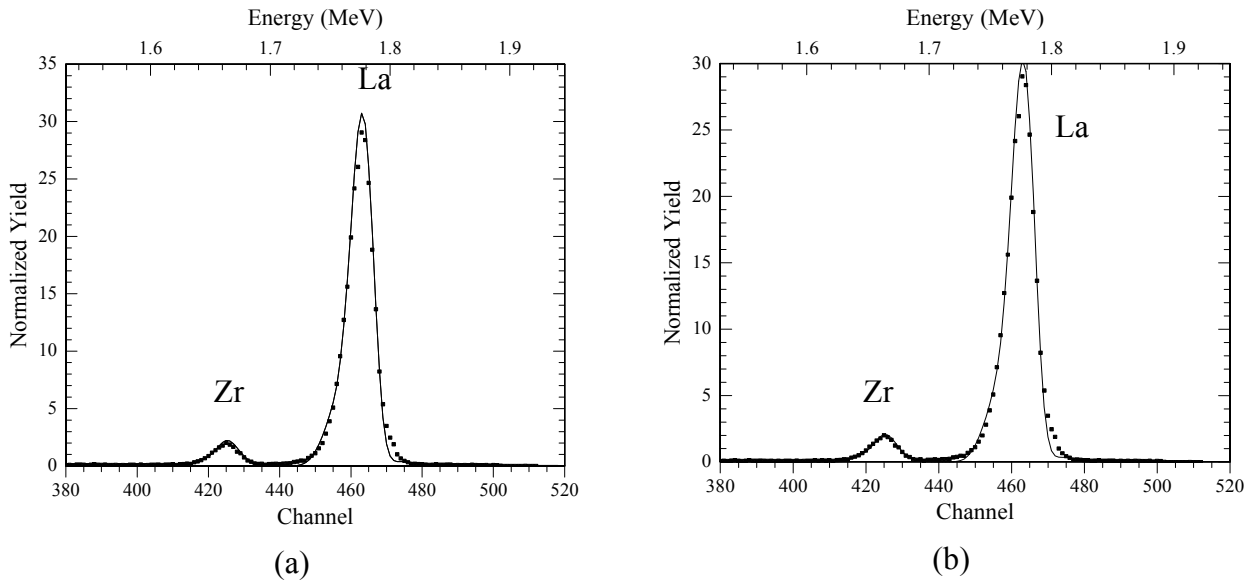


Figure 39 : Spectres RBS – précision sur le fit Rump - (a) on enlève 10% d'oxygène sur les trois couches du modèle (Tableau 7) ou (b) on ajoute 5% de lanthane sur les trois couches.

Pour voir la précision sur le lanthane La, on peut augmenter la concentration en La de 5 % par exemple. L'effet apparaît sur la partie Zr et La (Figure 39 (b)) avec une augmentation de la contribution La. On peut en déduire une précision relative meilleure que pour l'oxygène à environ 2%. Pour montrer l'utilité de la couche 3 (couche avec du Si dans le Tableau 7), on la supprime (Figure 40 ci-dessous). On voit alors que la partie basse énergie des pics La et Zr montre un élargissement important par rapport au fit sur 3 couches (interface franche).

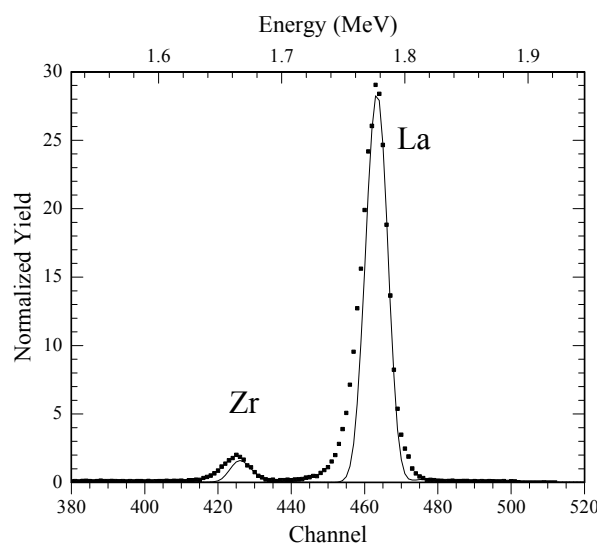


Figure 40 : Spectre RBS – précision sur le fit Rump - effet de la suppression de la couche 3 du Tableau 7 – mise en évidence de la rugosité.

La composition du film, d'après les résultats du modèle, présentée dans le Tableau 7 ci-dessus montre que la proportion d'oxygène est supérieure à celle à laquelle on s'attend pour le composé rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ identifié précédemment grâce à la diffraction des rayons X : le rapport O/La est de 4,5 pour le rhabdophane alors qu'il est compris entre 5,5 et 6,4 dans nos films. Cela signifie probablement que des fonctions hydroxyles $-(\text{OH})$ sont présentes dans nos films. Une analyse infrarouge (en transmission ou en géométrie ATR) pourrait nous permettre de le vérifier.

2.6. Propriétés luminescentes des couches La/P

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées au LCAES (Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – ENSCP) par P. Aschehoug. La chaîne de mesure se compose :

- d'une source d'excitation, oscillateur paramétrique optique (OPO) BMI OP901 pompé à 355 nm par un laser Nd :YAG BMI triplé en fréquence grâce à un monocristal de KTP (10 Hz – 70 mJ).

- d'un système de détection, comprenant une caméra CCD Roper Instrument (EGG) Pi-Max couplée à un monochromateur Jobin-Yvon HR 250.

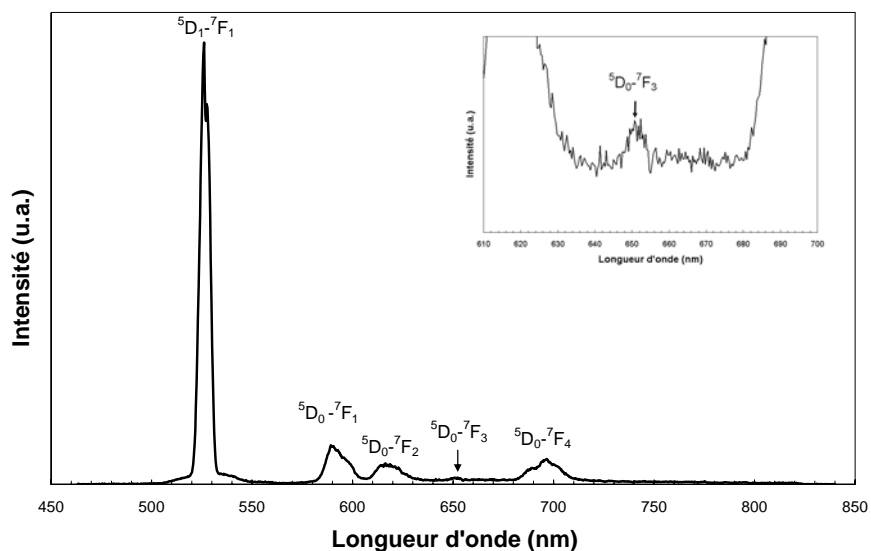


Figure 41 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$) du film 100 cycles LaP traité 30 min. à 300°C sous air. Petit graphique en haut à droite représentant le spectre d'émission autour de 650 nm (transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_3$).

Le film obtenu après 100 cycles LaP et traité pendant 30 min à 300°C sous air que nous avons caractérisé en TEM et en RBS, est maintenant irradié à une longueur d'onde de 355 nm (domaine des ultraviolets) et on enregistre le spectre d'émission des ions europium Eu^{3+} dans le film LaP en fonction de la longueur d'onde d'émission dans le domaine visible (Figure 41 ci-dessus).

Certaines raies d'émission de l'ion europium Eu^{3+} sont identifiées sur ce spectre²⁴ et regroupées dans le Tableau ci-dessous :

Longueur d'onde d'émission λ (nm)	Transition
528	$^5\text{D}_1 - ^7\text{F}_1$
591	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$
619	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$
652	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$
697	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$

Tableau 8: Identification des raies du spectre d'émission de l'europium Eu^{3+} de la Figure 42.

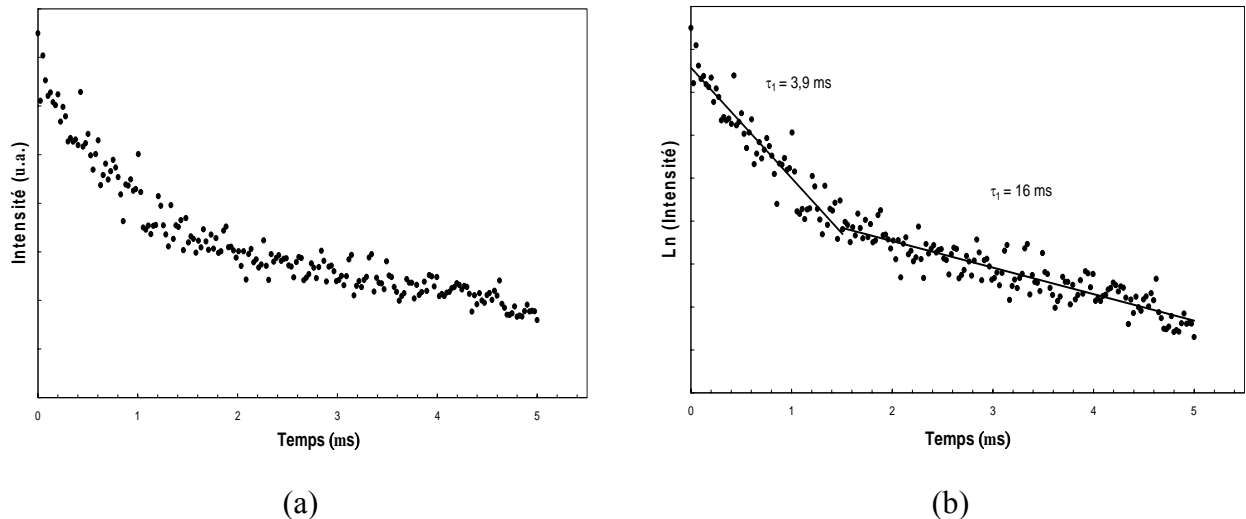


Figure 42 : (a) déclin de fluorescence de la raie d'émission à 590 nm correspondant à la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ en fonction du temps (en ms) et (b) mesure des temps de vie de cette raie grâce au modèle exponentiel $I = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$.

Nous excitons maintenant le film à une longueur d'onde de 590 nm puis nous mesurons le temps de vie τ de la raie d'émission ${}^5D_0-{}^7F_1$ observé précédemment sur la Figure 42 (a). Le déclin d'intensité de cette transition en fonction du temps (en ms) est une courbe bi-exponentielle. Un premier temps de vie de 3,9 ms est observé et, comme le montre la Figure 42 (b), il existe un second temps de vie de 16 ms. La présence de deux temps de vie différents suggère l'existence d'euporium sous deux formes différentes. Le temps le plus court pourrait correspondre à des zones plus concentrées en europium que d'autres (joints de grains ou cristallites par exemple). La valeur du temps de vie du second régime est longue par rapport ce que l'on obtient d'habitude sur ce genre de matériau (5 ms en général), ce qui rend nos films intéressants pour des applications telles que l'amplification optique²⁵.

2.7. Conclusion sur les couches La/P

Nous avons montré dans cette étude la possibilité d'élaborer des couches alternées La/P dopées par des ions europiums Eu^{3+} via une méthode de dépôt séquentiel en solution. Bien que les résultats soient encourageants, il reste à optimiser, comme nous l'avons fait dans les études précédentes, un certain nombre de paramètres physiques tels que la concentration des solutions, la nature des précurseurs, les temps de dépôt et de rinçage et les vitesses de retrait.

Les films luminescent avec des temps de vie longs. En effet l'intensité de la raie d'émission liée à la transition ${}^5D_0-{}^7F_1$ décroît avec un temps de vie de l'ordre de 16 ms, environ trois fois supérieur aux temps de vie mesurés sur des films obtenus par voie sol-gel²¹. Il resterait à comprendre ce qui augmente le temps de vie de la raie d'émission ${}^5D_0-{}^7F_1$ dans nos films dont la structure s'apparente à celle du rhabdophane $LaPO_4 \cdot 0,5 H_2O$ et non pas la monazite comme nous le pensions au départ. En effet, la monazite est thermodynamiquement très stable. On pouvait espérer obtenir cette phase plutôt que la structure rhabdophane qui est probablement favorisée par le mode d'assemblage séquentiel.

Les films sont hydratés comme le montre la composition chimique (analyse RBS) et il est probable que les groupements $-(OH)$ aient un rôle à jouer sur le temps de vie de la raie ${}^5D_0-{}^7F_1$. Notre travail sur les films LaP se veut exploratoire et montre surtout qu'il est possible d'élaborer des films luminescents grâce à un dépôt séquentiel.

- ¹ A. Christensen et al.. Acta Chem. Scand., 44, 865, (1990).
- ² R. Dushin et al.. Inorg. Mater., 14, 216, (1978).
- ³ J-Y. Zhang, I.W. Boyd, B. J. O' Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, J-P. Sénateur. Journal of Non-Crystalline Solids. Elsevier, (2002).
- ⁴ C. Schmutz, E. Basset, P. Barboux and J. Maquet. J. Mater. Chem., 393, (1993).
- ⁵ P. A. Connor, A. J. McQuillan. Langmuir, 15, 2916 -2921, (1999).
- ⁶ T. E. Mallouk et al. Chem. Mater., 9, 1414-1421, (1997).
- ⁷ J. L. Autran, D. Munteanu, M. Houssa. *High-k Gate Dielectrics*. Institute of Physics. Series in Materials Science and Engineering, Chapter 3.4, p251, (2004).
- ⁸ M. Houssa. "High-k Gate Dielectrics", Institute of Physics, Series in Materials Science and Engineering, (2004).
- ⁹ E. H. Nicollian and J. R. Brews. "MOS Physics and Technology", Wiley, New York, (1982).
- ¹⁰ S. M. Sze. « Physics of Semiconductor Devices », Wiley, New York, (1981).
- ¹¹ J. L. Autran et al. J. Non-Cryst. Solids, 322, 219, (2003).
- ¹² A. V. Nabok et al. Materials Science and Engineering C 22, 387-391, (2002).
- ¹³ X. Garros, C. Leroux, J. L. Autran. Electrochemical and Solid-State Letters, 5, 3, (2002).
- ¹⁴ D. Giaume et al. Progress in Solid State Chemistry, 33, 99, (2005).
- ¹⁵ V. Buissette et al. Surface Science, 532, 444-449, (2003).

- ¹⁶ A. Huignard et al. *J. Phys. Chem. B*, 107, 6754, (2003).
- ¹⁷ W. Ruigang et al. *Materials Chemistry and Physics*, 79, 30-36, (2003).
- ¹⁸ M. Yu et al.. *Chemical Physics Letters*, 371, 178-183, (2003).
- ¹⁹ Y. Matsumoto et al.. *J. Phys. Chem. B*, 109, 12748-12754, (2005).
- ²⁰ L. Z. Wang et al.. *J. Phys. Chem. B*, 108, 4283-4288, (2004).
- ²¹ J. Sun, I. Ichinose, R. Takaki, A. Nakao, T. Kunitake. *Chemistry Letters*, 31, 7, 742, (2002).
- ²² M. Yu et al.. *J. Mater. Chem.*, 13, 1413-1419, (2003).
- ²³ P. E. D. Morgan, D. B. Marshall. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1553-1563, (1995).
- ²⁴ C. Brecher et al. *Physical Review*, 155, 2, 178-187, (1967).
- ²⁵ O. Pons y Moll. "Croissance par ablation laser et propriétés de guides d'ondes d'oxydes dopes terres rares". Thèse de l'université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, (2003).

Conclusion Générale

Ce travail avait pour but de montrer d'une part la faisabilité d'une approche de dépôt séquentiel par voie humide et d'autre part d'appliquer cette méthode séquentielle à l'élaboration d'oxydes de haute constante diélectrique (ou oxydes high- κ) pour la microélectronique. L'approche en plusieurs étapes devait permettre de limiter la porosité des films à température ambiante par rapport au dépôt sol-gel classique (dépôt colloïdal), et d'améliorer la qualité des films par un contrôle rigoureux de la croissance monocouche par monocouche. Les oxydes sont élaborés par des trempages alternés d'un échantillon de silicium, préalablement nettoyé et fonctionnalisé, dans des solutions contenant les différents précurseurs que l'on souhaite déposer. Un automate programmable conçu et réalisé au laboratoire PMC nous a permis d'effectuer des cycles de dépôt. Ces dépôts sont réalisés à température ambiante et dans une boîte à gant dont on contrôle l'humidité relative : flux d'azote constant et présence de silicagel qui maintiennent une humidité relative de l'ordre de 25 - 30% au cours des dépôts successifs. Afin de limiter le dépôt colloïdal d'une part et les phénomènes d'entraînement lors du retrait de l'échantillon hors des solutions d'autre part, nous avons cherché à travailler avec des solutions en précurseur très diluées ($c < 10^{-3}$ mol / L) et des vitesses de retrait lentes ($v \sim 2$ cm / min.). Trois matériaux ont ainsi été déposés sur différents substrats puis caractérisés : la zircone ZrO_2 , des phosphates de zirconium et de titane (couches alternées Zr/P et Ti/P) et des phosphates de lanthane dopés europium (couches alternées La/P).

La zircone a été déposée avec succès sur trois types de surfaces différentes : une surface de silicium Si(100) recouverte de silice chimique, une surface de silicium (111) recouverte d'un greffage organique terminé par des groupements acide $-(COOH)$ (collaboration avec le groupe d'électrochimie et couches minces du laboratoire PMC) et une surface métallique TiN. Les films obtenus présentent une interface nette en contact avec le substrat et sont homogènes en épaisseur comme le montre les analyses TEM haute résolution. Une étude sur la concentration du précurseur Zr(IV) n-propoxyde permettant d'élaborer des films de zircone (100 cycles de trempage alternativement dans la solution contenant le précurseur et dans l'eau milli-Q avec une solution de rinçage intermédiaire) a permis de déterminer, via le modèle d'adsorption de Freundlich, la zone de concentration optimale (entre 5 et $6 \cdot 10^{-3}$ mol / L) pour laquelle on dépose une monocouche à chaque cycle. Il semble que l'indice de réfraction et la densité électronique ne varient pas de manière significative

avec la concentration en alkoxyde bien que l'on observe une densité et un indice plus importants pour les très faibles concentrations ($5 \cdot 10^{-4}$ mol / L). Le traitement thermique 30 min à 300°C sous air permet de densifier le film et de le déshydrater. Cependant l'analyse RBS et l'infrarouge révèlent la présence de groupements hydroxyles résiduels après traitement thermique ainsi que la présence d'environ 30 à 40% de matière organique : une hydrolyse incomplète de la surface à chaque étape peut être à l'origine de radicaux non-hydrolysés qui s'accumulent dans le film. Les films ne cristallisent qu'à partir de 600°C en zircon cubique. La constante diélectrique relative, trouvée pour des films de 16 nm d'épaisseur, est en moyenne de 15 (EOT = 4,2 nm). La porosité estimée à partir de cette valeur de constante diélectrique est de l'ordre de 20%, en prenant 19 comme constante diélectrique d'une zircon amorphe dense, ce qui est en bon accord avec les autres techniques de caractérisation (réflectivité X, ellipsométrie UV-Visible et analyse RBS). Les courants de fuite mesurés sur ces mêmes films sont compris entre 10^{-4} et 10^{-3} A / cm² pour une tension appliquée de 1V, ce qui les rend potentiellement intéressants pour l'application high- κ .

L'étude sur les phosphates de titane et de zirconium a montré que l'on dépose des films de composition originale P/Ti (ou P/Zr) proche de 1 en bon accord avec le mécanisme de greffage. Ce n'est donc pas la stabilité thermodynamique qui dicte la composition de la phase déposée. L'analyse NRA révèle la présence de carbone dans le film correspondant probablement à des monomères non désorbés lors des étapes de rinçage ou à des radicaux non hydrolysés comme nous l'avons fait remarqué précédemment pour les films de zircon. Le suivi qualitatif du greffage par infrarouge et par des mesures d'angle de contact dynamique de films TiP montre que le dépôt se fait bien de manière séquentielle en bon accord avec le rapport Ti/P = 1 déduit des analyses RBS. Une étude du temps de dépôt sur des films ZrP (comparaison de deux temps de dépôt : 30s et 60s) a montré que le taux de croissance du film est plus important pour les temps longs : nous ne savons pas si ce phénomène est lié à la cinétique du dépôt ou plus simplement à un phénomène d'hydrolyse de la solution au cours du temps évoqué précédemment pour la zircon et qui conduit à la formation d'oligomères (relation entre le nombre de cycles ZrO₂ et le temps d'exposition des solutions alkoxydes à l'environnement). La constante diélectrique des films obtenus à température ambiante est élevée ($\kappa \sim 300$) probablement en raison de la présence de nombreuses liaisons hydrogène dans la couche et de l'eau d'hydratation. Cette dernière

hypothèse semble être confirmée par l'effet du traitement thermique 30 min à 300°C sous air sur la constante diélectrique qui chute à une valeur de l'ordre de 50. Ceci montre que les phosphates de zirconium tels que nous les élaborons sont originaux et sont des isolants potentiellement intéressants pour l'application aux oxydes high- κ . Il n'aurait pas été possible de les obtenir par des méthodes d'évaporation classique.

Nous avons montré enfin, la possibilité d'élaborer des films de phosphate de lanthane dopés par des ions europiums Eu^{3+} , grâce à un dépôt séquentiel de couches alternées Lanthane - Phosphate. Les films luminescent avec des temps de vie longs caractéristiques d'un environnement bien cristallisé.

En perspective, la méthode de dépôt séquentiel par voie humide peut avoir un intérêt pour l'industrie microélectronique si l'on réussit à tremper en même temps un grand nombre de wafers (substrats de silicium) dans une solution contenant les précurseurs. Nous contrôlons le dépôt de films ZrO_2 sur des couches TiN. L'étape suivante serait maintenant d'effectuer ce dépôt sur des substrats « patternés », substrats dont la surface comporte des sillons espacés périodiquement, dans le but de réaliser ensuite des jonctions MIM (Métal – Isolant – Métal).

Finallement, ce travail de thèse a permis de montrer, à travers l'exemple de trois matériaux différents, les possibilités qu'offre l'approche de dépôt séquentiel par voie humide. Bien que nous nous soyons limités à l'étude des oxydes high- κ pour la microélectronique, objectif de cette thèse et à celle des oxydes luminescents, un grand nombre d'autres composés hybrides organique-minéral, organique-biologique peuvent être élaborés grâce à cette méthode. En fait le choix des molécules de départ, « briques » élémentaires de construction est vaste et permet par conséquent d'imaginer de nouveaux matériaux.

Annexes

Annexe A

Préparation de surface

A.1. Procédure de nettoyage des substrats de silicium

Le nettoyage de la surface des échantillons de silicium est primordial pour obtenir des résultats reproductibles. Il permet d'éliminer les contaminants issus de l'environnement de travail (impuretés organiques, particules, impuretés métalliques). La procédure que nous avons utilisée s'inspire du procédé RCA^{1,2} et se réalise en deux étapes principales :

1- **Un nettoyage « grossier »**

Séquences d'immersion du substrat pendant 10 minutes aux ultrasons dans les solvants suivants : eau milli-Q (18,2 MΩ.cm), acétone puis éthanol absolu.

2- **Un nettoyage « fin »**

Immersion du substrat dans une solution piranha ($H_2SO_4 : H_2O_2$, v : v 3 :1) pendant 20 minutes à 80°C. Le substrat est rincé abondamment avec de l'eau milli-Q. Ce traitement élimine graisses et hydrocarbures adsorbés sur le silicium.

A ce stade, la surface de silicium est recouverte d'une fine couche de silice native d'épaisseur comprise entre 2 et 4 nm d'épaisseur.

A.2. Préparation d'une surface fonctionnalisée

A.2.1. Couche de silice SiO_2 chimique élaborée sur du silicium Si (100)

Après avoir nettoyé la surface selon la procédure décrite au paragraphe précédent, nous pouvons élaborer une couche de silice chimique dont les étapes d'élaboration sont décrites ci-dessous :

1- Une étape de retrait de la silice native

Immersion du substrat dans une solution de HF à 5% pendant 10-12 minutes. La dissolution de la silice par le HF³ s'effectue suivant deux étapes principales :

- a- Dissolution rapide de l'oxyde et formation d'ions SiF₆²⁻ en solution.



- b- Dissolution anodique de la dernière monocouche oxydée conduisant à la formation d'une surface hydrogénée Si-H, principalement des dihydrures dans le cas de silicium Si(100)^{4,5}.

- 2- **Une étape d'oxydation contrôlée** : après un rinçage abondant de la surface à l'eau milli-Q, l'échantillon est immergé dans une solution piranha pendant 20 minutes à 80°C.

La surface comporte finalement une fine couche de SiO₂ fonctionnalisée avec des groupements silanols Si-OH. La silice, d'une épaisseur d'environ 3 nm, est amorphe et possède une bonne interface avec le silicium. Ses propriétés sont assez proches d'un gel de silice amorphe. Le nombre de groupes silanols Si-OH présents à la surface d'une silice chimique d'après W. Stumm⁶ et H. F. Okorn-Schmidt⁷ est de l'ordre de 5 groupes Si-OH par nm².

A.2.2. Greffage d'un acide undécylénique par voie photochimique sur une surface de silicium Si (111)

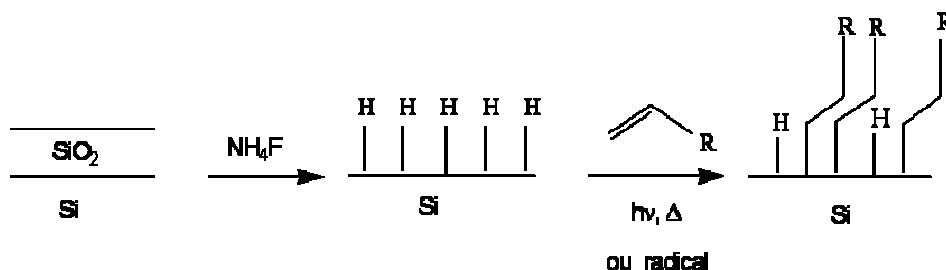
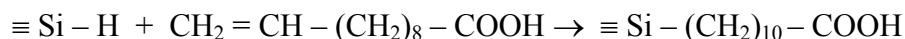


Figure 1: Schéma de préparation d'une monocouche organique greffée par voie photochimique sur du silicium Si (111).

Après une procédure de nettoyage semblable à celle que nous avons décrite au paragraphe A.1, une surface de silicium Si(111) subit une première étape de retrait de son oxyde natif par immersion dans une solution de NH_4F à 40% (pH = 8-9) pendant 15-20 minutes⁸. On obtient alors une surface atomiquement plane recouverte de groupements Si-H normaux au plan : on peut mesurer l'orientation préférentielle de ces groupements par spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) et distinguer, par analyse AFM (Atomic Force Microscopy), des marches atomiques.

On réalise ensuite un greffage photochimique de l'acide undécylénique $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ sur cette surface. Cette réaction, basée sur un mécanisme de réaction radicalaire proposé par Chidsey et al⁹ s'écrit :



L'échantillon est placé dans un schlenk contenant la solution d'acide undécylénique. Le tout est irradié à une longueur d'onde de 312 nm (rayonnement UV) pendant trois heures, puis la surface est nettoyée à l'acide acétique 2 x 20 minutes à 60°C. Lors de ce greffage seuls 30% environ des Si-H sont substitués, principalement à cause d'un problème d'encombrement stérique des chaînes carbonées. La concentration surfacique moyenne des chaînes greffées acides est d'environ $2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ d'après A. Faucheux¹⁰. Le nombre de sites disponibles est donc moins important que pour la silice chimique élaborée précédemment dont la densité était en moyenne de $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ d'après Orkon-Schmidt².

La surface terminée par des groupements $-(\text{COOH})$ est hydrophile et chélatante ce qui facilite en théorie l'accrochage de métaux tétravalents comme Ti ou Zr.

Annexe B

Analyse par faisceaux de rayons X

B.1. Réflectivité des rayons X

Les mesures de réflectivité X sont effectuées grâce à un diffractomètre Philips X'Pert MPD piloté via une interface par le logiciel X'Pert Data Collector. La chaîne de mesure comprend une source de rayons X composé d'une anode en cuivre, un porte échantillon et un détecteur proportionnel PW3011/20 couplé à des fentes de sollers. La source est portée à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. On choisit de travailler avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$.

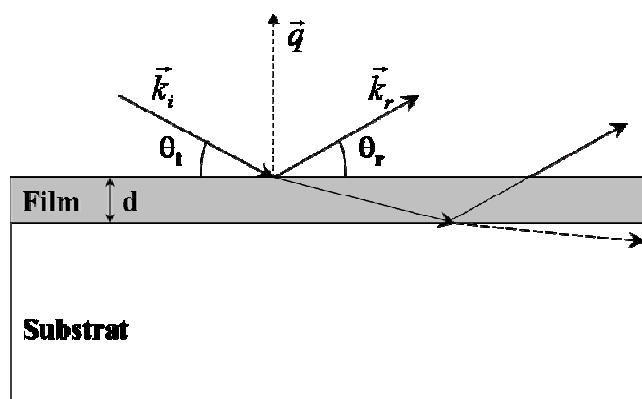


Figure 2 : Schéma de principe de la réflectivité des rayons X.

La mesure consiste à envoyer (Figure 2) des rayons X sur un échantillon en incidence rasante (angle d'incidence typiquement compris entre 0 et 5°)¹¹ et à mesurer l'intensité du faisceau réfléchi par les différentes couches rencontrées. A partir de cette information, on peut estimer l'épaisseur, la densité et la rugosité de surface de ces couches. L'intensité réfléchie est enregistrée en fonction de l'angle d'incidence θ_i en conditions spéculaires, c'est-à-dire tel que l'angle d'incidence soit égal à l'angle réfléchi θ_r . On peut aussi définir cette condition à travers le concept de vecteur d'onde \vec{q} .

$$\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i \text{ de module } |\vec{q}| = 4\pi \cdot \sin\theta_i / \lambda$$

avec \vec{k}_i et \vec{k}_r , vecteurs d'onde incident et réfléchi

On est dans les conditions spéculaires si \vec{q} est perpendiculaire au plan du film.

Le faisceau est, en théorie, entièrement réfléchi jusqu'à un angle de réflexion maximum θ_c , ce qui se traduit par un plateau aux bas angles. En fait, on observe expérimentalement que l'intensité croît progressivement jusqu'à θ_c . Ce phénomène est lié à la divergence du faisceau incident dont une partie des rayons X n'interagit pas avec l'échantillon (Figure 3 ci-dessous).

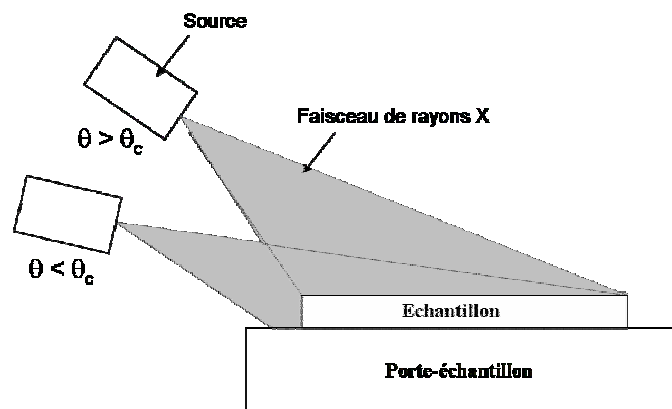


Figure 3 : Divergence du faisceau incident. Pour $\theta < \theta_c$, une partie du faisceau « tape » sur le porte-échantillon et pour $\theta > \theta_c$, l'ensemble du faisceau interagit avec l'échantillon.

Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, les rayons X pénètrent dans le film pour $\theta > \theta_c$ et subissent de multiples réflexions aux interfaces air/film et film/substrat donnant lieu à des franges d'interférence (ou franges de Kiessig) visibles sur la Figure 4 ci-dessous.

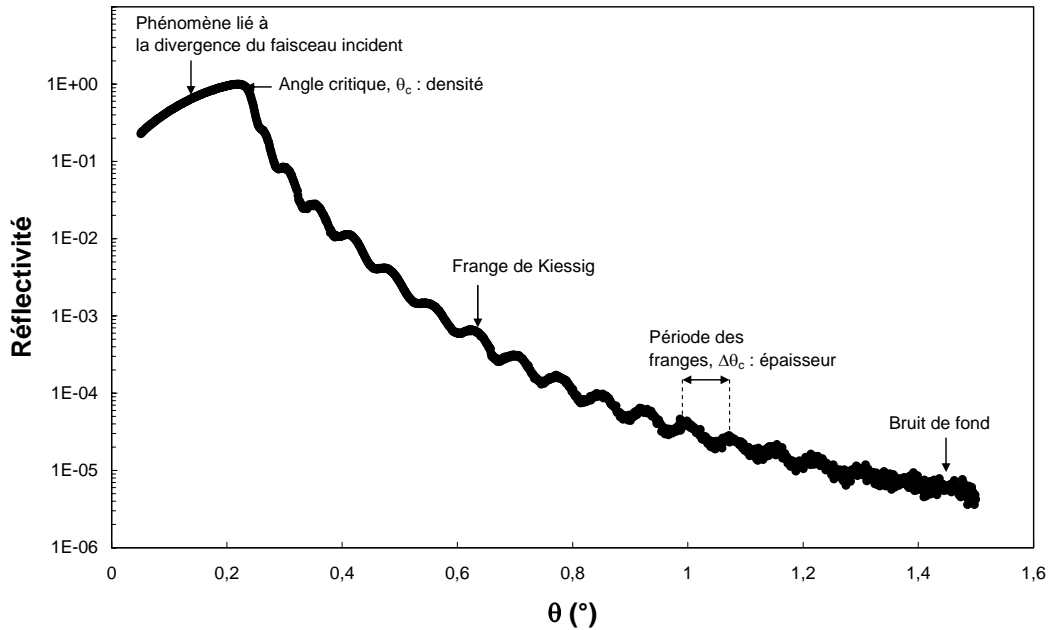


Figure 4 : Courbe typique représentant la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence.

La réflectivité décroît suivant une loi en θ^{-4} , ce qui ne permet pas de distinguer les franges. C'est pour cette raison que l'on représente le logarithme de la réflectivité, qui permet de contracter les échelles et donc de mieux visualiser l'ensemble de la courbe.

L'indice optique du film traversé par les rayons X est proche de l'indice optique du vide ($n \sim 1$) et il s'exprime en fonction du facteur de diffusion atomique $f = f_0 + \Delta f' + j\Delta f''$ suivant la relation :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 \cdot r_e \cdot N \cdot (f_0 + \Delta f' + j\Delta f'')}{2\pi} \quad \text{avec}$$

- λ : longueur d'onde du rayon X incident.
- r_e : rayon classique de l'électron
($r_e = e^2 / (4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot m_e \cdot c^2) = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$).
- N : nombre d'atomes par unité de volume.
- m_e : masse de l'électron.
- f_0 : nombre d'électrons par atome
- $\Delta f'$: partie réelle de la dispersion dans le milieu
- $\Delta f''$: partie imaginaire de la dispersion dans le milieu.

Cet indice s'écrit plus simplement :

$$n = 1 - \delta - j\beta \quad \text{avec}$$

$$\left| \begin{array}{l} \delta = \frac{\lambda^2 \cdot r_e \cdot (\rho_e + N \cdot \Delta f')}{2\pi}, \text{ dispersion} \\ \beta = \frac{\lambda^2 \cdot r_e \cdot N \cdot \Delta f''}{2\pi} = \frac{\lambda \cdot \mu}{4\pi}, \text{ absorption} \end{array} \right.$$

où ρ_e est la densité électronique du film et μ le coefficient d'absorption linéaire du film. Les valeurs de δ et de β sont très faibles (entre 10^{-5} et 10^{-7}), c'est la raison pour laquelle l'indice est très proche de 1. Pour des matériaux peu absorbants l'indice peut s'écrire : $n \sim 1 - \delta$.

La modélisation des courbes de réflectivité X nous permet de déterminer trois propriétés principales du film :

- sa densité électronique.
- son épaisseur.
- sa rugosité.

Pour modéliser les courbes de réflectivité X, nous utilisons la méthode récursive de Parrat¹² grâce au logiciel Parratt32¹³. Un certain nombre de matériaux sont référencés dans la base de donnée du logiciel selon les valeurs de dispersion δ et d'absorption β . Dans notre cas de figure, nous choisissons un modèle simple constitué de deux couches déposées sur un substrat et on considère en première approximation que l'absorption β est négligeable.

Nous estimons d'abord manuellement les valeurs d'épaisseur et de densité électronique des films puis nous injectons ces valeurs dans le modèle.

La densité électronique (exprimée en électrons / \AA^2 dans le manuscrit) est liée à l'angle de réflexion totale θ_c par la relation suivante :

$$\rho_e \approx \frac{\theta_c^2 \cdot \pi}{\lambda^2 \cdot r_e}$$

Nous pouvons en déduire une valeur de la densité massique du film ρ_m :

$$\rho_m \approx \frac{\rho_e \cdot A}{N_A \cdot Z} \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} A : \text{nombre de masse total des atomes du film.} \\ Z : \text{nombre atomique total des atomes du film.} \\ N_A : \text{constante d'avogadro (} 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{).} \end{array} \right.$$

En réalité, la détermination correcte de l'angle critique n'est pas simple pour des films minces. Si on considère un cas idéal où l'absorption est négligeable et la largeur de l'échantillon est infinie, alors cet angle correspond à environ la moitié de l'intensité maximum du signal mesurée pour $\theta = \theta_c$ ¹⁴. Ceci n'est plus vrai dès lors que l'on travaille avec un matériau absorbant et de largeur finie.

Si le film étudié possède une densité électronique proche voire inférieure à celle du substrat, alors les angles critiques correspondant aux densités électroniques du film et du substrat ne peuvent être distingués manuellement et leur détermination ne peut se faire que grâce à la modélisation.

L'épaisseur moyenne du film peut être déduite directement en mesurant l'écart $\Delta\theta$ entre les franges d'interférence (ou franges de Kiessig) pour $\theta \gg \theta_c$. Cet écart $\Delta\theta$ est relié à l'épaisseur du film e_{film} suivant la relation approchée :

$$e_{film} \approx \frac{\lambda_{CuK\alpha 1}}{2.\Delta\theta}$$

où $\lambda_{CuK\alpha 1}$ est la longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre qui vaut 1,5406 Å. La détermination manuelle de l'épaisseur est introduite ensuite dans le modèle.

La rugosité du film peut être décrite simplement comme un facteur d'atténuation du coefficient de réflexion R que l'on aurait si la surface était plane (dioptré plan). Ce facteur d'atténuation R_{film} est, dans le logiciel Parratt32, une fonction exponentielle décroissante s'exprimant en fonction de la rugosité σ du film¹⁵ :

$$R_{film} \sim R . \exp -(\sigma^2)$$

Qualitativement, la conséquence d'une rugosité importante du film est que l'amplitude des franges de Kiessig diminue.

B.2. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sont effectuées en géométrie Bragg-Bentano (θ - 2θ) grâce au même appareil que pour la réflectivité X mais en utilisant un détecteur PW 3011/10.

Diagramme de Williamson-Hall

Pour déterminer la taille des domaines cristallisés (ou longueur de diffraction cohérente D), on utilise soit la méthode de Debye-Scherrer si le diffractogramme contient peu de pics de diffraction (Chapitre II – page 60), soit la méthode de Williamson-Hall (Chapitre III – page 126) si le diffractogramme contient un certain nombre de pics de diffraction.

La formule de Williamson est obtenue par différentiation de la loi de Bragg ($n\lambda = 2.d.\sin\theta$). Elle s'écrit :

$$\frac{(\beta_{\text{mes}} - \beta_0)\cos(\theta)}{K \lambda} = \frac{1}{D} + k\varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (1)$$

où :

- λ est la longueur d'onde du rayonnement produit dans le diffractomètre. Dans notre cas on a une anode de cuivre, dont on ne considère que le rayonnement $K_{\alpha 1}$ de longueur d'onde 1,5417 Å.
- β_{mes} est la largeur à mi-hauteur (ramenée en radians) du pic de diffraction à l'angle θ . Cette largeur à mi-hauteur est déterminée par modélisation des pics à l'aide du logiciel PC-APD de Philips.
- β_0 est la résolution de l'appareil. Cette valeur est en fait la limite de précision de l'appareil. Cette résolution vaut $0,1^\circ$. Ce paramètre va entrer en jeu surtout pour des pics fins. Dans le cas de domaines cristallisés de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, la largeur des pics est de l'ordre de 1° et la résolution de l'appareil devient négligeable.
- D est la longueur de diffraction cohérente, c'est-à-dire la taille des domaines cristallisés ou cristallites. En pratique, cette taille peut correspondre à la taille des particules primaires, notamment dans le cas de nanoparticules cristallisées.
- ε est le taux de déformation de la maille. Cette déformation est d'autant plus importante que le système est contraint. Dans le cas de nos poudres, le système est suffisamment peu contraint pour que ce terme soit proche de 0.
- K est la constante de Scherrer. Elle traduit un facteur de forme. Ainsi pour des particules sphériques, cette constante sera prise égale à 0,9.

Le diagramme de Williamson-Hall est obtenu en traçant $\beta \cos(\theta)/K\lambda$ en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue est alors égale à l'inverse de la longueur de cohérence D . Ce tracé n'a de sens que si suffisamment de pics sont résolus et si les objets cristallisés sont isotropes.

Annexe C

Ellipsométrie UV-Visible

C.1. Principe de l'ellipsométrie UV-Visible

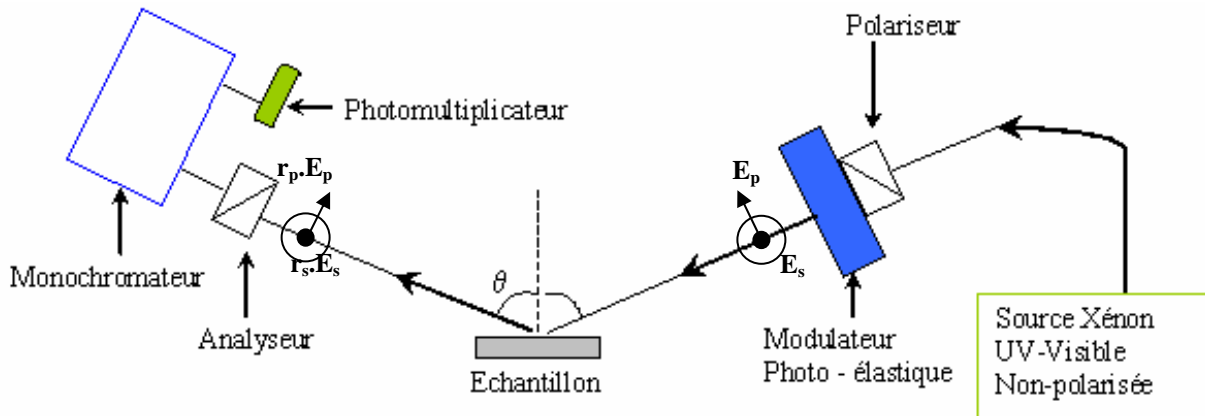


Figure 3 : Schéma de l'ellipsomètre UV-Visible à modulation de phase

L'ellipsométrie UV-Visible ^{16,17} est une technique de caractérisation optique des matériaux. Elle permet d'obtenir les valeurs de leur indice complexe N , de leur épaisseur ainsi que des informations sur leur structure (rugosité, granulométrie...). Le principe de la mesure est basé sur le changement de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur la surface d'un échantillon. Le schéma ci-dessus (Figure 3) présente le montage d'un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL Jobin-Yvon que nous avons utilisé au laboratoire LPICM de l'Ecole Polytechnique. Il se compose de deux bras : un bras d'excitation comportant une source de lumière et un ensemble polariseur + modulateur photo-élastique, et un bras d'analyse composé d'un analyseur et d'une chaîne de détection («monochromateur + photomultiplicateur»). La source lumineuse est une lampe à arc de Xénon émettant dans la gamme spectrale allant de l'UV au proche infrarouge (250 nm – 850 nm).

Le faisceau, émis par la source, est focalisé via une lentille sur l'entrée d'une fibre optique, puis passe dans un polariseur. La lumière polarisée traverse ensuite un modulateur photo-élastique, barreau de silice collé à un transducteur piézoélectrique, qui module son état de polarisation à une fréquence de 50 Hz. La contrainte imposée par le transducteur rend le

barreau de silice anisotrope (biréfringence), ce qui induit un déphasage $\delta(t)$ de la composante parallèle par rapport à la composante perpendiculaire du champ électrique de la lumière polarisée incidente. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau est polarisé de nouveau grâce à un analyseur, puis dirigé vers le monochromateur qui va sélectionner la longueur d'onde souhaitée. Enfin, le signal est amplifié grâce à un photomultiplicateur. Il sera ensuite analysé via une interface par un ordinateur.

Les champs incident \vec{E}_{inc} et réfléchi \vec{E}_{refl} se décomposent chacun suivant un champ perpendiculaire E_p et un champ parallèle E_s . Ces champs peuvent s'écrire suivant des vecteurs de Jones :

$$\vec{E}_{inc} = \begin{pmatrix} E_p^{inc} \\ E_s^{inc} \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{refl} = \begin{pmatrix} E_p^{refl} \\ E_s^{refl} \end{pmatrix}$$

Les rapports des champs perpendiculaires et parallèles r_p et r_s se nomment coefficients de réflexion de Fresnel et s'écrivent :

$$r_p = \frac{E_p^{refl}}{E_p^{inc}}, \quad r_s = \frac{E_s^{refl}}{E_s^{inc}}$$

La mesure ellipsométrique consiste à calculer le rapport entre ces deux coefficients qui s'écrit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta)$$

où Ψ et Δ se nomment angles ellipsométriques.

Les variations d'amplitude (reliée à Ψ) et de phase (reliée à Δ) de l'onde incidente après réflexion sont mesurées en même temps. Un modèle approprié permet ensuite de remonter à l'indice complexe du matériau étudié.

Si on caractérise un substrat massif semi-infini dont la surface est parfaitement lisse, on peut calculer directement une fonction diélectrique du matériau selon la relation :

$$\langle \varepsilon(w) \rangle = \sin^2 \theta \cdot \left(1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \cdot \tan^2 \theta \right) = \langle \varepsilon_1(w) \rangle + j \cdot \langle \varepsilon_2(w) \rangle$$

avec θ : angle d'incidence

C.2. Cas d'une couche mince

Considérons maintenant le cas particulier d'une couche mince d'indice complexe N déposée sur un substrat solide. Une onde électromagnétique incidente arrivant à l'interface Air-Film, est en partie réfractée dans le Film, d'indice complexe $n_s + jk_s$, et en partie réfléchie dans l'Air d'indice n_{air} (Figure 4). Les faisceaux réfractés subissent à leur tour le même phénomène à l'interface Film-Substrat. On considère en première approximation que les faisceaux sont tous réfléchis dans la même direction. Les faisceaux réfléchis interfèrent ensuite dans l'air.

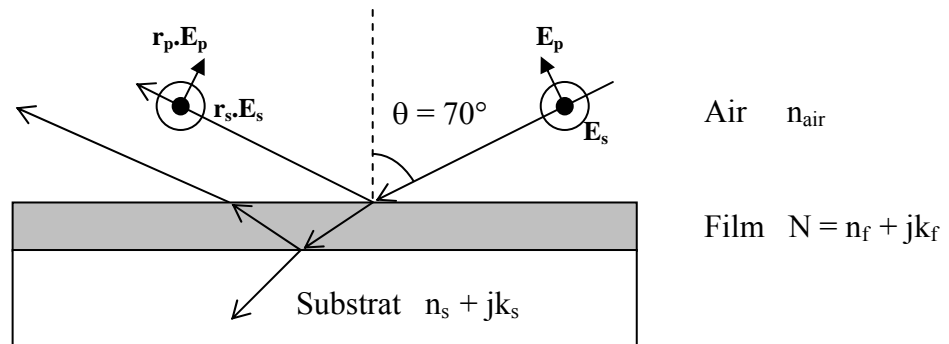


Figure 4 : Mesure de l'indice réel n_f et du coefficient d'extinction k_f du film d'après Jellison²

Les coefficients de Fresnel r_s et r_p , sont calculés en sommant les coefficients de réflexion de Fresnel obtenus aux interfaces film-substrat et film-air. Ils s'écrivent :

$$\begin{cases} r_p = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-i\beta}}{1 + r_{01,p} r_{12,p} e^{-i\beta}} & \text{avec un facteur de phase } \beta = \frac{4\pi \cdot d_f \cdot N \cdot \cos(\phi_f)}{\lambda} \\ r_s = \frac{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-i\beta}}{1 + r_{01,s} r_{12,s} e^{-i\beta}} \end{cases}$$

d_f , N et ϕ_f sont respectivement l'épaisseur du film, l'indice complexe du film et l'angle du faisceau réfracté dans le film. β est la différence de phase entre les faisceaux réfléchis.

L'indice complexe N du film est la somme de l'indice réel $n(\lambda)$ et du coefficient d'extinction $k(\lambda)$ suivant la relation : $N = n(\lambda) + j.k(\lambda)$. L'indice complexe du film est relié à la constante diélectrique complexe tel que : $\langle \varepsilon \rangle = N^2$.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt, procédure itérative de minimisation des moindres carrés nous permet de comparer et d'ajuster les valeurs du modèle aux valeurs expérimentales dans le but de remonter aux valeurs d'indice complexe et d'épaisseur du film.

On considère, en première approximation, que le phénomène d'absorption dans nos films est négligeable ($k(\lambda) \sim 0$ et $N \sim n(\lambda)$). Le modèle simple de Cauchy transparent fitte correctement nos courbes expérimentales et l'indice réel $n(\lambda)$ s'écrit :

$$n(\lambda) = A + \frac{B \cdot 10^4}{\lambda^2} + \frac{C \cdot 10^9}{\lambda^2}$$

Il existe un grand nombre d'autres modèles, dont le plus connu pour l'étude des films amorphes, est le modèle empirique de Tauc-Lorenz.

Annexe D

Analyse par faisceau d'ions

D.1. Principe de la spectroscopie RBS

L'analyse par rétrodiffusion élastique d'ions ou spectroscopie RBS est une technique d'analyse utile pour connaître la composition chimique et la distribution en épaisseur d'un film. Le principe est basé sur l'interaction entre un faisceau d'ions légers d'une section de 1 mm^2 environ et les noyaux des atomes qui constituent le film étudié, qu'on appelle aussi la cible. Dans notre cas, il s'agit d'ions hélium $^4\text{He}^+$, d'une énergie de l'ordre de 2 MeV générés dans un accélérateur de type Van De Graaf, qui interagissent avec la cible en incidence normale (Figure 5 (a)). Les ions diffusés perdent de l'énergie lors de leur rencontre avec le noyau des atomes de la cible qui, en vertu du principe de conservation de l'énergie, acquièrent de l'énergie cinétique.

Le détecteur enregistre une intensité, proportionnelle au nombre d'ions hélium, en fonction de l'énergie de ces ions. On peut alors, à partir du spectre obtenu, en déduire des informations sur l'épaisseur et la composition chimique du film.

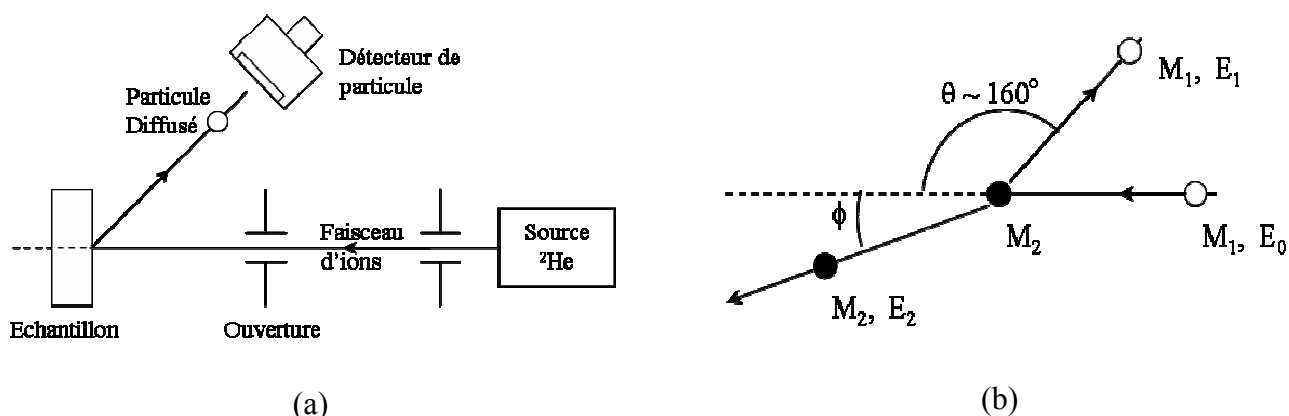


Figure 5: Principe du RBS (a) Schéma du montage et (b) Processus de diffusion d'une particule d'après W. – H. Schulte¹⁸.

Un ion initialement de masse M_1 et d'énergie E_0 (figure 5 (b)) diffuse suivant un angle θ et une énergie E_1 suite à la collision avec un atome de la surface de masse M_2 . Cet atome

absorbe une énergie cinétique E_2 et se meut dans une direction faisant un angle ϕ par rapport à la normale. L'énergie de l'ion diffusé E_1 est proportionnelle à l'énergie de l'ion incident E_0 et s'écrit :

$$E_1 = K_M \cdot E_0 \quad \text{avec } K_M \text{ facteur cinématique.}$$

Le facteur cinématique s'exprime en fonction de M_1 , M_2 et θ et s'écrit :

$$K_M = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2$$

M_1 : masse de l'ion incident.

M_2 : masse de l'atome cible.

θ : angle de détection.

Ce facteur est d'autant plus important que l'atome de la cible est lourd. L'analyse RBS sépare donc aisément en énergie les atomes légers avec une sensibilité de l'ordre de 10%. Elle sépare par contre difficilement en énergie les atomes lourds mais avec une meilleure sensibilité qui peut atteindre 0,1% dans certains cas. Connaissant l'énergie de l'ion incident et l'énergie de l'ion rétrodiffusé, on peut remonter à la nature du noyau à l'origine de la rétrodiffusion.

Lorsque les ions hélium pénètrent dans le film, deux phénomènes se produisent : les ions perdent une partie de leur énergie et peuvent diffuser élastiquement avec les noyaux des atomes de la cible. Les pertes d'énergie, durant la pénétration des ions dans le film puis ensuite lors de leur sortie du film après rétrodiffusion, sont liées essentiellement aux interactions entre les ions et les électrons du milieu¹⁹. L'énergie de l'ion rétrodiffusé est donc d'autant plus faible que l'épaisseur traversée est grande. A une profondeur X (Figure 6), les ions ont une énergie qui est fonction du pouvoir d'arrêt du milieu. On peut par conséquent déterminer la profondeur X (exprimée en atomes par cm^2) par une mesure de la différence d'énergie ΔE entre l'énergie $K_M \cdot E_0$ correspondant à la position théorique de la surface et l'énergie E détectée à la profondeur X . Le spectre RBS montre des raies plus ou moins larges selon la distribution des atomes dans le film : par exemple, la figure 6 montre que les atomes

L'analyse des spectres RBS est faite de façon itérative grâce au logiciel RUMP, en prenant une composition initiale supposée de l'échantillon puis en ajustant, via une fonction erreur, le spectre expérimental au spectre calculé.

D.2. Méthode utilisée pour calculer l'épaisseur

L'épaisseur d'un atome d'oxygène correspond environ à $2,7 \text{ \AA}$ pour une concentration moyenne d'oxygène dans la couche de $1,3 \cdot 10^{15} \text{ at / cm}^2$. Ces valeurs se vérifient pour un certain nombre d'oxydes (voir tableau ci-dessous) : nous avons tracé (figure 7 (a) et (b)), la concentration atomique et l'épaisseur moyenne d'oxygène calculée en fonction de la charge moyenne de l'oxyde pour 30 oxydes différents (Tableau 1).

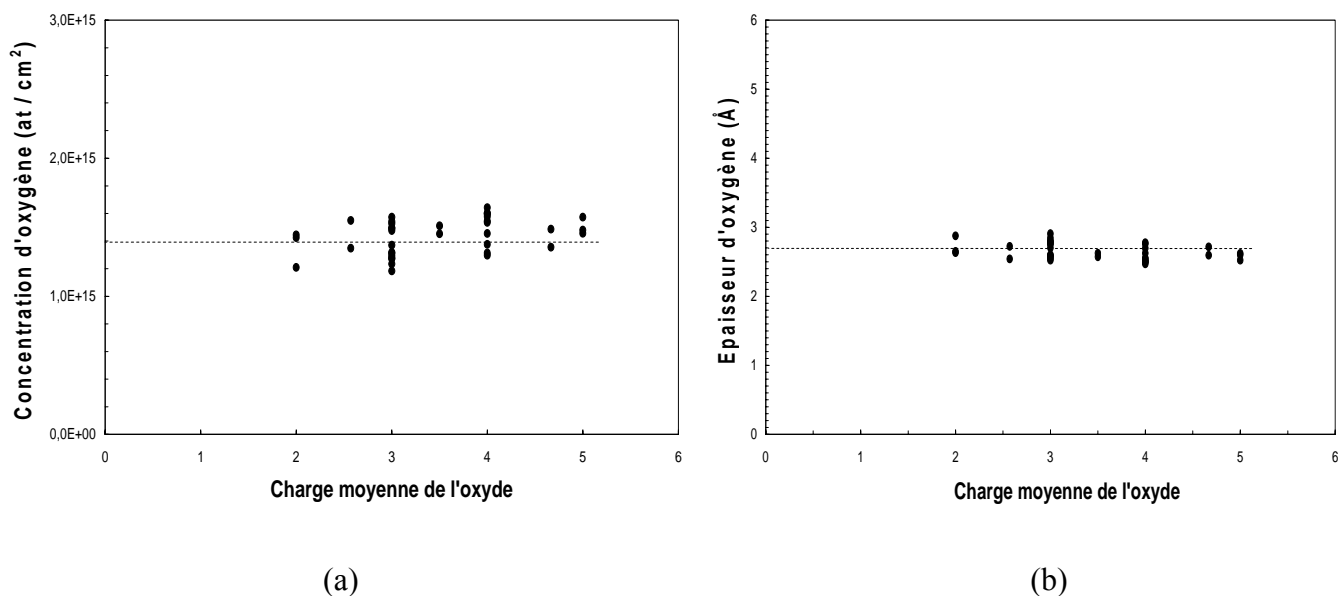


Figure 7 : (a) Concentration surfacique d'oxygène (en at / cm²) et Epaisseur d'oxygène (en Å) en fonction de la charge moyenne de l'oxyde.

Fiche JCPDS	Oxyde	Charge moyenne de l'oxyde	O (at / cm ²)	Epaiss. O (Å)
45-0946	MgO	2	1,43E+15	2,65
44-1159	NiO	2	1,44E+15	2,63
36-1451	ZnO	2	1,21E+15	2,88
34-0127	Zr(HPO4)2.H2O	2,6	1,35E+15	2,72
44-0382	Ti(HPO4)2.H2O	2,6	1,55E+15	2,54
34-0129	BaTiO3	3	1,27E+15	2,80
06-0399	BaZrO3	3	1,18E+15	2,91
44-0161	SrZrO3	3	1,24E+15	2,85
35-0790	CaZrO3	3	1,29E+15	2,78
43-0226	CaTiO3	3	1,37E+15	2,70
42-0550	CaSiO3	3	1,28E+15	2,80
06-0452	PbTiO3	3	1,31E+15	2,76
47-1292	Al ₂ O ₃	3	1,32E+15	2,75
41-1442	Mn ₂ O ₃	3	1,49E+15	2,59
33-0664	Fe ₂ O ₃	3	1,53E+15	2,56
43-1013	Ga ₂ O ₃	3	1,57E+15	2,52
43-1033	Ti ₂ O ₃	3	1,50E+15	2,59
43-1035	WO ₃	3	1,48E+15	2,60
34-0187	V ₂ O ₃	3	1,54E+15	2,55
43-1045	PtO ₂	4	1,58E+15	2,52
21-1276	TiO ₂	4	1,60E+15	2,50
27-0997	ZrO ₂	4	1,54E+15	2,54
39-0375	MnO ₂	4	1,64E+15	2,47
39-1425	SiO ₂	4	1,30E+15	2,78
24-1006	PrO ₂	4	1,38E+15	2,70
09-0274	ReO ₂	4	1,60E+15	2,50
43-1027	RuO ₂	4	1,59E+15	2,50
01-1113	SrO ₂	4	1,31E+15	2,76
46-1088	SnO ₂	4	1,45E+15	2,62
32-1393	WO ₂	4	1,54E+15	2,55

Tableau 1 : Calcul de la concentration atomique (en at / cm²) et de l'épaisseur (en Å) d'atome d'oxygène pour un échantillon de 30 oxydes. Source : fiches JCPDS.

Ces valeurs de concentration et d'épaisseur d'oxygène nous permettent d'estimer une épaisseur de film déduite de la concentration en oxygène dans le film.

Annexe E

Mesures d'angles de contact dynamique

E.1. Principe

Il existe deux méthodes de mesure des angles de contact : mesure des angles de contact statique et dynamique.

Les mesures d'angles de contact statique consistent à déposer une goutte liquide, dont la tension de surface γ_{SL} est connue, sur une surface solide puis à mesurer l'angle de contact θ que forme le ménisque de cette goutte au contact avec le solide (figure 8 ci-dessous).

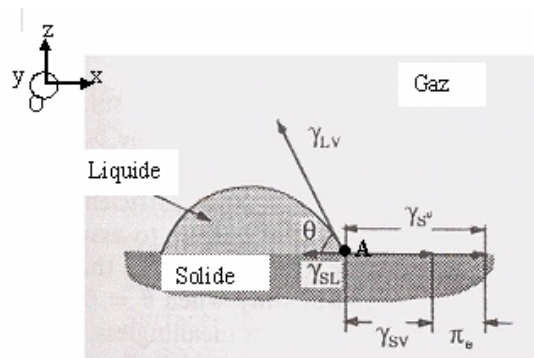


Figure 8 : Schéma de l'angle de contact d'une goutte liquide déposée sur une surface solide (d'après P.C.Hiemenz²¹).

L'équilibre des tensions à l'interface entre le gaz (l'air), le liquide et le solide s'écrit selon la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{LV} : \text{tension de surface à l'interface liquide-gaz} \\ \gamma_{SV} : \text{tension de surface à l'interface solide-gaz} \\ \gamma_{SL} : \text{tension de surface à l'interface solide-liquide} \end{array} \right.$$

Les mesures d'angles de contact dynamique consistent à tremper d'abord, puis à retirer ensuite, un substrat dans une solution liquide de tension de surface connue (eau : 72,8 mN / m) à une vitesse constante ($v \sim 2$ cm/min.). Deux angles de contact sont alors mesurés : un

angle d'avancée θ_a correspondant au premier contact lors du trempage et un angle de retour θ_r correspondant au dernier contact lors du retrait.

La force s'exerçant sur le substrat au cours de son trempage/retrait dans le liquide s'écrit :

$$F = F_{mouillage} + P - F_{archimède} \quad \text{avec}$$

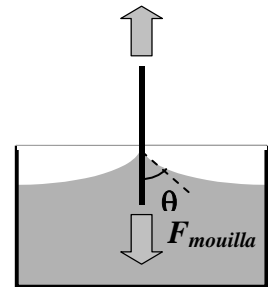
$F_{mouillage}$:	force de mouillage exercée par le liquide sur le substrat (en N)
P :	poids du substrat (en N)
$F_{archimède}$:	poussée d'archimède (en N)

Le paramètre variable est la force de mouillage que l'on cherche à déterminer. Elle est liée à l'angle de contact θ du ménisque formé lors du contact liquide/solide grâce à la relation suivante :

$$F_{mouillage} = p\gamma\cos\theta$$

avec

p :	périmètre du substrat (en m).
γ :	tension de surface du liquide (en mN/m)
θ :	angle de contact (en °)



E.2. Dispositif expérimental

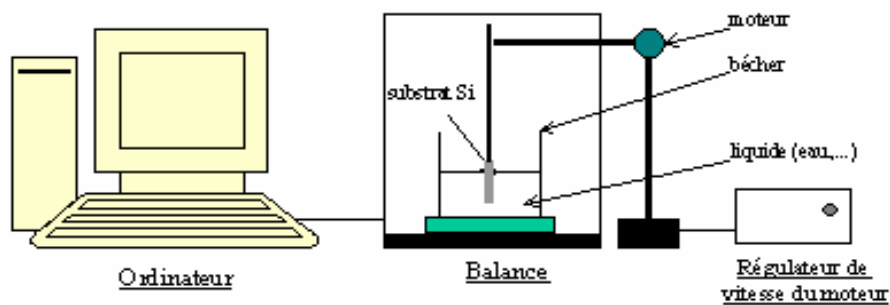


Figure 9 : Montage permettant la mesure des angles de contact dynamique. Adaptation du principe de la balance de Wilhelmy.

Le dispositif expérimental, présenté sur la figure 9 ci-dessus, se compose d'un b cher rempli d'eau (liquide de référence) pos e sur une balance qui enregistre les variations de masse. La variation de masse Δm est enregistr e en fonction du déplacement ($F_{mouillage} = -\Delta m \cdot g$). L'échantillon maintenu par une pince métallique est solidaire d'un bras qui descend et monte

grâce à un moteur pas à pas. Le pilotage de ce moteur est effectué via une interface par un ordinateur.

E.3. Analyse d'un diagramme force-déplacement

L'expérience trempage/retrait de l'échantillon se traduit par l'enregistrement d'une courbe-force déplacement (figure 10) dont les quatre principales étapes sont décrites ci-dessous :

- 1- La force mesurée augmente brusquement au moment du premier contact liquide/solide. C'est la force d'avancée F_a de l'échantillon dans le liquide qui est reliée à l'angle d'avancé θ_a par la relation de mouillage $\cos \theta_a = F_a / \gamma.p$.
- 3- L'échantillon est immergé dans le liquide et la poussée d'Archimède s'oppose à ce déplacement, d'où une pente négative de la courbe force-déplacement puis, il est retiré du liquide d'où à nouveau un effet analogue de la poussée d'Archimède.
- 4- Fin de l'émergence et diminution brutale de la force mesurée liée au dernier contact liquide/solide. C'est la force de retour F_r reliée à l'angle de retour θ_r par la relation $\cos \theta_r = F_r / \gamma.p$.

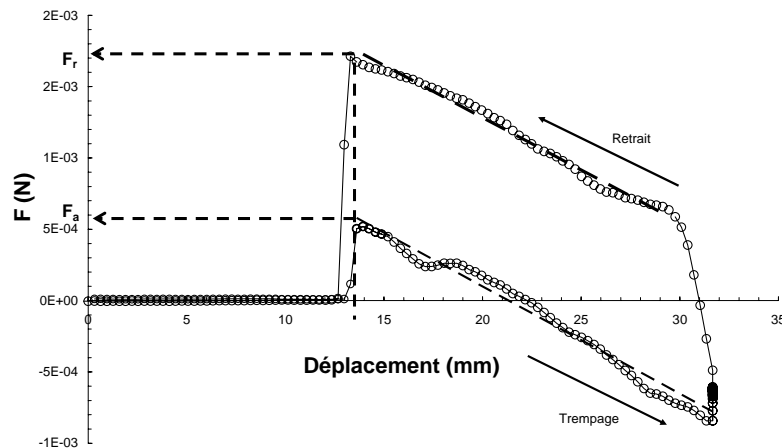


Figure 10 : Exemple de traitement d'une courbe Force-déplacement pour un échantillon de silicium recouvert de silice native et trempé dans de l'eau distillée. Les flèches représentent le sens de parcours.

Annexe F

Microscopie électronique en transmission haute résolution (ou HRTEM)

F.1. Principe

Le microscope électronique en transmission utilise une source d'électrons. Les électrons émis par la source sont focalisés grâce à des lentilles magnétiques sur l'échantillon que l'on souhaite étudier. L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être vue sur un écran fluorescent, enregistrée sur un film photographique ou bien détectée par un capteur CCD. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant que l'on souhaite obtenir une image en transmission ou un cliché de diffraction :

- En mode image, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.

- En mode diffraction, on utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont être diffractés dans certaines directions. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons). Un microscope électronique en transmission se compose :

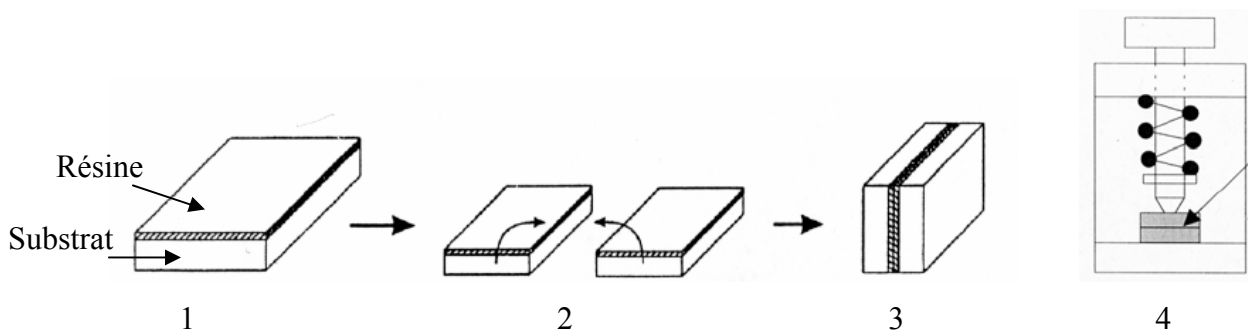
- d'un système de pompes à vide ;
- d'un système de refroidissement à azote ;
- d'un canon à électrons composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons ;
- d'une colonne optique électronique contenant les lentilles magnétiques et les diaphragmes ;
- d'un porte échantillon ;
- d'un détecteur d'électrons ;

Les analyses TEM ont été réalisées au laboratoire « Electron Microscopy Laboratory » à Athènes par Kostas Giannakopoulos. Le microscope TEM utilisé est un Philips CM20. Cet appareil fonctionne avec une source d'électrons sous une tension accélératrice de 200 kV. L'objectif est équipé de pièces polaires permettant d'atteindre une résolution de 0,19 nm. Cet appareil est donc particulièrement bien adapté à l'imagerie haute résolution. La lentille Ultra-Twin est du type condenseur-objectif et permet, en fonctionnant en mode "nanoprobe", d'éclairer une très faible surface de l'échantillon (sur un diamètre de quelques nanomètres) donnant ainsi accès soit à la diffraction en faisceau convergent, soit à l'analyse chimique très localisée.



Philips CM20 – Institute of Material Science
NCSR Demokritos – Athènes

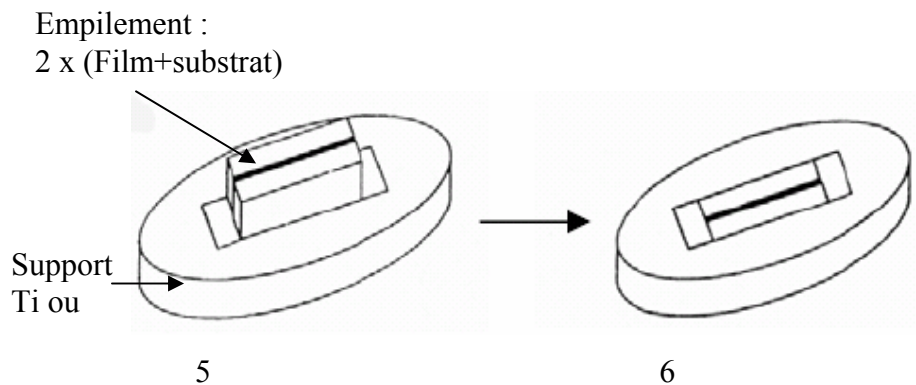
F.2. Préparation des échantillons



Etape 1 : échantillon recouvert d'une résine adhésive.

Etape 2 : découpe de l'échantillon en deux morceaux plus petits.

Etales 3 et 4 : les morceaux sont ensuite collés ensemble sous presse.



Etape 5 : Fixation de l'empilement sur un support en titane ou aluminium.

Etape 6 : Polissage grossier (« dimple-grinding ») suivi d'un polissage fin par bombardement ionique aux ions Argon (« ion milling »). Lors de ce dernier polissage, l'échantillon subit un traitement thermique supérieur à 120°C.

Le microscope est équipé d'un analyseur de pertes d'énergie des électrons EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) Gatan imaging filter (GIF200) permettant de détecter la présence d'éléments dans l'échantillon selon des énergies d'excitation particulières. Nous présentons dans le manuscrit le cas d'un échantillon excité à une énergie de 284 eV qui correspond au seuil d'absorption du carbone. Cela nous permet de mesurer la répartition de carbone dans l'échantillon.

Annexe G

Microscopie à Force atomique (ou AFM)

Le principe de la microscopie à force atomique est basé sur la détection des forces d'interaction, à courte distance, entre une pointe fine et la surface que l'on souhaite étudier. Les variations de cette interaction permettent de remonter à la topographie de surface. L'appareil que nous avons utilisé est un microscope AFM Nanoscope (Digital Instruments).

Il se compose de trois parties principales (figure 11) : une pointe fine de forme pyramidale, supportée par un microlevier souple en nitrure de silicium Si_3N_4 , ayant un rayon de courbure de 10 nm et une constante de raideur de $0,12 \text{ N.m}^{-1}$, un système de détection optique permettant de mesurer les déflexions du levier et un système de positionnement piézoélectrique rendant possible les déplacements dans les trois directions de l'espace. Le système de détection optique se compose d'un laser, d'un miroir et d'un détecteur (photodiode) : le faisceau laser est focalisé sur la pointe et rencontre, après réflexion sur celle-ci et sur le miroir, le détecteur sur lequel il forme un spot. Le déplacement du spot est alors enregistré en fonction des déplacements de la pointe que l'on approche de la surface de l'échantillon avec une force choisie.

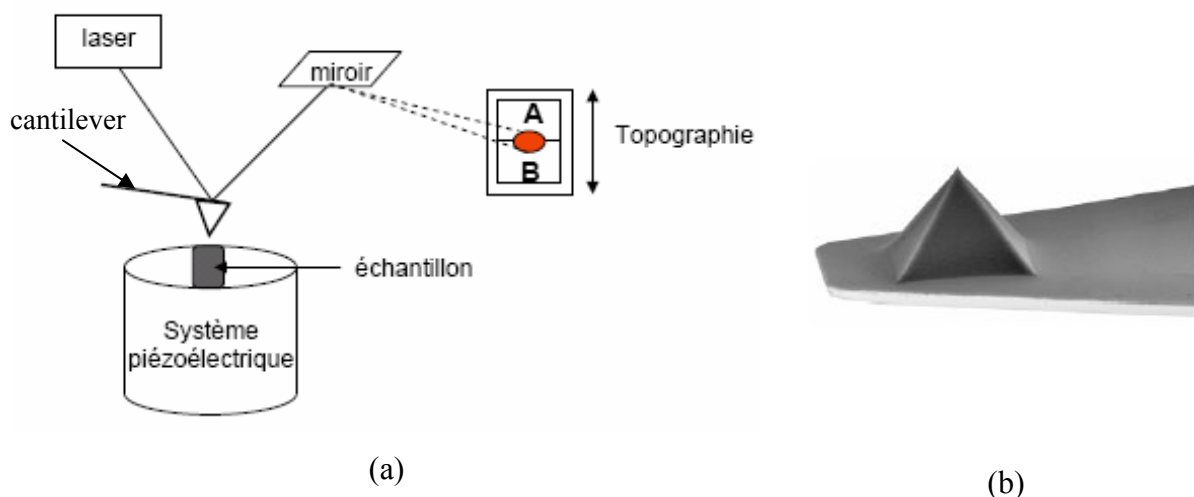


Figure 11 : (a) principe de l'AFM constitué de l'échantillon, du cantilever supportant la pointe et d'un système de détection optique. (b) extrémité d'une pointe AFM de forme pyramidale.

L'échantillon est déplacé de manière à effectuer un balayage sur une zone de la surface (de l'ordre du μm^2) en maintenant une déflexion constante du levier. On obtient ainsi une image de la topographie de surface dont la résolution dépend du rayon de courbure de la pointe utilisée et de la taille de la zone balayée.

Annexe H

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique des matériaux. Son principe repose sur l'excitation, par une onde électromagnétique polychromatique dans le domaine infrarouge, des liaisons chimiques présentes dans les molécules qui constituent le matériau analysé. Chaque liaison chimique possède une fréquence de vibration propre (ou mode propre). Le détecteur enregistre l'intensité transmise (en transmission) ou réfléchi (en géométrie ATR) en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu} = 1 / \lambda$). L'intensité lumineuse incidente est absorbée par ces liaisons suivant des longueurs d'ondes bien définies (ex : vibration d'élongation de la liaison C=O vers 1710 cm^{-1}). L'intensité I du spectre enregistré est comparé à une intensité de référence I_0 qui nous permet alors de calculer une transmittance ($T = \text{Ln}(I / I_0)$) ou une absorbance ($A = \text{Ln}(I_0 / I)$) : le spectre de référence est, dans notre cas de figure, l'échantillon de silicium préparé avant dépôt. Le domaine spectral infrarouge recouvre 3 gammes de nombres d'ondes différents : le proche infrarouge ($\bar{\nu} = 4 - 400 \text{ cm}^{-1}$), l'infrarouge moyen ($\bar{\nu} = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et l'infrarouge lointain ($\bar{\nu} = 4000 - 14\,000 \text{ cm}^{-1}$). Le détecteur utilisé nous permet de travailler uniquement dans l'infrarouge moyen soit dans une gamme de longueurs d'ondes comprises entre $2,5$ et $25 \text{ }\mu\text{m}$.

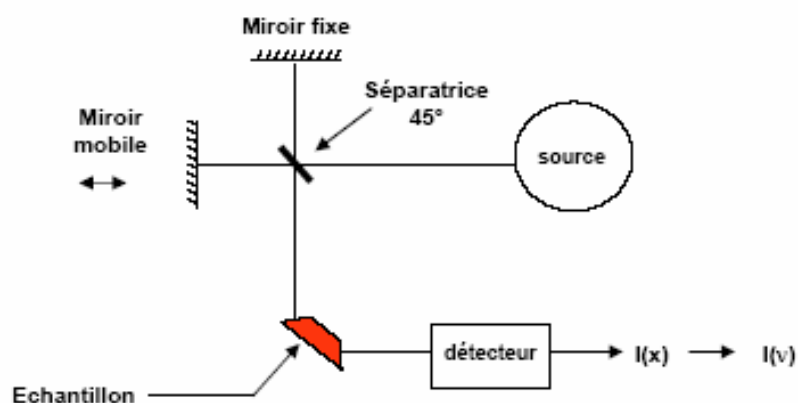


Figure 12: Schéma de principe d'un spectromètre FTIR. Cas d'une analyse infrarouge en géométrie ATR.

L'appareil que nous utilisons est un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (ou FTIR pour Fourier Transformed Infra Red) BOMEM – Hartmann & Braun/Michelson – MB100. Les principaux éléments de l'appareil sont présentés sur la figure 12 : une source de rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson, un polariseur (utilisé principalement en géométrie ATR), un porte échantillon et un détecteur (DTGS pour l'analyse en transmission et MCT pour l'analyse en géométrie ATR). La source est une source Globar à base de carbure de silicium qui émet un rayonnement infrarouge quand on la chauffe électriquement vers 1500 K.

L'interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un des miroirs est mobile alors que l'autre reste fixe. Les deux miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45° par rapport à la direction de propagation du faisceau incident. Lorsque la radiation atteint la séparatrice, 50% de la radiation est réfléchi sur le miroir fixe et 50% est transmise. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis par les miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent. On crée une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit l'apparition d'interférences constructives ou destructives. Le faisceau résultant traverse ensuite l'échantillon pour atteindre finalement le détecteur.

Le détecteur le plus communément utilisé en transmission est le détecteur DTGS (Deuterium Tryglycine Sulfate) qui est un matériau pyroélectrique. Ce détecteur enregistre les variations de température et les transforme en variation d'intensité. Pour atteindre une meilleure sensibilité on peut utiliser, en géométrie ATR, un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) qui nécessite un refroidissement à l'azote liquide. Le détecteur enregistre donc un signal $I(x)$ ou interférogramme qui représente l'intensité du signal résultant en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est ensuite converti, grâce à un calcul par transformée de fourrier, en un signal d'intensité en fonction du nombre d'onde.

Annexe I

Mesures électriques

Nous présentons dans cette partie, les méthodes de caractérisations électriques : mesures de constante diélectrique et de courant de fuite. Deux structures de test peuvent être utilisées pour caractériser un film isolant : les structures MIS (Métal – Isolant-Semiconducteur) et les structures MIM (Métal – Isolant – Métal). Dans le cadre de notre travail, nous utilisons les jonctions MIS.

I.1. Principe d'une jonction MIS (Métal – Isolant – Semiconducteur)

Une jonction MIS est représentée sur la Figure 13 ci-dessous. Elle se compose de trois matériaux : un métal (Au, Pt...), un isolant (SiO_2 , Al_2O_3 ,...), un semiconducteur (Si, AsGa,...).

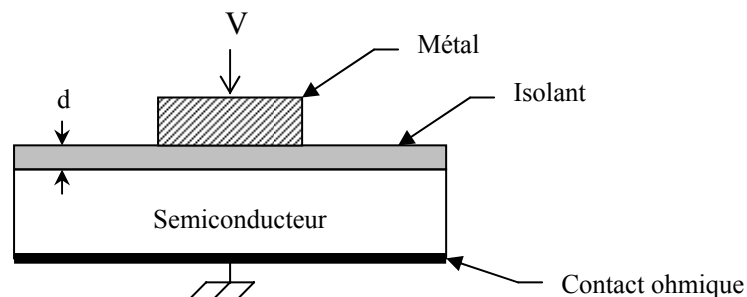


Figure 13 : Vue en coupe d'une Jonction MIS

Dans notre expérience, le métal utilisé est l'or que l'on évapore sur la face avant (côté isolant), au travers d'un masque métallique (Figure 14) : lame de rasoir électrique Braun ! On vérifie au microscope optique que l'or ne s'évapore pas entre les plots, sinon on risque de caractériser une surface d'or plus importante, et donc de réaliser une mesure fausse.

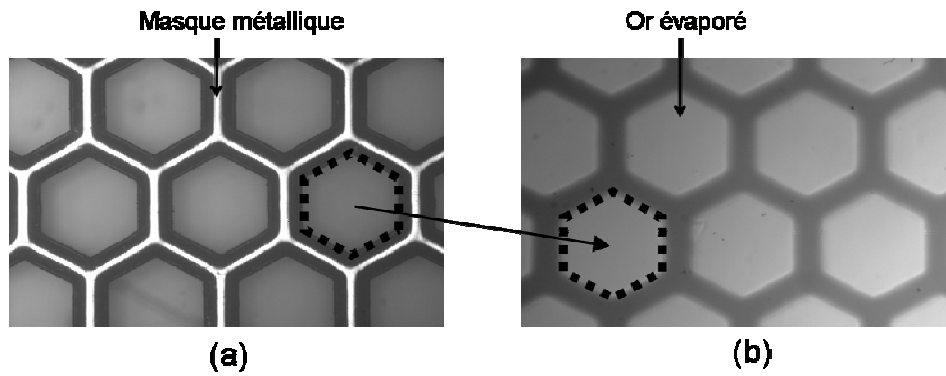


Figure 14 : (a) Image d'un masque métallique et (b) Image des plots d'or évaporés à travers le masque métallique. On vérifie la qualité des plots (l'or ne s'est pas évaporé en dehors des trous pratiqués dans le masque). Plots d'or : $\phi = 650 \mu\text{m}$ et $S = 0,0033 \text{ cm}^2$.

La face arrière est préalablement grattée au papier de verre et l'on vient déposer au coton tige une solution de HF(5%) pour retirer toute trace d'oxyde. Cela permet d'éviter la présence d'un isolant à l'interface silicium/In-Ga et d'augmenter l'adhésion grâce à une surface très rugueuse et irrégulière ce qui améliore la qualité du contact ohmique.

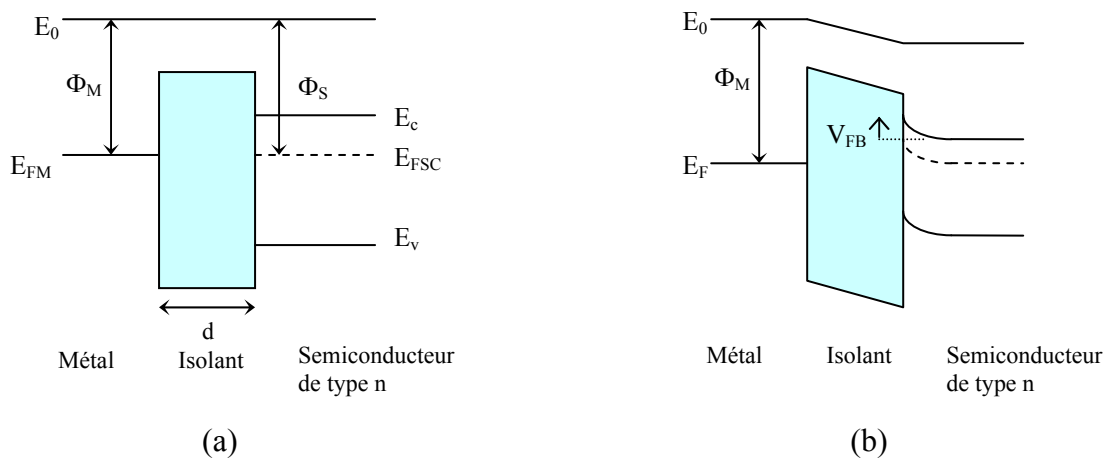


Figure 15 : Diagramme de bandes de la structure MIS idéale (a) et réelle (b) après mise en contact des matériaux entre eux

La Figure 15 ci-dessus représente la structure de bandes d'une jonction MIS idéale et réelle:

- Φ_M et Φ_S sont respectivement les travaux de sortie du métal et du semiconducteur
- E_{FM} et E_{FS} sont les niveaux de Fermi respectivement du métal et du semiconducteur
- V_{FB} est le potentiel de Bande Plate

Dans le cas idéal, $\Phi_M = \Phi_S$ et on considère qu'il n'y a pas de charges piégées à l'interface isolant/semiconducteur ni dans l'isolant même. Le potentiel de bande plate V_{FB} est nul. On suppose que $E_{FM} = E_{FSC}$ (Figure 15 (a)).

Dans le cas réel, les travaux de sortie du métal et du semiconducteur sont en général différents entraînant une courbure des bandes du semiconducteur (Figure 15 (b)). La présence de charges à l'intérieur de l'oxyde (densité de charge Q_{is}) et de pièges à l'interface isolant/semiconducteur (densité d'états d'interface Q_{it}) rajoutent une courbure supplémentaire. Le potentiel de bande plate vaut alors :

$$V_{FB} = \left(\frac{\Phi_M - \Phi_S}{q} \right) - \left(\frac{Q_{it} + Q_{is}}{C_{is}} \right)$$

I.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure ci-dessous (Figure 16 (a)). Il se compose d'un socle en inox qu'on recouvre d'or (dépôt d'or par sputtering) et sur lequel on pose l'échantillon de silicium à tester (dépôt InGa à l'interface). Un fil d'or est fixé sur un bâti dont la hauteur est réglée manuellement grâce à une vis micrométrique. Le contact en face avant est réalisé grâce à un fil d'or dont l'extrémité a été préalablement fondue : contact quasi-punctuel et non-agressif (Figure 16 (b)).

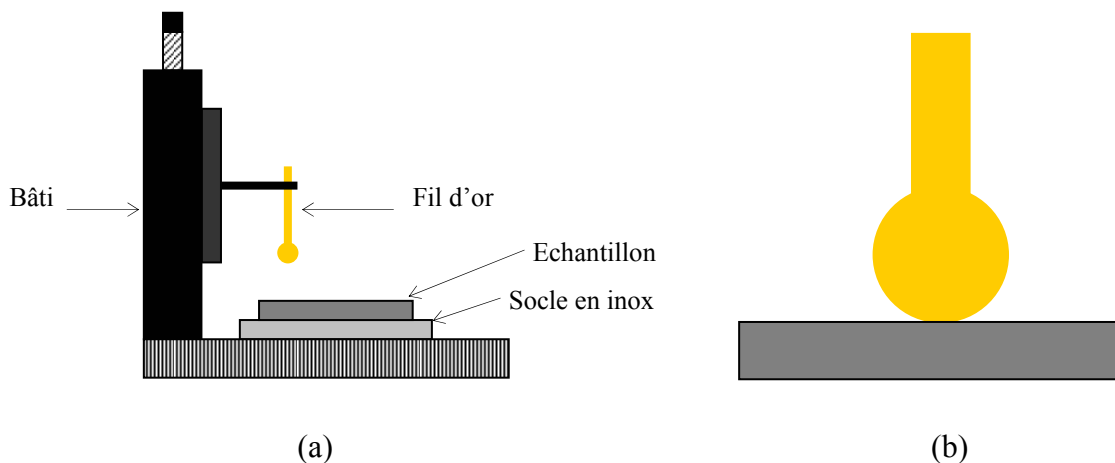


Figure 16 : (a) Montage et (b) Contact ponctuel fil d'or – surface du silicium

Nous cherchons à réaliser un contact ohmique sur l'une des faces de l'échantillon de silicium (contact ohmique = contact métal-semiconducteur avec une résistance nulle à

l'interface) : surface qui sera en contact avec le socle. Des plots d'or de 2 mm de diamètre sont déposés par sputtering sur l'autre face, c'est-à-dire la surface qui sera en contact avec le fil d'or.

Les mesures diélectriques sont effectuées grâce à un impédancemètre HP4192A. On applique une tension alternative $U = U_0 \cos(2\pi Ft)$ avec $F=1\text{kHz}$ et $U_0 = 100\text{ mV}$ entre le fil d'or et le socle en inox.

Les mesures de courant de fuite sont effectuées grâce à un potentiostat/galvanostat VMP2 (Biologic).

Annexe J

Modèles théoriques permettant d'évaluer la porosité des films

La porosité ou la fraction organique des films peuvent être estimées suivant la grandeur mesurée : indice de réfraction réel (ellipsométrie), densité (réflectométrie X, RBS), constante diélectrique relative (mesures capacité-tension). Nous présentons trois modèles utilisés pour calculer la porosité : le modèle de Bruggeman, le modèle série et le modèle parallèle.

J.1. Modèle de Bruggeman

Le modèle des milieux effectifs ou modèle de Bruggeman est une approche qui permet de modéliser des films comportant plusieurs phases réparties de manière homogène au sein d'un même volume. Un film est modélisé de la manière suivante : un matériau hôte dense (la matrice) et des inclusions poreuses ou organiques (volume poreux ou organique) dispersées dans la matrice (Figure 17). Le modèle permet d'évaluer une fonction diélectrique effective de l'ensemble, ϵ_{eff} ($\epsilon_{eff} = n_{eff}^2$ avec n_{eff} indice de réfraction réel du milieu effectif calculé précédemment).

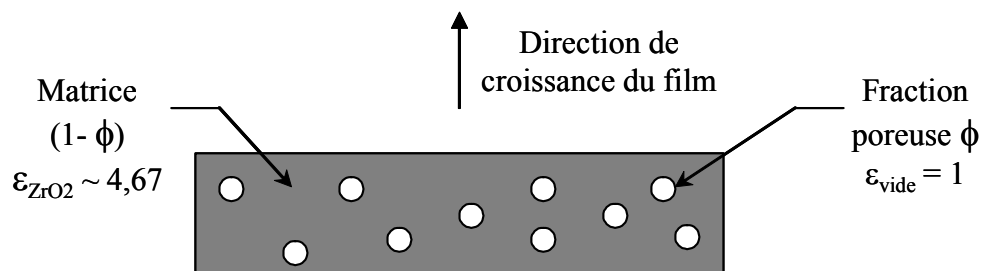


Figure 17 : Schéma représentant le modèle des milieux effectifs de Bruggeman – Modélisation un matériau biphasé constitué d'une matrice dense (ZrO_2 cubique) et d'un milieu poreux (inclusions).

La fonction diélectrique effective s'écrit selon le modèle de Bruggeman²² :

$$\Phi \cdot \left(\frac{\varepsilon_{vide} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{vide} + k \cdot \varepsilon_{eff}} \right) + (1 - \Phi) \cdot \left(\frac{\varepsilon_{ZrO2} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{ZrO2} + k \cdot \varepsilon_{eff}} \right) = 0$$

avec $k = 2$ dans le cas d'inclusions sphériques.

$k = 1$ pour des inclusions cylindriques, orientées parallèlement à la surface.

ou $k = \infty$ pour des inclusions cylindriques, orientées perpendiculairement à la surface.

Dans notre étude, nous choisissons $k = 2$ en faisant l'hypothèse que les inclusions poreuses sont sphériques.

J.2. Modèle parallèle

Le modèle parallèle est une approche simplifiée du modèle de Bruggemann où l'on considère que les phases poreuse et dense se répartissent en strates successives perpendiculairement à l'axe de croissance du film (figure 18).

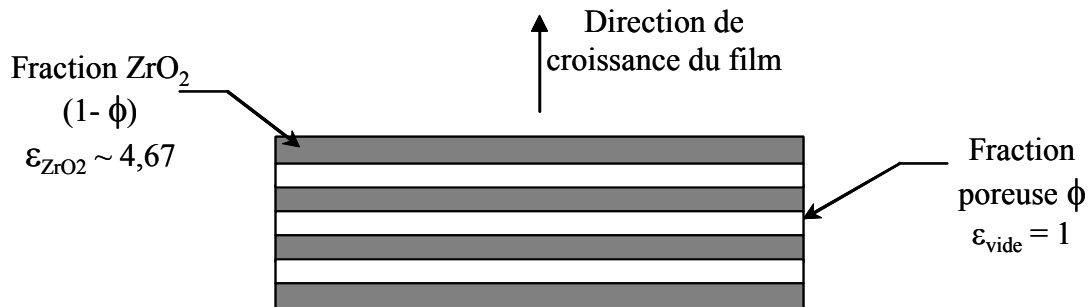


Figure 18 : Schéma représentant le modèle parallèle dans le cas de deux phases constituées d'une phase dense (ZrO₂ cubique) et d'une phase poreuse.

La fonction diélectrique effective s'écrit, par analogie avec un circuit électrique :

$$\varepsilon_{eff} = \Phi \cdot \varepsilon_{vide} + (1 - \Phi) \cdot \varepsilon_{ZrO2}$$

La porosité Φ déduite de la densité électronique effective ρ_{eff} mesurée par réflectivité X ou de la densité massique estimée par RBS peut être calculée par ce même modèle :

$$\rho_{eff} = \Phi \cdot \rho_{vide} + (1 - \Phi) \cdot \rho_{ZrO2}$$

avec ρ_{eff} : densité effective du film.

ρ_{ZrO_2} : densité électronique ou densité massique de la phase dense de zircon.

Etant donné que $\rho_{vide} = 0$, on en déduit l'expression suivante :

$$\rho_{eff} = (1 - \Phi_{vide}) \cdot \rho_{ZrO_2}.$$

J.3. Modèle série

Le modèle série est une approche où l'on considère que les phases poreuse et dense se répartissent en strates successives parallèlement à l'axe de croissance du film (figure 19).

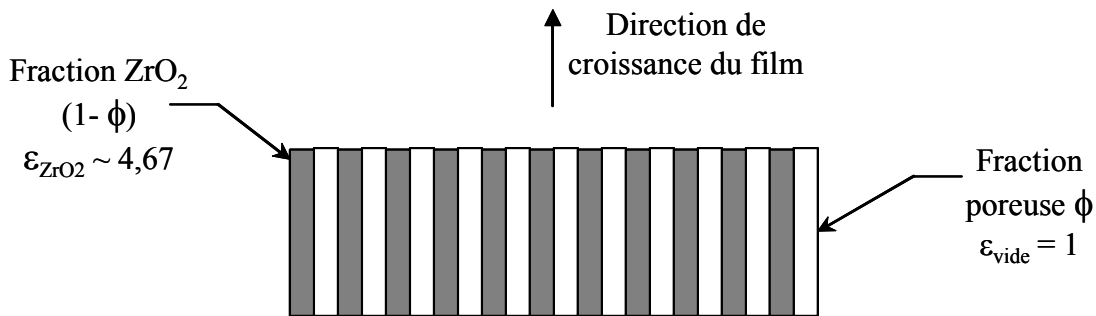


Figure 19: Schéma représentant le modèle série dans le cas de deux phases constituées d'une phase dense (ZrO_2 cubique) et d'une phase poreuse.

La fonction diélectrique effective s'écrit par analogie avec un circuit électrique :

$$\frac{1}{\epsilon_{eff}} = \frac{\Phi}{\epsilon_{vide}} + \frac{(1 - \Phi)}{\epsilon_{ZrO_2}}$$

J.4. Exemple : modélisation de la porosité dans du ZrO_2 cubique

Nous traçons sur les figures 20 (a) et (b) ci-dessous l'indice de réfraction réel et la constante diélectrique statique calculée par les modèles Bruggeman, série et parallèle en fonction de la porosité du film. Ces courbes sont tracées en prenant $n_{ZrO_2} = 2,16$ (indice de

réfraction d'une zircone cubique) et $\epsilon_{\text{ZrO}_2} = 19$ (constante diélectrique statique d'une zircone bien densifiée).

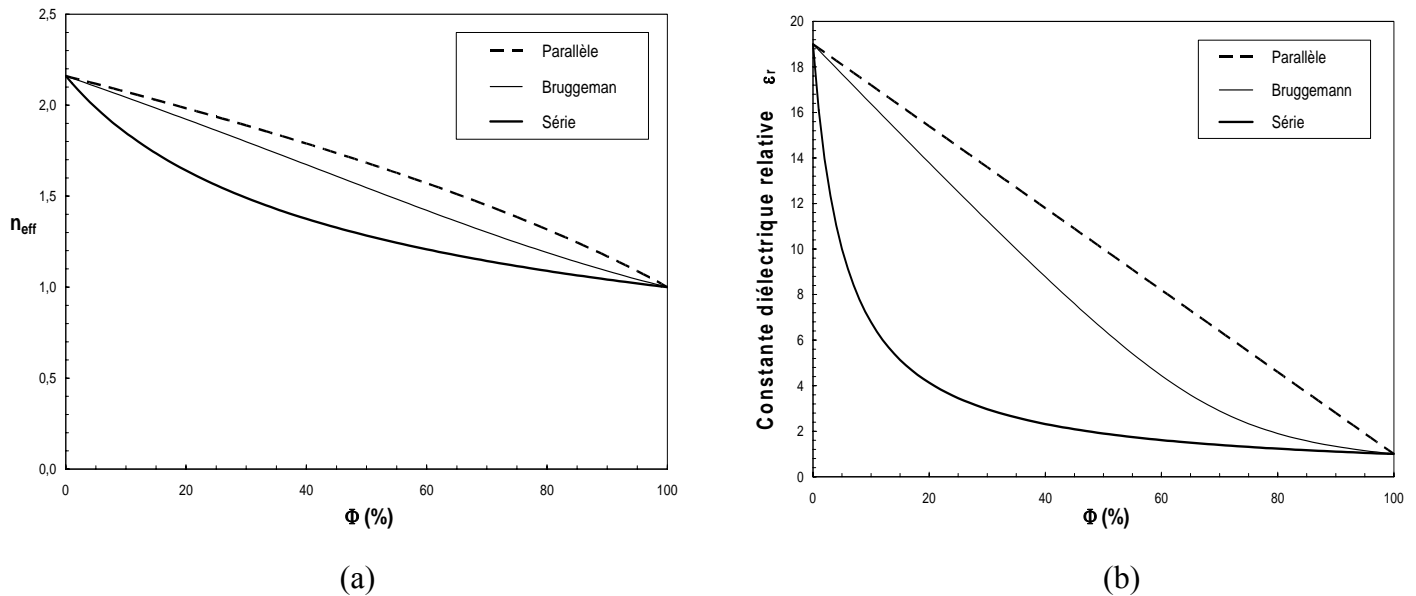


Figure 20 : Films ZrO_2 . (a) Indice de réfraction réel effectif n_{eff} et (b) Constante diélectrique relative ϵ_r en fonction de la porosité ϕ (en %) du film calculée à partir des modèles parallèle, Bruggeman et série. L'indice théorique de la matrice dense choisi ici est celui de la zircone cubique ($n_{\text{th}} = 2,16$ et $\epsilon_{\text{optique}} = 4,67$).

Les modèles parallèle et Bruggeman sont proches dans un domaine de porosité comprise entre 0 et 20%. Pour des porosités supérieures, ce n'est plus le cas. L'écart entre ces deux modèles et le modèle série est par contre plus prononcé. Nous utilisons le modèle parallèle pour évaluer la porosité des films.

¹ W. Kern et D. A. Puotinen. RCA Review, 31, 187-206, (1970).

² N. Herbots et al. Materials Science and Engineering B87, 303-316, (2001).

³ Y. J. Chabal et K. Raghavachari. Surface, Surface Science, 502-503, 41-50, (2002).

⁴ H. Ubara, T. Imura, A. Hiraki. Solid State Commun., 50, 673, (1984).

⁵ G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, Phys. Rev. Lett. 65, 504, (1990).

- ⁶ W. Stumm. "Chemistry of the Solid Water Interface". John Wiley & Sons, Inc., New York, (1992).
- ⁷ H. F. Okorn-Schmidt. IBM J. Res. Develop.. 43, 3, (1999).
- ⁸ P. Allongue et al. Electrochimica Acta, 45, 4591-4598, (2000).
- ⁹ M. R. Lindford, C. E. D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc., 115, 12631, (1993).
- ¹⁰ A. Faucheux. Thèse. Ecole Polytechnique, (2005).
- ¹¹ A. Van Der Lee. Appl.Phys.Lett., 24, 3803, (2001).
- ¹² L. G. Parratt. Physical Review. 95, 359, (1954).
- ¹³ http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/v6/refl/parratt_en.htm
- ¹⁴ V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, "High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers", Springer, Springer Tracts in Modern Physics, 149, (2004).
- ¹⁵ S. K. Sinha et al. Phys. Rev. B, 38, 2297, (1998).
- ¹⁶ M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky, "Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors", Springer-Verlag, Solid-State Sciences 75, M.Cardona, (2001).
- ¹⁷ G.E.Jellison, Jr., "Handbook of Silicon Semiconductor Metrology", Alain C.Diebold, (2001).
- ¹⁸ W. – H. Schulte, B. Busch, E. Garfunkel, T. Gustafsson. "Ion beam Methods", Handbook of Silicon Semiconductor Metrology, 28. A. C. Diebold. Marcel Dekker, (2001).
- ¹⁹ W. K. Chu et al. "Backscattering Spectrometry". Academic Press, New York, (1978).
- ²⁰ J. Perrière. Vacuum, 37, 5-6, 429-432, (1987).

- ²¹ P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan. "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Marcel Dekker, (1997).
- ²² D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig), 24, 636, (1935).

Résumé

La méthode de dépôt séquentiel par voie humide est une méthode adéquate pour obtenir des films minces, denses et de bonne qualité aussi bien pour des applications aux matériaux high- κ que pour des composés hybrides (ex : organique-inorganique). En utilisant un automate programmable dans une atmosphère contrôlée d'azote, un échantillon de silicium est alternativement trempé dans des solutions diluées d'alkoxydes, d'acide phosphorique et d'eau (hydrolyse). Chaque séquence est suivie d'un rinçage à l'éthanol afin de greffer seulement une monocouche, puis dans de l'eau afin d'activer le substrat pour le cycle suivant. Un meilleur contrôle de la densité des films par rapport au dépôt sol-gel classique est obtenue en travaillant avec des solutions très diluées ($< 10^{-3}$ mol / L) et des vitesses de retrait lentes (< 2 cm/min). Des films de phosphate de titane (ou de zirconium) bidimensionnels, des dépôts alternés de couches d'oxydes $(\text{ZrO}_2)_n$ et des couches de phosphate de lanthane dopées par de l'euporium (Eu^{3+}) ont été élaborés sur du silicium grâce à cette méthode de dépôt séquentiel. Des films d'oxyde de zirconium ont été déposés avec une bonne homogénéité sur trois types de substrats d'intérêt technologique différents : du silicium recouvert de silice terminé par des fonctions $-(\text{OH})$, du silicium passivé par une monocouche organique terminée par des fonctions $-(\text{COOH})$, du silicium recouvert d'une couche métallique TiN. Les films de phosphate de zirconium (ou de titane) déposés sur SiO_2 présentent un rapport Zr/P (ou Ti/P) proche de 1, induit par la méthode de dépôt séquentiel, au lieu d'un rapport Zr/P=2 caractéristique d'une phase thermodynamiquement stable $\alpha\text{-ZrP}$ (ou $\alpha\text{-TiP}$), induite par une simple précipitation. Les films de phosphate de lanthane dopés euporium sont homogènes. Les ions Eu^{3+} présentent un temps de vie de luminescence long, caractéristique de matériaux bien cristallisés.

Summary

Self-assembly chemistry offers a good method to obtain dense and high quality oxide films for dielectric applications as well as hybrid systems (ex: organic-inorganic). Using a laboratory built automate in a controlled atmosphere of nitrogen, a silicon wafer was alternatively dipped in different dilute solutions of alkoxides, phosphoric acid and water (hydrolysis). Each sequence was followed by rinsing in ethanol in order to graft one monolayer only and in water to activate the substrate for the following cycle. A better control of the film density as compared to the classical sol-gel method was obtained by working with very dilute solutions ($< 10^{-3}$ mol / L) and low withdrawal speed (< 2 cm/min.). Bidimensional titanium (or zirconium) phosphates, artificial sequences of alternate oxide layers of $(\text{ZrO}_2)_n$ and luminescent lanthanum phosphate europium (Eu^{3+}) doped compounds have been synthesized on silicon by this self-assembly method. Zirconium oxide films have been deposited with a good homogeneity onto three different substrates of technological interest: silicon terminated with its oxide layer $-(\text{OH})$, passivated with a terminal organic monolayer $-(\text{COOH})$, covered with a metallic TiN film. Zirconium (or titanium) phosphate films deposited onto SiO_2 present a Zr/P (or Ti/P) ratio of 1 instead of Zr/P=2 (or Ti/P=2) for the $\alpha\text{-ZrP}$ (or $\alpha\text{-TiP}$) stable thermodynamic phase. That means films have been growing due to sequential grafting mechanism and not just by a simple precipitation onto the substrate. Europium doped lanthanum phosphate films have been homogeneously deposited. They show a long lifetime of the Eu^{3+} luminescence characteristic of well crystallized materials.