HAL
open science

Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique

Dorin Dusciac

To cite this version:

Dorin Dusciac. Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008. English. NNT : . pastel-00004637

HAL Id: pastel-00004637

https://pastel.hal.science/pastel-00004637

Submitted on 20 Jul 2009

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'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Dorin DUSCIAC

Couches organiques ultra minces greffées sur Si (111) pour la microélectronique

Soutenue le 28 octobre 2008 devant le jury composé de :

Emmanuel ROSENCHER	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Président du Jury
Jacques JUPILLE	Institut des Nano Sciences de Paris	Rapporteur
Dominique VUILLAUME	IEMN, Lille	Rapporteur
Serge BLONKOWSKI	ST Microelectronics, Crolles	
Catherine DUBOURDIEU	MINATEC – INP Grenoble	
Catherine HENRY DE VILLENEUVE	Ecole Polytechnique, Palaiseau	
Jean-Noël CHAZALVIEL	Ecole Polytechnique, Palaiseau	Directeur de Thèse

Remerciements

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans la présence et l'aide des personnes qui m'ont encadré et entouré durant ces trois années passées au laboratoire PMC de l'Ecole Polytechnique. Je voudrais tout d'abord remercier mon Directeur de Thèse, Jean-Noël CHAZALVIEL, qui s'est montré toujours prêt à discuter et à me donner des précieux conseils sur l'avancement de mes travaux. Une immense culture scientifique, une formidable intuition scientifique, une gentillesse extraordinaire – ne sont que quelques-unes des qualités qui font de Jean-Noël le meilleur Directeur de Thèse qu'un doctorant pourrait souhaiter avoir. Toujours à l'écoute des doctorants et de ses collègues de laboratoire, Jean-Noël illustre parfaitement l'expression « esprit d'équipe » et donne ainsi un exemple à suivre aux gens autour de soi. Pour m'avoir préparé à la vie d'après-thèse et m'avoir communiqué le goût pour la recherche scientifique, encore une fois, je remercie Jean-Noël. Je voudrais également remercier le Directeur du Laboratoire PMC, François OZANAM, qui malgré son emploi du temps extrêmement chargé n'a jamais hésité à participer activement à toutes nos réunions de travail et à me venir en aide avec ses observations et recommandations. Les suggestions que François m'a faites lors de la correction du manuscrit de thèse ou des articles m'ont permis d'améliorer considérablement le contenu scientifique et la mise en forme des documents, et ont toujours été apportées avec un grand sens de pédagogie. Son très haut degré de professionnalisme a contribué également au bon déroulement administratif de ma thèse au sein du laboratoire. Je remercie également Philippe ALLONGUE ; son expérience en matière de chimie des surfaces s'est révélée capitale dans la réalisation d'une partie très importante de la thèse, qui concerne notamment la caractérisation des surfaces par AFM. Les discussions que j'ai eues avec Philippe m'ont beaucoup aidé à mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques des systèmes étudiés et m'ont incité à procéder systématiquement à une remise en question des résultats obtenus. Ses contacts dans la communauté scientifique ont permis une collaboration fructueuse avec le laboratoire LMGP de l'INP Grenoble. La quatrième personne qui a suivi de très près mon travail de thèse est Catherine HENRY DE VILLENEUVE. Les conseils précieux de Catherine et son aide en matière de caractérisation des surfaces par AFM ont permis l'avancement rapide des étapes cruciales du travail. Grâce à Catherine j'ai pu réaliser une partie très importante des caractérisations par AFM de différentes classes de molécules organiques greffées sur le silicium.

Je remercie l'ensemble de cette équipe de quatre co-encadrants, pour leur patience et leur aide à la correction du manuscrit de thèse. Je remercie Catherine et Jean-Noël pour avoir fait partie de mon jury de soutenance, sans pour autant oublier la contribution extrêmement utile de François et Philippe durant les répétitions de la soutenance.

Je tiens à remercier trois autres membres du Jury de soutenance qui n'ont pas encore été mentionnés – le président du jury Monsieur Emmanuel ROSENCHER de l'Ecole Polytechnique (Palaiseau, 91) ainsi que les rapporteurs Messieurs Jacques JUPILLE de l'Institut de Nano Sciences de Paris (Paris, 75) et Dominique VUILLAUME de l'IEMN de l'Université de Lille (Villeneuve d'Ascq, 59). Ils m'ont fait l'honneur de lire attentivement mon manuscrit de thèse et d'émettre des commentaires très enrichissants.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir fait le déplacement à Palaiseau ; j'ai ressenti leur présence à ma soutenance comme une mise en valeur de mon travail.

Le travail dans le cadre de cette thèse a dépassé les limites du laboratoire PMC de l'Ecole Polytechnique, certaines parties expérimentales étant réalisées dans d'autres unités de recherche. Je voudrais donc remercier les personnes qui ont collaboré avec notre équipe et qui ont ainsi apporté une importante contribution à la réalisation de la thèse. Je remercie

Catherine DUBOURDIEU du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'INP Grenoble, qui a apporté ses compétences dans le domaine de dépôt de couches ultra-minces de matériaux high-k par la technique MOCVD. Les discussions avec Catherine DUBOURDIEU ont été très utiles à la compréhension des phénomènes observés et des structures obtenues. Je remercie Catherine de m'avoir accueilli dans le cadre du Workshop d'Autrans en mars 2008 et aussi d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance. Je remercie également Virginie BRIZÉ du LMGP de l'INP Grenoble (38), pour la réalisation des dépôts de matériaux high-k par MOCVD. Virginie a fait preuve d'un grand professionnalisme en réalisant des dépôts de qualité qui ont permis d'avancer dans cette direction. Merci également pour sa contribution à la correction du chapitre MOCVD du manuscrit.

Je remercie Aomar HALIMAOUI et Serge BLONKOWSKI de la Société ST Microelectronics (Crolles, 38) pour leur soutien au bon déroulement du contrat de collaboration ST Microelectronics – CNRS, qui a permis le financement de ma thèse. Je remercie Aomar pour l'accueil chaleureux dans les locaux de ST Microelectronics en juin 2008, et Serge pour son aide dans la caractérisation des dépôts MOCVD et aussi pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance de la thèse.

Je remercie Bruno DOMENICHINI de l'Institut Carnot de Bourgogne (Dijon, 21) pour la réalisation de mesures XPS sur des échantillons déposés avec une couche high-k par MOCVD. Cette contribution a joué un rôle important dans la compréhension de la morphologie des couches déposées.

Les chercheurs permanents, le personnel technico-administratif, les doctorants et les post-docs du laboratoire PMC ont tous contribué à l'existence d'un espace de travail très agréable, propice aux discussions scientifiques et à l'enrichissement de l'horizon scientifique et personnel. Je remercie particulièrement Fouad MAROUN, qui contribue énormément à la vie scientifique du laboratoire en organisant les traditionnels séminaires du jeudi et qui est en même temps un des piliers du groupe d'électrochimie, en mettant son énorme culture scientifique et pluridisciplinaire au service des thésards, des post-docs et des chercheurs permanents. Je remercie également les autres membres permanents de l'équipe d'électrochimie, notamment Anne MORAILLON, Anne-Chantal GOUGET, Ionel SOLOMON et Robert CORTÈS, pour leurs conseils précieux dans l'organisation des travaux expérimentaux et aussi les échanges que nous avons eus sur des sujets de la vie quotidienne au laboratoire.

Je remercie les doctorants du laboratoire PMC, pour leur amitié, leur esprit de solidarité et le courage dont ils ont fait preuve dans leur travail durant ces trois années. Je remercie particulièrement Damien AUREAU, pour m'avoir formé au début de la thèse aux principales techniques expérimentales et pour m'avoir aidé et soutenu pendant toute la période ultérieure. Je lui souhaite beaucoup de succès dans ses aspirations professionnelles, je suis convaincu que son large horizon scientifique et ses qualités personnelles l'aideront dans sa vie de chercheur. Merci également aux autres doctorants et aux post-docs du laboratoire, notamment à Grégory, Carine, Vincent, Hugo, Gabriel, Filippo, Aurélien (mon collègue de bureau pendant un an), Damien, Nicolas, Frédéric et Mathieu.

Je remercie toute l'équipe technico-administrative du laboratoire, notamment Eve BRUNSWIC, Anne-Marie HERNECQ, Anne-Marie JONQUÈRES, Patrice DELAROQUE, Denis COUPVENT-DESGRAVIERS, Julien MONGUILLON et Sébastien MARON, pour leur aide précieuse durant ma thèse.

Je remercie mes collègues de bureau Isabelle MAURIN et Pierre LEVITZ, pour avoir contribué à la création d'une ambiance de travail très agréable au quotidien, pour nos discussions et nos débats sur des sujets variés.

Ce doctorat n’aurait pas pu être réalisé sans le soutien permanent de la part de ma famille et de mes amis. Je remercie ma femme Olga qui à chaque instant a été près de moi, m’a encouragé et a su trouver les meilleurs mots pour me motiver dans les moments difficiles. Son amour et sa tendresse m’ont apporté un très précieux et inégalable soutien moral durant ces trois années.

Je remercie mes parents, qui ont depuis toujours cultivé en moi la curiosité et le sens de l’exploration. Leur travail assidu dans l’enseignement secondaire et supérieur depuis près de 35 ans a été un exemple pour moi, une véritable source d’inspiration qui m’a enseigné le respect profond pour l’effort intellectuel et pour la recherche de la vérité à chaque étape de la vie.

Je remercie mon frère Radu et sa femme Alina pour leur soutien permanent durant ces trois années, ils ont toujours su me motiver et me conseiller dans les choix, parfois difficiles, de quelqu’un qui habite très loin de ces racines. Je remercie également ma belle-mère Raisa, mon beau-père Ion et ma belle-sœur Elena, pour m’avoir encouragé à aller toujours plus loin et pour m’avoir inspiré au quotidien la conviction que mon travail en France pourrait un jour être utile à mon pays d’origine, la Moldavie.

Merci à Alexandru et à Tatiana DRAGALIN, qui m’ont montré l’exemple de la réussite personnelle et professionnelle et qui nous guident, ma femme et moi, dans notre vie de famille.

Je suis également reconnaissant à Ioana, Horia, Andreea, Remus, Dora, Jean, Razvan, Maria, Bogdan, Ovidiu, Loredana, Teodora, Bogdan, Violeta, Nicolas, Dorin, Alexandru, Vlad, Emil, Florin pour leur amitié et pour avoir constitué un exemple de solidarité, de soutien et de partage des valeurs qui me sont proches et qui ont constitué pour moi un point d’appui durant cette thèse de doctorat.

L’accomplissement du projet de recherche scientifique qu’a été cette thèse est aussi le couronnement des années d’effort durant lesquelles mes proches ont eu beaucoup de patience et ont su partager avec moi de très bons moments. De simples mots ne suffiront pas à exprimer toute ma gratitude, mon profond respect envers eux et ma reconnaissance pour leur soutien permanent. De tout mon cœur, à vous tous, merci.

Introduction 3

Chapitre I. Fonctionnalisation de surfaces de silicium 7

1. Surfaces Si–H. 8

Le substrat de silicium 12

2. Greffage des couches organiques 14

2.1 Greffage Chimique 14

2.2 Greffage Photochimique 17

2.3 Greffage Electrochimique 18

Chapitre II. Techniques expérimentales 21

1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 21

1.1 Généralités 21

1.2 Partie expérimentale 24

2. La microscopie à force atomique (AFM) 29

2.1 Généralités 29

2.2 Partie expérimentale 32

3. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) 33

4. La résonance magnétique nucléaire (RMN) 36

5. La réflectométrie des rayons X (XRR) 37

6. Présentation des molécules organiques utilisées pour le greffage 38

Chapitre III. Etudes de stabilité thermique des couches alcoxyles 41

1. Liaison Si-O-C. Etude bibliographique 41

2. Stabilité thermique des couches alkyles 45

3. Protocole expérimental 49

3.1 Préparation et caractérisation de la surface Si–H 49

3.2 Greffage thermique des couches alcoxyles. 52

4. Résultats et Discussion 55

4.1 Etudes à température ambiante. 55

4.2 Etudes de stabilité thermique 59

5. Conclusions 76

Chapitre IV. Chaînes courtes 79

1. Les acides courts 80

2. Les esters courts 88

3. L'aldéhyde protégé 94

4. Conclusions 97

Chapitre V. Dépôt de couches de HfO_2 par MOCVD sur silicium greffé ... 99

1. Protocole expérimental 100

2. Caractérisation des couches déposées 103

2.1 Images AFM. 103

2.2 Spectroscopie infrarouge en géométrie ATR. 104

2.3 Mesures par XPS. 108

2.4 Réflectométrie de rayons X. 111

2.5 Mesures électriques. 114

3. Conclusions 119

Conclusion 122

Annexe 1. Calibration des mesures infrarouges pour le calcul de taux de greffage 125

Annexe 2. Programme de Simulation (QBasic) 133

Références 137

Introduction

Le greffage direct de monocouches organiques sur des surfaces de silicium hydrogénées Si(111)–H est d'un grand intérêt car il permet d'obtenir des couches denses et ordonnées, aptes à protéger la surface ou à lui conférer une propriété spécifique. L'accrochage de ces couches organiques par des liaisons covalentes leur confère une bonne stabilité chimique. L'étude des surfaces de silicium hydrogénées modifiées par des espèces organiques a connu un essor remarquable durant ces deux dernières décennies. De nouvelles applications de ces couches organiques dans la microélectronique nous sont suggérées, entre autres, par leurs très bonnes propriétés électroniques.

Nos efforts, durant cette thèse, ont été principalement guidés par l'ambition d'utiliser ces couches organiques comme tampon entre le substrat de silicium et un oxyde à haute constante diélectrique (« *high-k* »). La principale motivation à cela est la suppression de la silice, dont la présence à l'interface limite l'avantage apporté par l'oxyde *high-k* pour la réduction des dimensions. En effet, la miniaturisation continue des structures de type MOSFET au cours des dernières générations nécessite la diminution de l'épaisseur du diélectrique de grille en dessous de 2 nm (Figure 1). Dans ces conditions, on assiste à une forte dégradation des caractéristiques isolantes de l'oxyde de silicium qui est traditionnellement utilisé comme diélectrique de grille. En effet, pour de telles épaisseurs, les courants de fuite par effet tunnel à travers la couche de SiO_2 augmentent drastiquement, ce qui accroît considérablement la consommation d'énergie et diminue la fiabilité des composants. En même temps, il est nécessaire d'augmenter la capacité de la jonction MOS à la saturation et de diminuer la longueur du canal, afin de parvenir à améliorer les performances électriques des transistors MOSFET.

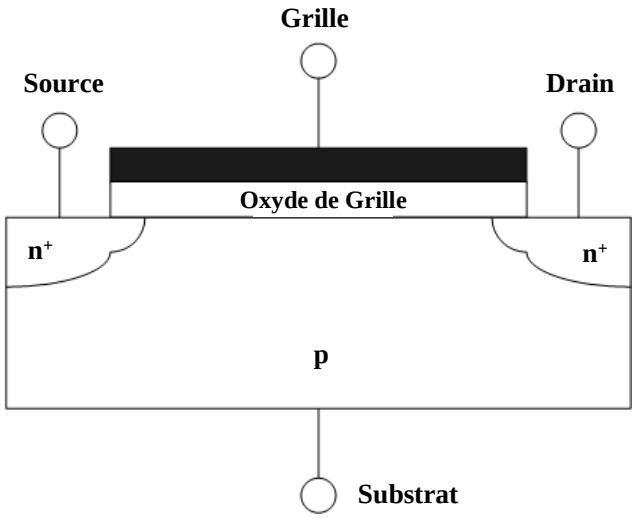


Figure 1. *Section transversale d'un transistor NMOS, montrant le diélectrique de grille.*

En ignorant les effets quantiques et les charges d'espace dans le silicium et la grille, la capacité de la jonction est déterminée par l'oxyde de grille. Elle s'écrit comme celle d'un condensateur à armatures planes parallèles : elle est donc directement proportionnelle à la permittivité du matériau et inversement proportionnelle à son épaisseur. En changeant la nature de l'oxyde de grille il est donc possible d'obtenir une augmentation de la capacité de grille, en utilisant des épaisseurs physiques de matériau suffisantes pour diminuer fortement les fuites de courant par effet tunnel. On comprend ainsi pourquoi l'usage des oxydes *high-k* comme diélectriques de grille dans les transistors MOSFET s'impose comme une étape obligatoire pour maintenir la croissance continue des performances électriques de ces composants électroniques.

Notre travail durant cette thèse a suivi deux approches différentes mais complémentaires de l'objectif poursuivi. D'une part, au plan méthodologique, une étude expérimentale exhaustive des couches alcoxyles (accrochées au silicium par l'intermédiaire de la liaison Si–O–C) a été menée à partir des résultats déjà connus et des techniques utilisées pour les couches alkyles (accrochage par la liaison Si–C). D'autre part, au plan exploratoire, le dépôt de HfO_2 a été entrepris sur un certain nombre de substrats organiques dont l'élaboration est désormais bien maîtrisée. Par ailleurs, des essais d'optimisation des couches alcoxyles en vue de l'accrochage du matériau *high-k* ont été conduits, notamment en vue de diminuer la longueur de la chaîne organique greffée.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des principaux résultats concernant des surfaces de silicium hydrogénées et des surfaces greffées avec des couches organiques. Ce chapitre présente également l'état de l'art existant pour les principales méthodes de préparation de couches organiques liées de façon covalente à une surface de silicium hydrogénée via une liaison Si–C (greffage chimique, greffage photochimique et greffage électrochimique).

Le deuxième chapitre décrit de manière détaillée les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser les surfaces étudiées. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'identifier les espèces chimiques présentes sur les surfaces, et d'effectuer systématiquement une étude quantitative de ces groupements. La microscopie à force atomique est un outil puissant qui nous a renseigné sur la topographie des surfaces. En plus de ces deux techniques principales employées tout le long de la thèse, nous avons également fait appel à un certain nombre de techniques, comme la spectrométrie des photoélectrons X, la résonance magnétique nucléaire, la réflectométrie de rayons X, ou encore des caractérisations électriques de type courant–tension ou capacité–tension.

Le troisième chapitre fait place au développement de l'approche méthodologique mentionnée ci-dessus. Après une brève synthèse bibliographique, nous donnons les détails expérimentaux de préparation d'une surface de silicium hydrogénée, utilisée dans la suite comme point de départ pour l'accrochage des couches organiques alcoxyles (par la liaison Si–O–C). Nous présentons une étude systématique des couches obtenues en fonction du précurseur (alcool ou aldéhyde) et de la longueur de la molécule greffée, avec un accent particulier sur la stabilité thermique des couches alcoxyles. Cet aspect, qui présente un intérêt fondamental évident, se retrouve au cœur des futures préoccupations lors d'une éventuelle intégration de ces couches organiques dans un processus technologique. En effet, les étapes de fabrication des composants pour la microélectronique peuvent nécessiter des températures assez élevées (> 300°C), et il est dès lors important de connaître la stabilité des monocouvhes organiques greffées dans ces conditions. Les études de stabilité thermique nous conduisent vers un mécanisme de désorption de ces couches, soutenu par les résultats d'une simulation numérique.

Dans le quatrième chapitre nous essayons de limiter le problème lié à la stabilité thermique en réduisant considérablement la longueur de la chaîne greffée. L'intérêt d'utiliser des chaînes organiques courtes est aussi d'éviter une diminution de la capacité totale de la structure. Cela nous conduit à travailler avec de nouvelles classes de molécules organiques.

Dans le cinquième chapitre, le dépôt par MOCVD d'oxyde de hafnium sur quatre types de substrats organiques constitue l'aspect le plus exploratoire de notre travail. Ces substrats sont choisis afin de représenter une grande diversité des propriétés liées à différents aspects, comme : la terminaison de la chaîne organique, sa longueur, le pont d'accrochage au silicium, la densité de la couche greffée et le comportement de la couche à la température de dépôt. Nous présentons également les caractérisations par différentes techniques expérimentales des structures ainsi obtenues.

Chapitre I. Fonctionnalisation de surfaces de silicium

L'utilisation du silicium dans la microélectronique s'est imposée dès les années 1960. Son abondance dans la nature, mais surtout les excellentes propriétés électroniques de l'interface silicium/silice en font un matériau de premier choix pour l'intégration dans les composants à semi-conducteurs. Malgré de très bonnes propriétés électroniques, la face cristallographique (100) du silicium présente une structure ordonnée uniquement lors de sa préparation en ultravide. Dans des conditions de préparation et de travail moins exigeantes, c'est la face (111) du silicium qui donne accès à des surfaces planes à l'échelle atomique. L'oxyde natif SiO_2 est ôté par une dissolution anisotrope dans le fluorure d'ammonium et les liaisons pendantes du silicium en surface sont saturées par des atomes d'hydrogène. Les liaisons Si–H ainsi obtenues sont perpendiculaires à la surface, et la passivation du silicium est quasi parfaite, car pratiquement tous les atomes de Si de surface se retrouvent liés à un atome de H. Par conséquent, la surface Si(111)–H est ordonnée, permettant des études bien contrôlées des réactions de chimie de surface. La préparation de ces surfaces constitue le point de départ pour l'accrochage de molécules organiques. Les couches organiques greffées sur le Si(111) sont denses et ordonnées, elles conservent la topologie de la surface Si(111)–H. Elles présentent des propriétés électroniques encore meilleures que celles de l'interface Si/SiO_2. Ces avantages structuraux évidents de la face (111) du silicium nous ont conduits, durant cette thèse, à explorer les mécanismes d'accrochage des couches organiques par la liaison covalente Si–C ou Si–O–C. Ces couches ont ensuite servi pour des essais de dépôt d'un oxyde à haute constante diélectrique, qui constitue actuellement une voie prometteuse dans la course à la miniaturisation des composants électroniques.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps discuter le mécanisme de formation de la surface Si(111)–H à partir des différentes études bibliographiques traitant le sujet depuis plus de 4 décennies. Ensuite, nous allons présenter une étude bibliographique de l'état de l'art existant sur le sujet de l'accrochage des couches organiques par la liaison Si–C. Ces considérations nous serviront d'appui dans notre démarche ultérieure concernant les couches alcoxyles, liées par la liaison Si–O–C, dont une étude bibliographique sera présentée au chapitre III.

1. Surfaces Si–H.

L'obtention de surfaces hydrophobes après l'immersion du silicium dans des solutions de HF concentrées a été observée dès les années 1950. Malgré les études de Beckmann qui en 1965 a démontré par spectroscopie infrarouge en transmission la présence d'hydrures de silicium sur une telle surface [1], il a longtemps été considéré que la passivation de la surface est due à la présence de liaisons (fortes) Si–F [2]. En 1985, Tardella et Chazalviel ont publié une étude par spectroscopie infrarouge en réflexions internes multiples d'une interface silicium/électrolyte. Sur les spectres infrarouges, le pic de vibration proche de 2080 cm^{-1} est caractéristique du mode Si–H [3]. Indépendamment, Ubara et al [4] ont montré que le rinçage de couches minces de silicium dans HF laissait la surface couverte de liaisons Si–H, et quelques mois plus tard ces constatations ont été confirmées par Yablonovitch et al qui ont montré que les spectres IR des surfaces traitées révèlent la présence d'une monocouche de liaisons Si–H en surface et que, par ailleurs, la surface obtenue est remarquablement passivée du point de vue électronique. Elle présente en effet une très faible vitesse de recombinaison en surface ce qui signifie une très faible densité d'états de surface [5]. Les études de Chabal et al ont confirmé par spectroscopie infrarouge la présence de pics caractéristiques des liaisons Si–H dans la région de 2100 cm^{-1}. Une étude détaillée a permis de séparer plusieurs contributions attribuées aux divers sites présents sur la surface hydrogénée : monohydrures, dihydrures, sites de terrasse, de bord de marche, etc. [6].

Higashi, Chabal et al ont été les premiers à démontrer par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que la structure de la surface hydrogénée dépend du pH de la solution de décapage [7, 8]. Les spectres infrarouges des surfaces préparées dans l'acide fluorhydrique, même très dilué, contiennent systématiquement des pics caractéristiques des modes dihydrures ou trihydrures. Afin d'analyser l'effet du pH sur la composition de la surface, une solution tampon NH_4F : HF (7 : 1) de pH = 5 a été utilisée. L'augmentation (par ajout de NH_4OH) du pH de cette solution a mené à une disparition progressive des pics caractéristiques des modes dihydrures et trihydrures. Ainsi, le spectre infrarouge des surfaces hydrogénées préparées dans une solution basique à pH élevé (9 – 10) de NH_4F contient un pic fin à 2083,7 cm^{-1}, caractéristique de la vibration des liaisons Si-H. La présence de ce pic en polarisation p et son absence totale en polarisation s montre que ces liaisons sont orientées perpendiculairement à la surface (Figure 2).

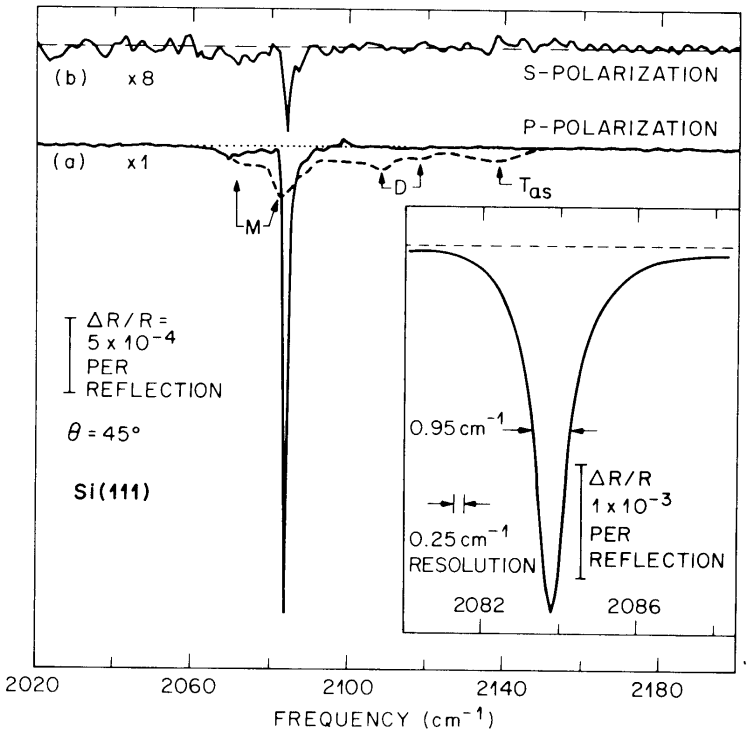


Figure 2. *Spectre infrarouge des surfaces de Si (111) hydrogénées : (a) polarisation p ; courbe en trait plein : surface hydrogénée préparée dans une solution de NH_4F (pH = 9 – 10), courbe en pointillés : surface hydrogénée préparée dans une solution diluée de HF (100:1 H_2O:HF) ; (b) polarisation s ; surface hydrogénée préparée dans une solution de NH_4F (pH = 9 – 10). D'après [6].*

Les observations ultérieures par STM sous ultravide des surfaces Si(111) ainsi préparées ont révélé une structure en terrasses (111) planes séparées par des marches atomiques. Ces terrasses présentaient des piqûres monoatomiques [9, 10]. Wade et Chidsey ont démontré que l'oxygène dissous dans la solution de décapage est à l'origine de ces piqûres [11]. La réduction quasi-totale de l'oxygène dissous a été obtenue par Fukidome et al par l'addition d'ions sulfite SO_3^{2-} dans la solution de NH_4F [12].

Le mécanisme de dissolution du silicium dans NH_4F permettant d'expliquer la planéité des surfaces obtenues a été explicité par Allongue et al [13] qui ont montré en particulier que coexistaient deux réactions distinctes ; l'une chimique, l'autre électrochimique.

Dans la réaction chimique, une liaison Si–H est hydrolysée suivant une réaction analogue à la substitution nucléophile des silanes et favorisée en milieu alcalin [14 – 17] : Si–H + H_2O → Si–OH + H_2 (Figure 3). L'électrolyse directe de la liaison arrière Si–Si favorable thermodynamiquement est peu probable, car cette liaison a une très faible polarisation, ce qui est défavorable pour une interaction avec une molécule de H_2O. Cet argument cinétique avait déjà été mis en avant par Ubara et al [4] et par Chabal et al [18]. La

liaison de surface Si–OH est ensuite substituée par une liaison Si–F. Cette dernière induit une forte polarisation des deux liaisons arrières Si–Si, due à une importante différence d'électronégativité entre Si et F. La liaison arrière Si–Si réagit avec une molécule d'eau qui s'insère entre les 2 atomes de silicium. L'atome de H vient se fixer sur l'atome $Si^{-\delta}$ côté solide, tandis que le groupement OH se fixe sur l'atome $Si^{+\delta}$, lié au fluor côté solution. La rupture des 3 liaisons arrières de cet atome aboutit à son passage en solution sous la forme d'un composé du type $HSiF(OH)_2$ (état d'oxydation II du Si) qui est instable et qui s'hydrolyse en produisant une molécule de dihydrogène et une molécule du type $SiF(OH)_3$. Il est important de noter que la composition chimique de la surface finale est identique à celle de la surface initiale, les atomes restant à la surface du silicium se retrouvant hydrogénés.

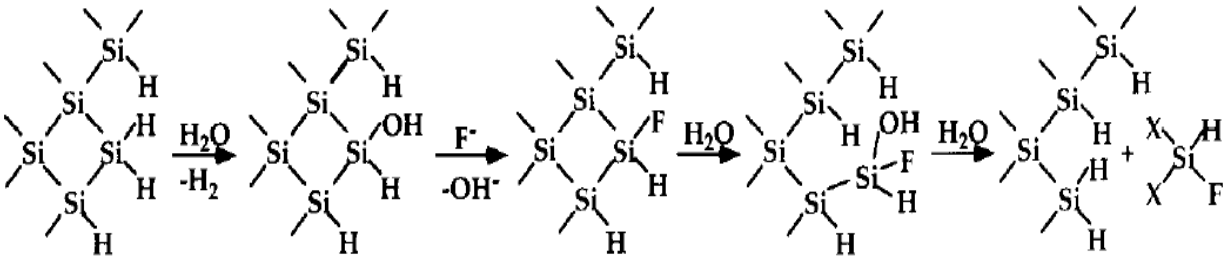


Figure 3. *Modèle structural en 2 dimensions représentant la réaction* ***chimique*** *de dissolution du Si dans une solution de NH_4F de pH 8. D'après [13].*

Dans la réaction électrochimique la première étape est la dissociation de la liaison Si-H, qui est un processus réversible. Celle-ci peut être vue comme une dissociation acido-basique avec la participation des ions F^- en tant que base de Lewis [13]. L'atome $Si^{(-)}$ chargé négativement réagit avec l'eau moléculaire pour former une liaison Si–OH et libérer un second proton. Les deux protons libérés réagissent ensuite avec les deux électrons en excès, formant le dihydrogène. La réaction se poursuit selon le même scénario que la réaction chimique, avec substitution de la liaison Si–OH par une liaison Si–F, la mise en solution de l'atome de Si et l'obtention du même état final de surface hydrogénée (Figure 4).

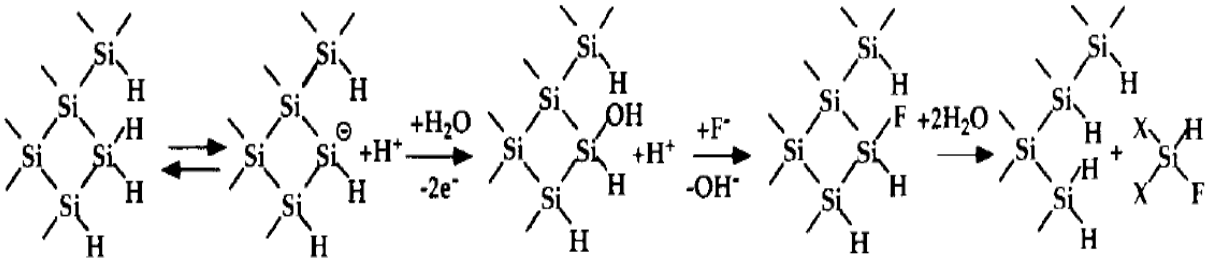


Figure 4. *Modèle structural en 2 dimensions représentant la réaction* ***électrochimique*** *de dissolution du Si dans une solution de NH_4F de pH 8. D'après [13].*

La réaction électrochimique débute par la dissociation de la liaison Si–H, et cela indépendamment de l'endroit où se trouve cette liaison. On est donc en présence d'un processus isotrope (Figure 5, bas). L'encombrement stérique des surfaces Si–H donne à la réaction chimique un caractère anisotrope (Figure 5, haut). En effet, la molécule d'eau (assimilable à une sphère rigide de rayon 2,9 Å) possède une taille importante par rapport à la longueur d'une liaison Si–H (2,35 Å). Dans ces conditions, la vitesse de réaction est considérablement plus importante sur les bords de marche, et davantage encore sur les crans, que sur les sites de terrasses [19]. La réaction chimique favorise donc l'apparition des plans denses (111) qui se décapent le plus lentement. Dans ces conditions, on comprend l'importance de se placer en milieu alcalin pour favoriser la réaction chimique et la faire prévaloir sur la réaction électrochimique. Pour les mêmes raisons stériques, la réaction chimique favorise aussi la stabilité des marches orientées parallèlement aux directions $[1\bar{1}0]$ dont les bords, constitués de sites monohydrures, sont moins vulnérables que les marches parallèles aux directions $[11\bar{2}]$ dont les bords sont constitués de sites dihydrures plus vulnérables. On comprend donc l'importance du contrôle de la direction de désorientation dans une direction $[11\bar{2}]$ de façon à obtenir des marches rectilignes, « naturellement » orientées perpendiculairement à la direction $[1\bar{1}0]$ parallèle à la désorientation.

A la surface de l'échantillon immergé dans une solution de NH_4F l'oxygène moléculaire est réduit en radical anionique superoxyde selon la réaction : $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot -}$. Un certain nombre de ces radicaux captent les atomes d'hydrogène des liaisons Si-H sur les terrasses : $O_2^{\cdot -} + Si–H \rightarrow Si^{\cdot} + HO_2^-$ Les ions fluorure F^- ou hydroxyde OH^- réagissent avec les radicaux $Si^{\cdot}$ en créant des liaisons Si–F ou Si–O et en fragilisant ainsi les liaisons arrières Si–Si. L'atome de Si est mis en solution et le processus de formation d'une piqûre à la surface est lancé. La forme pyramidale à base triangulaire de ces piqûres révèle l'orientation cristallographique de la surface (111). Elle est là encore associée à l'existence d'un minimum de la vitesse de dissolution chimique des plans (111) qui constituent les faces de la pyramide.

Réaction chimique :

Réaction électrochimique :

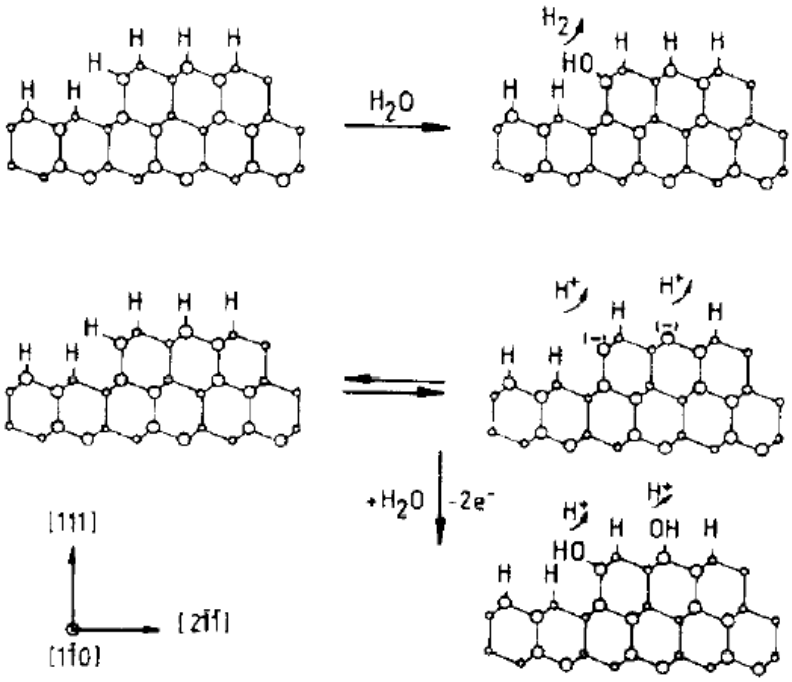


Figure 5. *Modèle structural montrant le caractère anisotrope et isotrope des réactions chimique (haut) et, respectivement, électrochimique (bas) de la substitution Si–H → Si–OH. D'après [13].*

Le substrat de silicium

Le silicium possède la structure cristalline du diamant. Dans cette configuration compacte, deux réseaux cubiques faces centrées sont interpénétrés à la coordonnée (1/4*a*, 1/4*a*, 1/4*a*), où *a* est la longueur de la face du cube du réseau cfc considéré. Ces deux réseaux ont le même motif : un atome de Si et la face (111) est un plan dense (Figure 6).

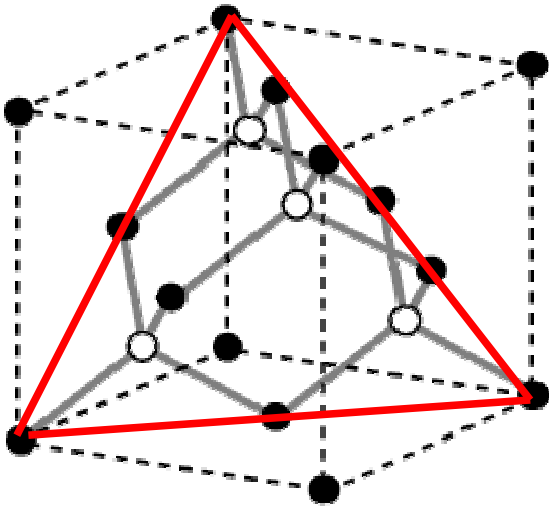


Figure 6. *Réseau du silicium cristallin : deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, décalés entre eux d'un quart de la diagonale principale. Premier réseau : billes pleines, deuxième réseau : billes vides. En rouge : plan dense (111)*

On va travailler avec une surface vicinale, légèrement désorientée par rapport au plan (111). Celle-ci est obtenue par une coupe à un angle α (appelé « miscut ») entre la direction [111] et la normale au plan optique. Une surface vicinale présente une succession de terrasses planes (à l'échelle atomique) et séparées par des marches dont la hauteur est la distance entre deux plans denses (111). Dans le cas idéal, la largeur L des terrasses se calcule selon la formule simple : $L = h / (\tan \alpha)$. La structure des bords de marches est déterminée par un deuxième angle caractéristique de la désorientation du cristal, celui de l'azimut du miscut. Noté par θ, il s'agit de l'angle existant entre les projections des vecteurs [111] et $[11\bar{2}]$ dans le plan de la surface. Si ces deux projections sont parfaitement alignées et de sens opposés (θ = 180°), alors les atomes de bord de marche n'ont qu'une seule liaison pendante dirigée vers l'extérieur du cristal, et pour les raisons évoquées ci-dessus, on obtient de longues marches rectilignes [20, 21].

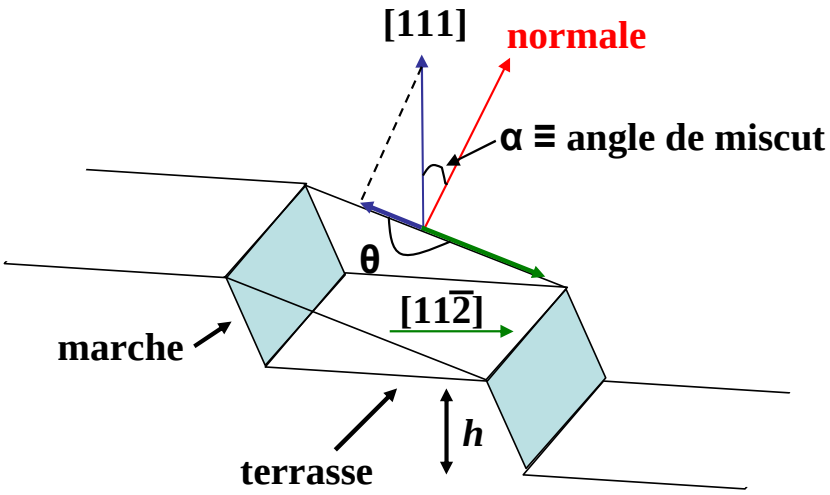


Figure 7. *Schéma d'une surface vicinale, montrant la désorientation de la face vicinale par rapport au plan dense (111) ; α ≡ angle de miscut ; θ ≡ direction du miscut*

2. Greffage des couches organiques

2.1 Greffage Chimique

Linford et Chidsey ont été les premiers à réaliser le greffage de monocouches organiques sur une surface hydrogénée de silicium. Dès 1993 ils ont proposé un mécanisme radicalaire [22, 23], selon lequel la formation d'une liaison covalente du silicium avec la chaîne organique est permise par la création d'une liaison pendante Si· suite à la capture de l'atome de H de la surface : Si–H + R· → Si· + RH et Si· + R·→ Si–R. Dans les travaux de Linford et Chidsey, le clivage homolytique d'une molécule de peroxyde de diacyle génère deux radicaux libres : $[RC(O)O]_2$ → 2RC(O)O·. Ces radicaux vont réagir avec la surface hydrogénée pour former la liaison pendante Si·. Les radicaux excédentaires se dégradent en un radical alkyle avec élimination de dioxyde de carbone : RC(O)O· → R· + CO_2. La spectroscopie infrarouge a démontré la présence de deux types de liaisons en surface : (Si–O–C(O)–CH_2-), ~10% de chaînes et (Si–CH_2–), ~90% de chaînes [23]. Les premiers tests de stabilité de la surface ont démontré que la liaison Si–C est chimiquement plus robuste que la liaison Si–O–C (susceptible de s'hydrolyser). Dans ce contexte, une réaction avec une solution contenant 100% d'alcène RCH=CH_2, dans les mêmes conditions (100°C pendant 1 h) a été proposée afin d'obtenir une monocouche 100% alkyle (Figure 8).

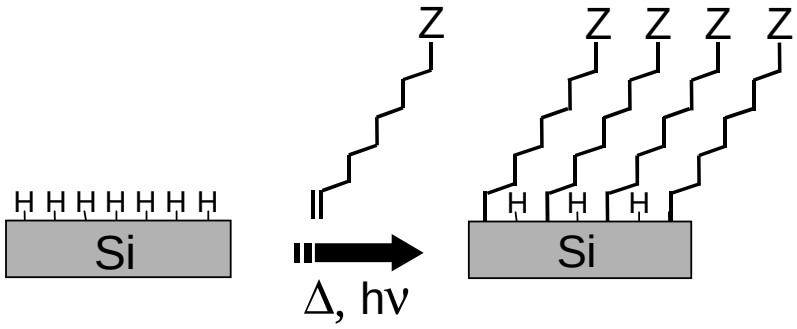


Figure 8. *Représentation schématique de la réaction d'hydrosilylation, permettant d'obtenir une monocouche alkyle greffée.*

L'étude quantitative des spectres infrarouges a montré que dans ces conditions la monocouche ainsi formée était moins dense que celle obtenue en présence du peroxyde. Ces résultats ont été améliorés par une augmentation de la température de greffage, à 150°C et à 200°C. La présence d'un initiateur radicalaire dans la solution de départ reste tout de même

un facteur déterminant pour obtenir une monocouche dense (dans la suite nous appellerons « monocouche dense » une monocouche dont le taux de greffage est proche de la limite théorique déterminée par l'encombrement stérique entre chaînes greffées voisines). L'étape d'activation thermique est suivie par l'addition de l'alcène à la liaison pendante du silicium, avec formation d'un radical secondaire lié à la surface : $RCH{=}CH_2 + Si\cdot \rightarrow R(CH\cdot)CH_2Si$. Ce dernier peut ensuite capturer un atome de H de deux manières différentes : le soustraire d'une molécule d'alcène intacte et ainsi générer un nouveau radical ($R(CH\cdot)CH_2Si + R'CH_2CH{=}CH_2 \rightarrow R(CH_2)_2Si + R'CH\cdot CH{=}CH_2$) ou rompre la liaison Si-H en laissant une liaison pendante Si· en surface ($R(CH\cdot)CH_2Si + Si{-}H \rightarrow R(CH_2)_2Si + Si\cdot$). Dans les deux cas de figure, la chaîne alkyle demeure accrochée à la surface par une liaison covalente Si–C, et les liaisons pendantes Si· ainsi que les radicaux alkyles sont régénérés. La réaction se propage ainsi de proche en proche, sur toute la surface du silicium hydrogénée. Une étude du greffage en fonction de la longueur de chaîne (12 et 18 atomes de carbone) a montré une plus grande densité de la couche pour un nombre plus faible d'atomes de carbone, ce qui est cohérent avec des considérations d'encombrement stérique à la surface Si–H. Une confirmation définitive de l'accrochage des chaînes alkyles par la liaison Si–C a été obtenue par des mesures XPS en 1997 [24].

Quelques années après les premiers travaux de Linford et Chidsey, Sieval et al ont procédé à la diversification des composés organiques greffés par méthode thermique (200°C pendant 2 h) sur du silicium (111) [25]. Ainsi, ils ont démontré par spectroscopie infrarouge, par réflectivité de rayons X et par mesures d'angle de mouillage, que des couches denses, hydrophobes et d'une épaisseur moyenne de ~13 – 19 Å sont obtenues par greffage d'alcènes de 12, 16 ou 18 atomes de carbone. La notion de couche organique fonctionnalisée a pris des contours lors des essais de greffage de molécules organiques possédant une terminaison active, comme les acides. Dans le cas d'un acide carboxylique possédant 11 atomes de carbone, les couches obtenues sont beaucoup moins denses. Le greffage de molécules organiques analogues protégées par des esters a permis d'obtenir à nouveau des monocouches bien ordonnées et denses. L'analyse attentive de la surface a démontré que l'accrochage de ces esters se produit par la liaison covalente Si–C, laissant la partie fonctionnalisée en surface. La bonne qualité de la plupart des couches organiques greffées par Sieval et al est due, entre autres, au barbotage d'azote gazeux propre dans le liquide de greffage pendant le chauffage (80°C), pour éliminer toute trace d'eau et d'oxygène qui pourraient oxyder rapidement la surface de silicium hydrogénée. L'utilisation des solutions diluées d'alcènes (2,5% dans du

mésitylène, par exemple) est possible, à condition d'utiliser des solvants d'un degré élevé de pureté [26].

Des simulations numériques ultérieures effectuées sur des modèles en 2 et en 3 dimensions et se basant sur des considérations de mécanique moléculaire ont démontré que la substitution de 50% de sites disponibles de Si–H par des chaînes alkyles greffées était en accord avec les données expérimentales obtenues par spectroscopie infrarouge, réflectivité des rayons X ou ellipsométrie [27, 28].

Buriak et al ont démontré que le greffage des chaînes alkyles sur du silicium poreux est possible selon une réaction non radicalaire, catalysée par des acides de Lewis ou des métaux de transition [29–31]. En effet, la réaction d'hydrosilylation des alcènes est catalysée par un acide de Lewis tel que $AlCl_3$ à température ambiante [32, 33]. La difficulté de dissoudre efficacement ce composé dans un solvant non polaire impose l'utilisation d'un autre acide de Lewis, $EtAlCl_2$. L'échantillon de silicium poreux hydrogéné est placé au contact d'une quantité suffisante d'alcène et de catalyseur, sous une atmosphère inerte. La faible réactivité des alcènes nécessite un temps de réaction de 12 h. Au cours de la réaction, une liaison de coordination se forme entre l'alcène et la molécule $EtAlCl_2$. La liaison insaturée carbone – carbone, déficiente en électrons, est ensuite attaquée par la surface de silicium hydrogénée. Lors de la dernière étape, une liaison covalente Si–C se forme, et le catalyseur est régénéré en solution. La présence du catalyseur près de la surface est nécessaire lors de la première étape de la réaction. L'encombrement stérique en surface est alors à l'origine du faible taux de greffage des molécules organiques (40% des sites théoriquement accessibles au greffage). Boukherroub et al ont préparé des monocouches alkyles denses et ordonnées par la réaction d'hydrosilylation d'alcènes en présence d'acides de Lewis catalyseurs à 100°C pendant 18 h sur des surfaces atomiquement planes de Si(111)–H [34].

Une méthode alternative de greffage des chaînes alkyles a été élaborée par Bansal et Lewis en 1996, elle contient une étape préliminaire d'halogénation de la surface de silicium hydrogénée [35]. La surface Si–H subit une chloration en présence de PCl_5 dissous dans le chlorobenzène à 100°C pendant 1 h, suivie par une réaction avec un composé organolithien R–Li (R = chaîne alkyle) ou organomagnésien RMgX (R = chaîne alkyle, X = Br, Cl). La formation de la couche alkyle greffée a lieu, par exemple, selon la réaction : Si–Cl + RMgX → Si–R + MgXCl. La réaction d'alkylation a lieu à une température de 65 – 80°C pendant quelques heures. De nombreuses techniques d'analyse de surface (XPS, FTIR, HREELS) mettent en évidence l'existence des liaisons Si-C à la surface du silicium [36]. Les surfaces

ainsi obtenues possèdent une meilleure stabilité au contact avec des électrolytes aqueux ou non aqueux. Elles sont passivées du point de vue électronique et présentent une très bonne stabilité à l'air ambiant. Une surface méthylée obtenue par la méthode d'halogénation / alkylation à partir de CH_3MgBr présente très peu de défauts électriquement actifs en surface (~1 pour 250 000 atomes) [37]. Dans le cas du silicium poreux, la formation des couches alkyles par réaction simple avec des Grignards à température ambiante a été rapportée [38]. Ultérieurement, Boukherroub et al ont montré la possibilité de greffer des couches alkyles denses et ordonnées par réaction thermique de bromure de décyle magnésium sur Si(111)–H (85°C pendant 16 h) [34].

Une étude par simulations DFT de la cinétique de formation d'une monocouche alkyle à partir du 1–décène en phase gazeuse a prédit des barrières énergétiques de 57,7 et 73,6 kJ/mol pour les réactions de désorption et respectivement d'hydrogénation des radicaux secondaires attachés aux atomes de Si de surface, résultant en une valeur de l'énergie d'activation apparente de la formation d'une monocouche alkyle de 15,9 kJ/mol [39]. Woods et al ont identifié une étape de pseudo premier ordre d'initiation des radicaux silyles en surface (constante de réaction k_i) et une étape de propagation déterminée par la concentration de radicaux et de sites Si–H voisins non-réagis (constante de réaction k_p) [40]. La résolution des équations cinétiques donne la fraction des sites de surface alkylés en fonction du temps. Le taux de couverture en surface croît de manière exponentielle seulement après une période d'induction et la constante effective de premier ordre décrivant la croissance de la monocouche et la période d'induction est $k = (2k_i \cdot k_p)^{1/2}$. Après une longue période de temps, la constante effective décroît jusqu'à k_i.

2.2 Greffage Photochimique

La réaction d'hydrosilylation peut être initiée par une irradiation UV (185 nm et 253,7 nm) de la surface de silicium hydrogénée en présence d'alcènes [24, 41]. Chidsey et al ont montré que le clivage homolytique des liaisons Si–H engendre la propagation de la réaction radicalaire sur toute la surface, selon le même principe que l'hydrosilylation thermique. Pour une bonne qualité des couches ainsi greffées, le contact avec l'oxygène doit être complètement supprimé [42]. Le greffage photoinduit des chaînes alkyles peut avoir lieu à des longueurs d'onde plus grandes (385 nm), si la température du réacteur est portée à 50°C pendant une vingtaine d'heures [43]. Des monocouches alkyles greffées sur Si(111) ont été

obtenues en présence d'une irradiation dans le visible (371 à 650 nm pendant 15 h) à température ambiante, mais malgré une densité moléculaire raisonnable ces monocouches présentent un degré élevé de désordre latéral [44, 45]. En 2006 Eves et Lopinski ont réalisé le greffage photochimique des chaînes alkyles sur Si(111) à partir de la phase gazeuse des alcènes [46]. La photolyse de l'hexène (2 Torr) sous une irradiation UV (95% de 254 nm et 5% de 185 nm) génère des radicaux capables de s'accrocher à la surface par le mécanisme habituel de propagation radicalaire. Etant donnée la création des radicaux dans la phase gazeuse, l'irradiation UV de la surface de l'échantillon ne demeure plus nécessaire. Les observations *in-situ* par spectroscopie infrarouge ont montré que le temps nécessaire à la formation de la couche alkyle est de 8 minutes seulement.

Le greffage d'acides organiques par la méthode photochimique a été entrepris pour la première fois par Boukherroub et Wayner en 1999 [47]. La réaction de l'undécylénate d'éthyle avec la surface de silicium hydrogénée sous irradiation (300 nm pendant 1 h) est une méthode « douce » pour obtenir le greffage par liaisons Si–C d'une monocouche organique fonctionnalisée, terminée par des groupements esters. L'hydrolyse de ces groupements terminaux ouvre la voie à l'accrochage ultérieur de nouvelles classes de molécules organiques, comme les acides aminés ou l'ADN. Faucheux et al ont greffé photochimiquement des acides carboxyliques et ont démontré par spectroscopie infrarouge que ces molécules s'attachent à la surface de l'échantillon par des liaisons covalentes Si–C, laissant le groupe fonctionnel –COOH à l'extérieur de la monocouche [48].

2.3 Greffage Electrochimique

Une nouvelle méthode de greffage des molécules organiques, initialement appliquée au silicium poreux, a été mise en œuvre en 1995 par Chazalviel et al. Une réaction de dissolution anodique partielle du silicium poreux dans le méthanol anhydre à température ambiante résulte en une surface méthoxylée avec un très bon taux de couverture [49]. Le silicium poreux peut aussi être méthylé, et la surface obtenue montre une très bonne stabilité à l'air ambiant [50]. Lors de l'application de cette méthode à des surfaces de Si(111) hydrogénées, l'échantillon est placé au contact d'un réactif de Grignard (RMgX) dans une cellule électrochimique traversée par un courant anodique. La décomposition du réactif de Grignard génère des radicaux intermédiaires $R^{\cdot}$ ou $X^{\cdot}$ qui initient la modification de la surface

hydrogénée [51, 52]. Le mécanisme de la réaction électrochimique contient donc essentiellement trois étapes [53]:

$$RMgX \rightarrow R^{\cdot} + MgX^{+} + e^{-}$$

$$\equiv SiH + R^{\cdot} \rightarrow \equiv Si^{\cdot} + RH$$

$$\equiv Si^{\cdot} + RMgX \rightarrow \equiv SiR + MgX^{+} + e^{-}$$

Après réaction électrochimique de la surface de silicium hydrogénée avec CH_3MgI, la surface méthylée obtenue est ordonnée et l'analyse par spectroscopie infrarouge démontre que le taux de couverture est de 100% [54]. A condition de travailler dans un milieu anhydre, ceci protège efficacement la surface de toute oxydation.

Une méthode électrochimique alternative permettant le greffage des couches phényles sur le silicium est la réduction cathodique d'ions diazonium ArN_2^{+}, proposée par Allongue et al [55]. Sous un potentiel négatif, une solution d'un sel de diazonium génère des radicaux aryles, qui peuvent ensuite abstraire un hydrogène d'une liaison Si-H ou s'attacher à un radical silyle $Si^{\cdot}$ déjà existant [56] :

$$X–Ar–N^{+}\equiv N + e^{-} \rightarrow X–Ar^{\cdot} + N_2$$

$$\equiv Si–H + X–Ar^{\cdot} \rightarrow \equiv Si^{\cdot} + X–Ar–H$$

$$\equiv Si^{\cdot} + X–Ar^{\cdot} \rightarrow \equiv Si–Ar–X$$

Des observations par AFM / STM (Figure 9) et des mesures électriques et par RBS ont démontré qu'un choix judicieux des paramètres électrochimiques (potentiel appliqué et charge) permet d'obtenir soit des monocouches greffées compactes et ordonnées [57], soit des multicouches.

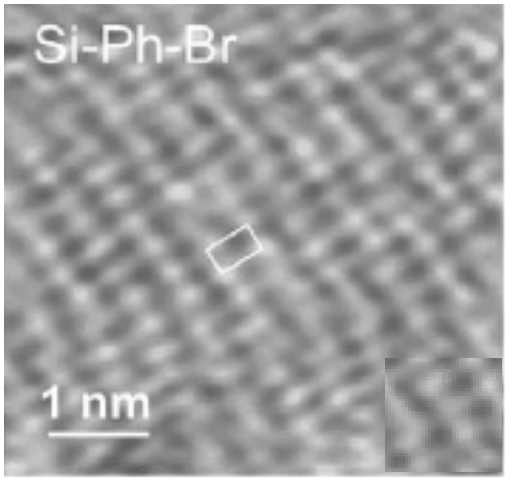


Figure 9. *Image 5 nm × 5 nm par STM à haute résolution d'une surface Si–Ph–Br. D'après [57].*

Chapitre II. Techniques expérimentales

Notre travail expérimental s'est appuyé sur un certain nombre de techniques couramment utilisées en sciences des surfaces. Parmi celles-ci, nous avons principalement fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et à la microscopie à force atomique afin de caractériser les surfaces de silicium modifiées. La première de ces deux techniques nous a permis d'identifier et d'effectuer une étude quantitative des liaisons chimiques, alors que la seconde technique nous a fourni des renseignements précieux sur la topographie de ces surfaces. La résonance magnétique nucléaire a été nécessaire pour comprendre l'évolution des molécules organiques courtes pendant le traitement thermique subi lors du greffage. Enfin, nous avons utilisé la spectroscopie de photoélectrons X, la réflectométrie des rayons X et des mesures électriques afin de caractériser des couches de matériau diélectrique *high–k* déposées sur des substrats de silicium greffés.

1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

1.1 Généralités

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : *Fourier Transform Infra Red spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Une analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau est rendue possible via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé. Ces radiations ont des fréquences (nombres d'onde) dans le domaine de l'infrarouge moyen, comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 µm) ; elles sont ainsi absorbées par les molécules quand elles excitent de manière résonante les vibrations moléculaires. Lorsque la fréquence portée par le faisceau incident est voisine de la fréquence de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement, et on enregistrera une diminution de l'intensité du faisceau transmis ou réfléchi. La géométrie (et les symétries) de la molécule détermine les modes de vibration actifs en infrarouge. La position des bandes d'absorption qui caractérisent les liaisons chimiques dépend en particulier de la différence

d'électronégativité des atomes et de leur masse. En conséquence, un matériau de composition chimique et de structure données sera caractérisé par un ensemble de bandes d'absorption permettant de l'identifier.

A la différence de la spectroscopie dispersive « classique » qui mesure l'absorption aux différentes longueurs d'onde les unes après les autres, la technique FTIR permet une analyse simultanée de toute la gamme spectrale durant une acquisition [59]. L'interféromètre qui envoie le faisceau infrarouge vers l'échantillon module le faisceau de manière à renseigner sur les longueurs d'onde absorbées et sur l'intensité de ces absorptions. Toutes les fréquences contenues dans le faisceau polychromatique recueillies par le détecteur forment une image globale caractéristique de l'absorption de l'échantillon. En un temps d'acquisition court, le détecteur reçoit plus de signal, ce qui améliore considérablement le rapport signal/bruit. Ce gain par rapport à une méthode dispersive sera amélioré d'un facteur égal à la racine carrée de N, où N est le nombre d'éléments spectraux [59].

Le dispositif expérimental qui permet la mise en œuvre d'une analyse FTIR est un interféromètre de Michelson, qui comporte principalement deux miroirs (l'un fixe, l'autre mobile) ainsi qu'une lame séparatrice (Figure 10). Le faisceau infrarouge provenant de la source arrive sur la séparatrice sous un angle d'incidence de 45°. Il est ainsi divisé en deux parties égales, l'une qui parcourt un chemin fixe, l'autre qui va se réfléchir sur le miroir mobile. Les deux moitiés du faisceau ayant parcouru des chemins optiques différents interfèrent de manière constructive ou destructive, selon la position du miroir mobile. Le faisceau traverse l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il se dirige ensuite vers le détecteur, qui enregistre un interférogramme, un signal électrique $I(x)$ représentant l'intensité du faisceau en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme obtenu est la superposition de toutes les fréquences du faisceau.

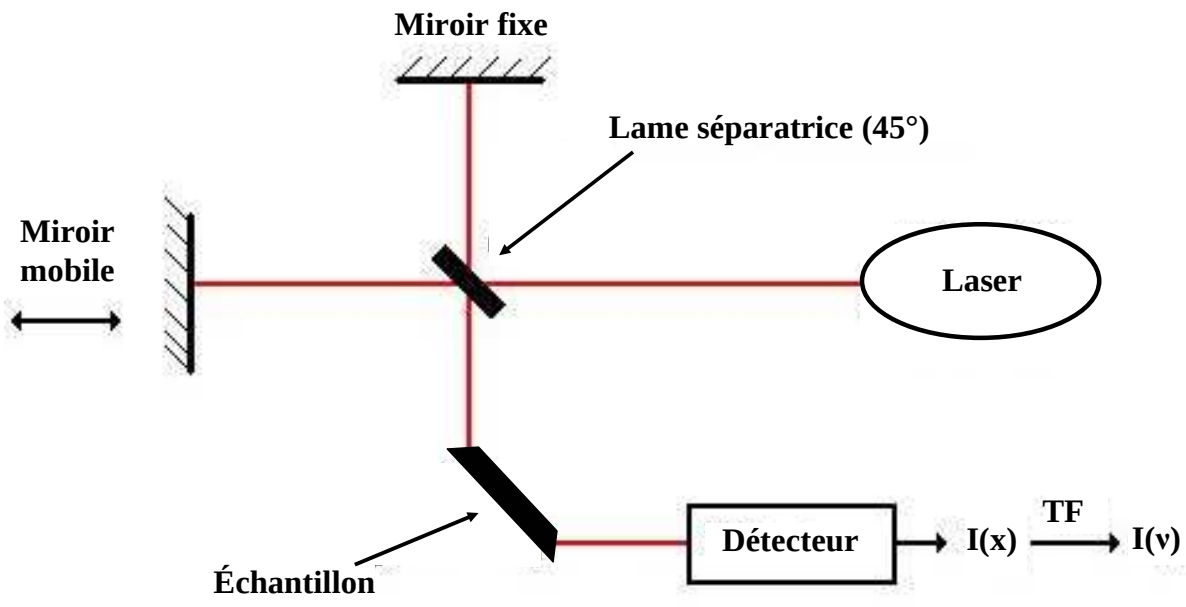


Figure 10. *Schéma d'un interféromètre de Michelson*

La **transformée de Fourier** est une opération mathématique qui transforme une fonction intégrable en une autre fonction, appelée spectre de la première. Cette méthode est utilisée en traitement du signal, afin d'effectuer le passage du domaine temporel (la variable est le temps) vers le domaine fréquentiel (la variable est la fréquence). Concrètement, si *f* est une fonction intégrable, sa transformée de Fourier est la fonction *F* donnée par la formule

$$F : s \rightarrow F(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{-isx}\, \mathrm{d}x$$

L'ensemble de départ est l'ensemble des fonctions intégrables *f* d'une variable réelle *x*. L'ensemble d'arrivée est l'ensemble des fonctions *F* d'une variable réelle *s*. La formule dite de transformée de Fourier inverse, opération notée TF^{-1}, est celle qui permet (sous conditions) de retrouver *f* à partir du spectre :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(s)\, e^{isx}\, \mathrm{d}s$$

La transformée de Fourier permet ainsi de déterminer le spectre d'un signal. Dans notre cas et pour un faisceau monochromatique, l'interférogramme s'exprime en fonction de la différence de marche *x* (deux fois la distance parcourue par le miroir mobile) comme :

$$I(x) = \frac{I_0}{2}(1 + \cos\frac{\omega}{c}x)$$

Pour un faisceau polychromatique, l'intérférogramme s'écrit :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}(1 + \cos\frac{\omega}{c}x)\, F(\omega)\mathrm{d}\omega$$

Le spectre du signal $F(\omega)$ s'obtient en effectuant la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme :

$$F(\omega) = TF^{-1}[I(x) - \frac{I(0)}{2}]$$

La transformée de Fourier nous permet donc de convertir l'interférogramme en un spectre infrarouge qui donne l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde.

1.2 Partie expérimentale

Pour nos études en spectroscopie infrarouge, on a fait usage d'un spectromètre type Bomem MB 100. Il est équipé d'un détecteur au tellurure de mercure–cadmium (MCT) refroidi à l'azote liquide.

Afin d'augmenter la sensibilité du signal infrarouge nous avons mis en place un dispositif expérimental en mode ATR (*Attenuated Total Reflection*). Tous les échantillons de Si sont polis sur les deux faces et biseautés manuellement à 45° sur les deux bords latéraux, pour permettre des réflexions multiples du faisceau (d'une manière conventionnelle, on appellera par la suite les échantillons ainsi mis en forme par le nom « prisme ») (Figure 11). Un miroir parabolique dirige le faisceau sur un biseau, celui-ci rencontre par la suite plusieurs fois les deux faces de l'échantillon et, ainsi amplifié, sort par l'autre biseau et est refocalisé sur le détecteur par deux autres miroirs.

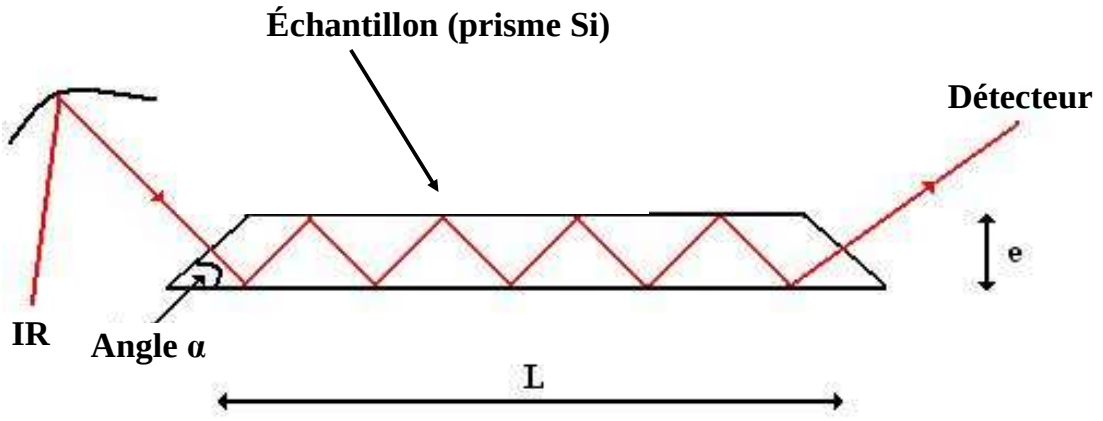


Figure 11. *Schéma de principe d'une mesure en géométrie ATR*

Des considérations géométriques simples nous permettent de calculer le nombre de réflexions subies par le faisceau à l'intérieur de l'échantillon : $N = (L/e) / \tan(\alpha)$, avec L la longueur du prisme, e son épaisseur et α l'angle de base. Pour une évaluation précise du nombre de réflexions d'un prisme, l'angle du biseau sera mesuré à l'aide d'un système optique basé sur un faisceau laser réfléchi par l'échantillon sur une face et sur le biseau.

Nos prismes sont préparés dans des wafers de silicium de 500 – 550 µm d'épaisseur, de type n ou p, avec une résistivité variant de 10 à 800 Ω cm, avec une orientation (111) et présentant un angle de miscut de 0,2° dans la direction $<11\bar{2}>$, afin d'obtenir des surfaces hydrogénées présentant de longues marches rectilignes. Les deux faces sont polies, permettant une étude en géométrie ATR. On utilise du silicium purifié par fusion de zone (type Float–Zone) qui contient peu d'oxygène interstitiel, par rapport au silicium obtenu par le procédé de Czochralski. Cela nous permet d'éviter la présence d'une bande d'absorption trop importante de l'oxygène interstitiel à 1100 cm^{-1} et permet ainsi de conclure sur l'oxydation du silicium.

Les prismes sont obtenus en polissant les bords des échantillons à l'aide de papiers abrasifs avec une taille de grain de plus en plus petite, en finissant par un polissage à pâte diamantée de taille de grains de 3 µm et puis 1 µm. Les prismes préparés ont une largeur de 12 à 18 mm (correspondant à un nombre de réflexions allant de 23 à 36 environ) pour une hauteur de 18–20 mm.

L'enregistrement précis d'un spectre nécessite la collecte d'un nombre important d'interférogrammes moyennés. Nous utiliserons systématiquement 200 balayages accumulés pour un spectre (durée totale de l'enregistrement : 4 minutes environ), avec une résolution de

4 cm^{-1}. Afin de recueillir un maximum d'information utile de ces spectres, nous enregistrons ces spectres dans une gamme de fréquence étendue, typiquement de 600 à 4000 cm^{-1}. En dessous de 900 cm^{-1} l'absorption du silicium ne nous permet pas d'obtenir d'information « utile » mais nous conservons néanmoins une gamme de fréquence assez large.

Dans l'étude des surfaces greffées il est nécessaire de disposer de spectres de référence, qui sont ceux des surfaces oxydées ou hydrogénées. L'intensité reçue par le détecteur à un nombre d'onde donné est notée par I_0 pour une surface de référence et I pour la surface étudiée. En tenant compte de N, nombre de réflexions internes du faisceau dans l'échantillon considéré, la variation de l'absorbance est donnée par : $\Delta A = (1/N) \cdot \ln (I_0/I)$. Cette quantité est proportionnelle à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption, ce qui permet, en mesurant l'aire du signal caractéristique, d'évaluer le nombre de telles liaisons par unité de surface ou de volume (une technique de calibration est discutée dans l'Annexe 1).

La spectroscopie infrarouge permet la détection uniquement des vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, les bandes d'absorption les plus intenses sont en général celles des liaisons très fortement polarisées. Chaque variation spécifique du moment dipolaire d'une liaison chimique se produit à une fréquence donnée, variant peu selon les autres atomes de la molécule. La position et l'intensité des bandes caractéristiques permettent donc une identification des espèces chimiques présentes dans le matériau analysé.

On compte un grand nombre de modes de vibration des atomes constituant les molécules. Parmi ceux-ci, les plus importants sont les modes d'élongation et de déformation. La vibration d'élongation, appelée aussi vibration de valence ou « stretching », concerne la variation de la distance interatomique. Lorsque la molécule possède des symétries, on peut distinguer des modes d'élongation symétrique ou antisymétrique, qu'on peut visualiser facilement dans le cas d'un groupement méthylène CH_2 (Figure 12). En plus du stretching, les angles entre les liaisons adjacentes peuvent varier. On parle alors de modes de déformation, qui peuvent être symétriques ou antisymétriques, et se produire dans le plan ou hors du plan (Figure 12).

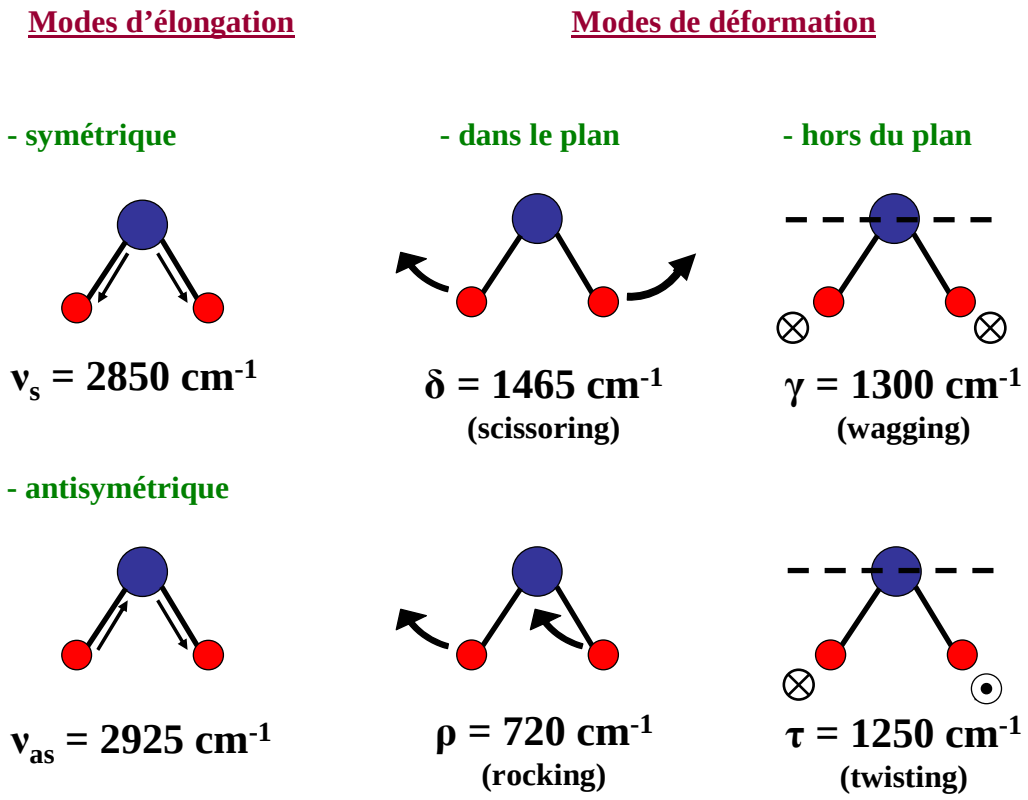


Figure 12. *Modes de vibration d'un groupement méthylène CH_2*

La spectroscopie infrarouge nous permet d'évaluer statistiquement l'orientation des liaisons chimiques détectables par rapport à la surface de l'échantillon. Pour cela, on utilise un faisceau infrarouge en polarisation p ou s. En polarisation s le champ électrique de la radiation électromagnétique est perpendiculaire au plan d'incidence et parallèle à la surface de l'échantillon. Cela ne permet donc pas la détection des vibrations de moment dipolaire perpendiculaire à la surface. En polarisation p, ce même champ électrique comporte une composante parallèle et une composante perpendiculaire à la surface, permettant ainsi de détecter les vibrations de moment dipolaire perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Dans notre travail, nous avons systématiquement enregistré les spectres infrarouges en polarisation s et p. Une analyse quantitative appropriée (Annexe 1) nous permettra par la suite d'obtenir une information précieuse, à savoir le taux de greffage.

Il est important de mentionner ici que l'enceinte dans laquelle est situé le système optique de positionnement de l'échantillon est purgée pendant plusieurs dizaines de minutes avec de l'azote propre, afin d'éviter la présence de vapeur d'eau et de CO_2 qui absorbent le rayonnement infrarouge dans une gamme étendue de notre spectre. Le grand nombre de pics caractéristiques de la vapeur d'eau entrave considérablement une évaluation correcte de l'état

de la surface étudiée dans une certaine gamme de nombre d'onde, d'où l'importance particulière d'une purge de bonne qualité à l'azote propre.

L'interprétation des spectres infrarouges repose essentiellement sur la détection de pics caractéristiques et leur attribution à des groupements chimiques spécifiques. En ce qui nous concerne, nos surfaces ont présenté des pics essentiellement dans les régions suivantes :

1000 à 1650 cm^{-1} : les vibrations de déformation des C–H et des O–H et les vibrations d'élongation des C–O, C–C et Si–O

1400 à 1800 cm^{-1} : les vibrations d'élongation des C=O et des C=C

2083 cm^{-1} : les vibrations d'élongation de la liaison Si–H

2800 à 3000 cm^{-1} : les vibrations d'élongation des groupements CH_2 et CH_3

2. La microscopie à force atomique (AFM)

2.1 Généralités

La microscopie à force atomique a été mise au point en 1986 par G. Binnig et H. Rohrer et est aujourd'hui une technique très répandue pour la caractérisation des surfaces. Cette technique permet d'étudier la topographie des surfaces avec une sensibilité pouvant atteindre la résolution atomique. Son principe est basé sur la mesure des forces d'interaction entre une pointe sonde de très petite dimension (rayon de courbure ~10 nm) et la surface de l'échantillon. Les forces mises en jeu sont des interactions de type Van der Waals, répulsives à très courte distance (répulsion électrostatique des nuages électroniques) et attractives à plus longue portée (1-10 nm), auxquelles peuvent se rajouter d'autres types d'interactions comme par exemple des forces électrostatiques, capillaires, ou d'adhésion moléculaire.

D'un point de vue expérimental, la pointe est solidaire d'un microlevier et est approchée au voisinage de la surface. Les déflections du levier induites par les forces s'exerçant entre la pointe et la surface sont détectées par la mesure du déplacement d'un spot laser sur un photodétecteur (fig.13). Le détecteur est une photodiode à quatre quadrants qui permet une détection des déplacements verticaux (perpendiculaire à la surface) et latéraux (torsion) du microlevier. La pointe (ou l'échantillon, selon les montages expérimentaux) est déplacée à l'aide d'un système de céramiques piézoélectriques qui permet d'ajuster la distance pointe – surface (hauteur Z) et de positionner la pointe dans un plan (X,Y) parallèle à la surface.

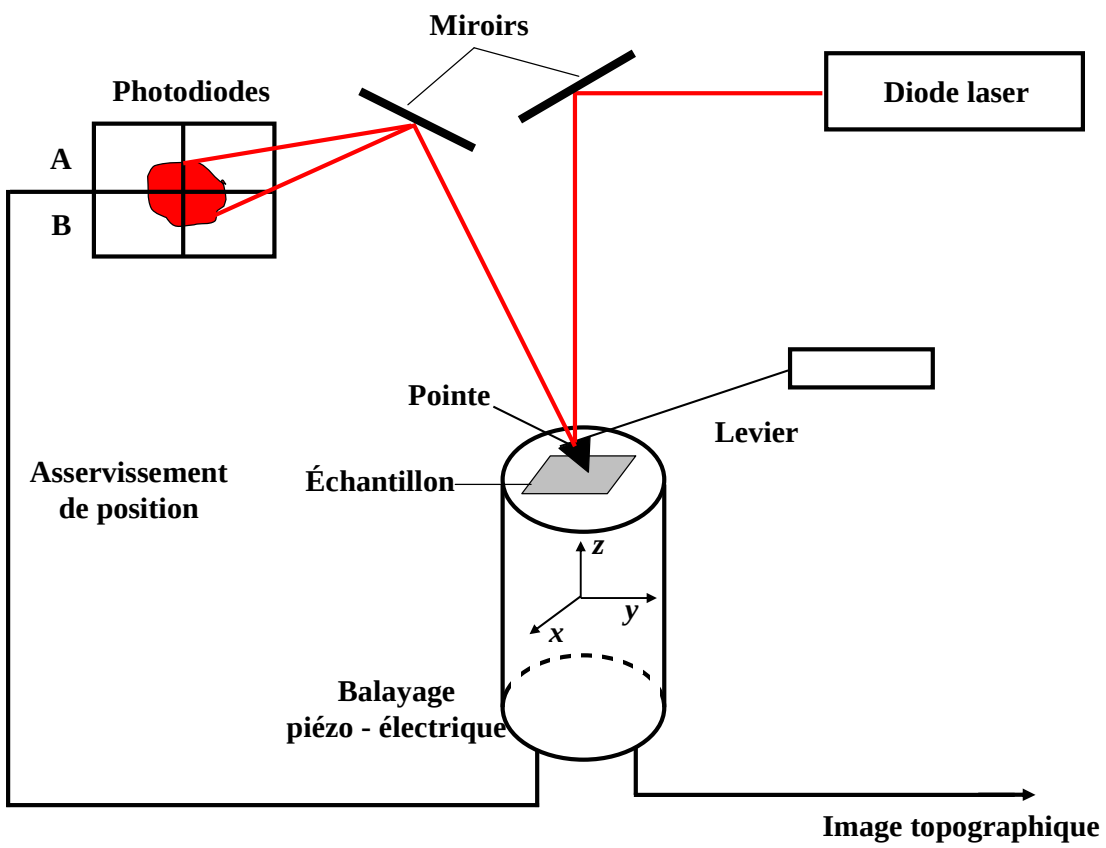


Figure 13. *Schéma de principe d'un AFM*

La figure 14 montre l'allure typique d'une courbe de force en fonction de la distance. Ce type de courbe est obtenue en mesurant la déflection du levier en fonction de la hauteur Z de la pointe, lorsqu'on approche (tracé de la droite vers la gauche) puis qu'on éloigne (tracé de la gauche vers la droite) la pointe de la surface. Loin de la surface (point A), les forces d'interaction sont trop faibles, le levier est au repos dans sa position d'équilibre. Lorsque la pointe se rapproche de la surface elle est tout d'abord soumise à des forces attractives (point B) puis répulsives lorsque la pointe arrive très proche de la surface. Au-delà du point de contact (B), le déplacement de la pointe vers la surface se traduit par une augmentation de la force de contact qui induit une déflection de plus en plus importante du levier (point C). La force de contact peut être déterminée en multipliant la déflection du levier Δz par sa raideur k: $F_{contact} = k\,\Delta z$. Les constantes de raideur des leviers sont comprises entre 0.1 à 100 N/m et les forces sont de l'ordre du nN. Lorsque la pointe est rétractée (tracé de la gauche vers la droite), l'allure de la courbe est similaire à celle obtenue lors de l'approche avec cependant une hystérésis au niveau de la rupture du contact. Le décalage du point de rupture à une distance plus grande est généralement associé à l'existence de forces d'adhésion établies lors du contact ou à des effets de forces de capillarité (à l'air).

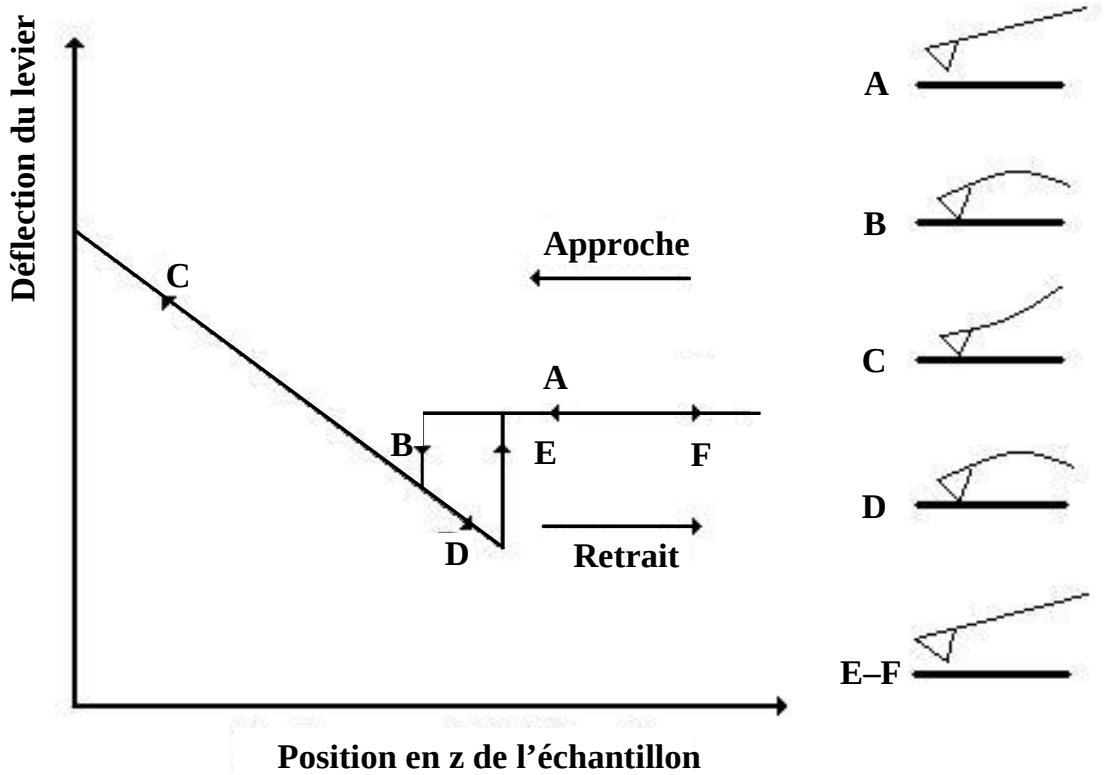


Figure 14. *Courbe de force illustrant les différents régimes d'interaction pointe–surface de l'échantillon.*

Différents modes de mesure peuvent être utilisés. En mode contact, la pointe est amenée au contact de la surface et est balayée en maintenant une déflection constante du levier. Les images de la topographie de surface sont obtenues en enregistrant les déplacements verticaux de la pointe (Z) en fonction de sa position (X,Y) sur la surface. En mode oscillant, le levier est mis en oscillation au voisinage de sa fréquence de vibration propre. La topographie de la surface est obtenue en mesurant les variations d'amplitude ou de fréquence de l'oscillation lors du balayage de la pointe sur la surface. On distingue un mode "contact intermittent" où "Tapping mode™ " pour lequel l'amplitude de l'oscillation est ajustée de façon à réaliser un contact pointe-surface intermittent, et un mode "non contact vibrant" ou l'on sonde les forces d'interaction de Van der Waals à longue portée. Les modes oscillants sont des modes qui permettent d'éviter ou de limiter le contact pointe - surface et donc un endommagement et/ou une modification des surfaces. Ces modes sont généralement utilisés pour l'imagerie de surfaces "molles" ou d'objets en interaction faible sur les surfaces ou pour éviter la dégradation de la pointe (perte de résolution) lors de l'imagerie de surfaces "dures".

2.2 Partie expérimentale

Nous avons utilisé un microscope Pico SPM (Molecular Imaging) et des pointes en nitrure de silicium Si_3N_4 avec un rayon de courbure de 10 nm environ et une constante de raideur de 0,12 N/m. La grande majorité de nos échantillons ont été imagés en mode contact, en utilisant une force d'appui aussi faible que possible pour éviter d'abîmer la surface. Typiquement, nous enregistrons des images carrées ayant un côté de 500 nm, 1µm, 2µm et 5µm. Le balayage s'effectue ligne par ligne avec une vitesse de 1 ligne par seconde (1Hz). La durée de l'acquisition est d'environ 7 minutes. Les images obtenues sont ensuite traitées à l'aide du logiciel SPIP. Une procédure d'aplanissement permet d'augmenter le contraste en corrigeant l'inclinaison du plan de la surface par rapport au plan de balayage. De plus, le déplacement de la pointe n'est jamais parfaitement horizontal, elle parcourt en réalité un arc de cercle. Le traitement de l'image à l'aide de SPIP permet aussi de corriger le rayon de courbure de cet arc, afin d'homogénéiser la luminosité au centre et aux bords de l'image (polynôme de deuxième ou de troisième degré).

3. La spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La Spectrométrie de photoélectrons X, (ou XPS : *X-Ray Photoemission Spectrometry*) est une méthode physique d'analyse chimique mise au point dans les années 1960. Sous l'effet d'un faisceau de rayons X monochromatiques, les atomes proches de la surface d'un échantillon solide subissent une ionisation photoélectronique, résultant en l'expulsion d'un électron d'une couche profonde. Une partie de l'énergie $h\nu$ du photon X incident sert à compenser l'énergie potentielle de l'électron dans son état initial (c'est l'énergie de liaison, E_L, mesurée par rapport au niveau de Fermi). Le reste de l'énergie est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Si celle-ci est suffisante, l'électron qui atteint l'extrême surface du solide avec cette énergie $E_0 = h\nu - E_L$ est émis dans le vide. Il atteindra l'analyseur (ou spectromètre) avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - E_L - W$ (Figure 15). Le travail de sortie W du spectromètre, évalué par étalonnage, est l'écart entre le niveau de Fermi (commun à l'échantillon et au spectromètre) et le niveau du vide de l'analyseur. L'énergie cinétique de l'électron expulsé dépend donc de la longueur d'onde du faisceau primaire, de l'énergie de liaison du photoélectron émis et de W. Cette énergie cinétique E_c des photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer avec précision l'énergie de liaison correspondant à chaque pic. L'énergie de liaison du photoélectron émis est caractéristique de l'atome émetteur.

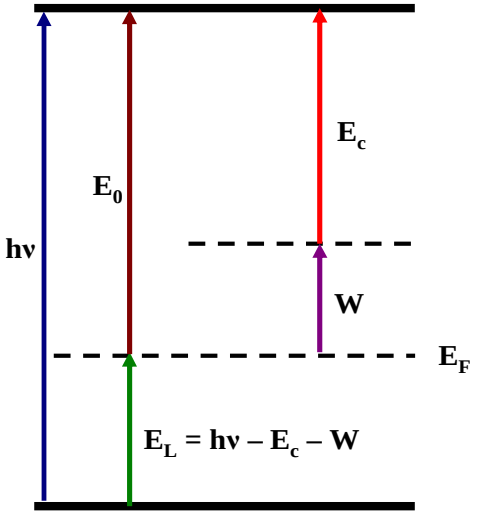


Figure 15. *Diagramme énergétique du processus de photoémission.*

Les spectres XPS présentent généralement des pics étroits à des niveaux d'énergie caractéristiques des photoélectrons émis par les atomes de surface. Il est indispensable par un

traitement informatique de soustraire le fond continu pour ne conserver que les pics photoélectroniques. Le fond continu est provoqué par les photoélectrons diffusés inélastiquement depuis la zone superficielle que le faisceau de rayons X primaire a pu pénétrer. Dans certains cas, l'ionisation de couches profondes peut conduire à l'apparition de transitions Auger, donnant des pics supplémentaires dans le spectre. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre de photoémission unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Par comparaison avec des spectres connus, on a donc accès à la composition chimique de la surface ainsi que d'une fine couche superficielle du matériau étudié. L'épaisseur de la couche analysée est donnée par le libre parcours moyen élastique des photoélectrons dans le matériau considéré, soit typiquement 15 Å à 1 keV et quelques Å à 100 eV.

L'identification de l'état chimique d'un élément (surtout son degré d'oxydation) peut être obtenue à partir de la mesure exacte des petits déplacements des pics XPS, car la présence des liaisons chimiques (et donc d'atomes avoisinants) entraîne de petites variations de l'énergie de liaison, appelées déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas du carbone, il est possible de distinguer aisément les fonctions carbure, carboxyle ou carbonyle. Quelques règles simples permettent une interprétation des spectres XPS. Le déplacement chimique (au maximum de quelques eV) est à peu près identique pour tous les niveaux électroniques profonds d'un atome ; ce déplacement chimique est > 0 (plus forte énergie de liaison) si les atomes voisins sont plus électronégatifs que les atomes de référence et inversement, il est < 0 si les atomes voisins sont moins électronégatifs que les atomes de référence. Enfin, les effets des différents atomes voisins des atomes de référence sont additifs.

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Il est donc possible d'effectuer des analyses semi–quantitatives à partir de spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur et sur l'aire des pics. Cette aire est proportionnelle à l'abondance de l'élément chimique considéré. La mesure des surfaces des pics XPS permet ainsi la détermination de la composition chimique du matériau dans la région superficielle.

La mise en oeuvre de la spectroscopie XPS nécessite de travailler sous ultra–vide (pression < 10^{-8} à 10^{-9} mbar) pour permettre le fonctionnement de la source de rayons X et de l'analyseur, mais également pour limiter l'adsorption de molécules polluantes (H_2O, O_2, CO_2, etc.) sur la surface à analyser. Les spectromètres à photoélectrons X couramment utilisés comportent deux enceintes sous ultra–vide : la chambre de préparation et la chambre

d'analyse (Figure 16). La chambre de préparation est généralement équipée d'un canon ionique pour éventuellement décaper l'échantillon, celle de certains spectromètres permet aussi de réaliser une large gamme de traitements thermochimiques préalables, réalisés *in-situ*, pour éviter toute contamination superficielle. La chambre d'analyse contient principalement la source de rayons X, le porte–échantillon et l'analyseur. L'analyse XPS peut être utilisée pour l'étude du matériau en profondeur (profil de composition) par couplage avec un canon à ions permettant l'abrasion ionique du matériau. Les spectromètres à photoélectrons X les plus modernes sont capables de focaliser le faisceau X primaire sur un spot de moins de 10 µm de diamètre, conférant ainsi à la technique une capacité d'imagerie de composition (élémentaire ou de liaisons chimiques).

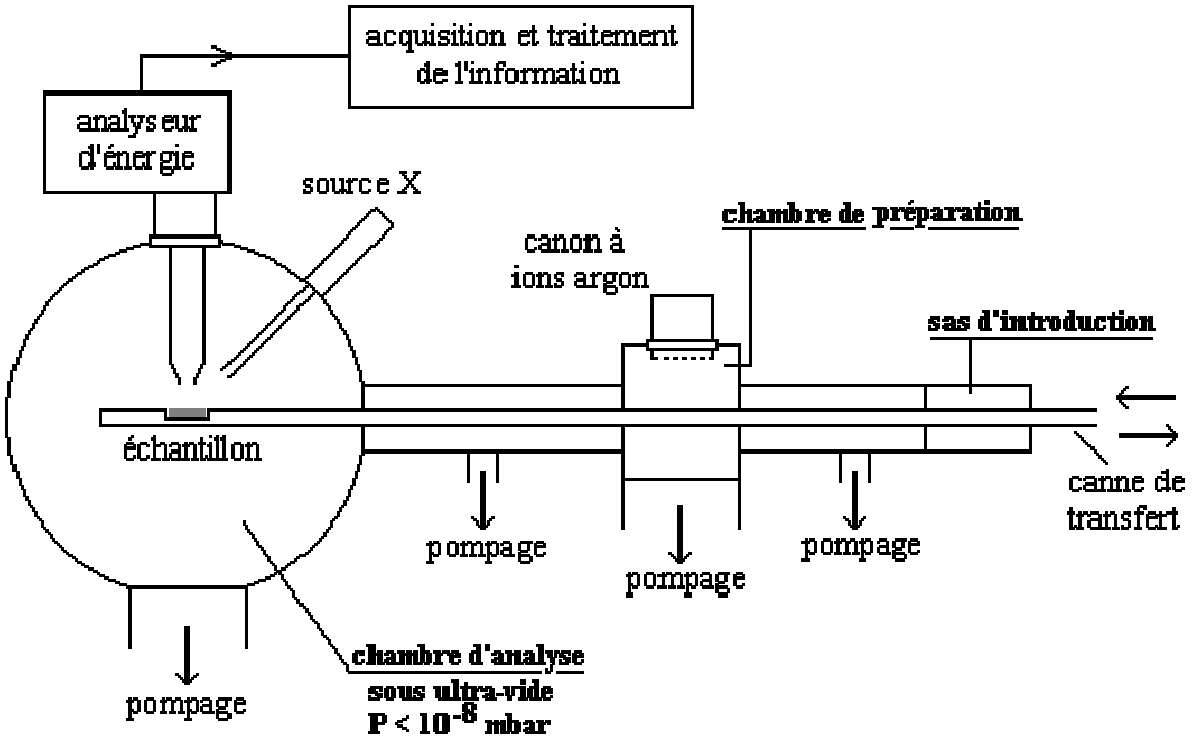


Figure 16. *Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de photoélectrons X (Leybold – Heraeus LHS12 de l'Institut des Matériaux de Nantes).*

Dans notre travail, la technique d'XPS sera principalement utilisée afin de caractériser les couches d'oxyde de hafnium HfO_2 déposées par MOCVD sur des échantillons de silicium (111), par-dessus des monocouches organiques greffées. Les mesures par XPS ont été réalisées au sein de l'équipe Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques de l'Institut Carnot de Bourgogne (Université de Dijon), par Bruno DOMENICHINI. L'installation (semblable à celle présentée sur la Figure 16) utilise un analyseur VG CLAM IV possédant 9 channeltrons

pour l'amplification. Les spectres ont été acquis en mode de résolution constante en énergie et avec deux angles de détection : normal (sensible au « volume » de l'échantillon) et 80° par rapport à la normale (plus sensible à la surface).

Les renseignements obtenus grâce à l'analyse par XPS de ces couches d'oxyde nous permettront de déterminer leur composition chimique, ainsi que de conclure sur leur homogénéité et continuité.

4. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique basée sur la mesure de l'absorption de radiations radio fréquence par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle est applicable aux noyaux atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque. Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, la dégénérescence de spin est levée. Un noyau atomique dont le moment magnétique est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son moment magnétique est aligné dans la direction opposée au champ. La RMN consiste à induire la transition du noyau d'un niveau d'énergie à un autre. Ceci revient à effectuer un « retournement » du spin par l'absorption d'un photon. Lorsque l'énergie du photon absorbé permet cette transition, il y a résonance. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques retournent à leur état initial de moindre niveau d'énergie. Pour les champs magnétiques usuels (de l'ordre du tesla), la résonance du proton a lieu dans le domaine des ondes radio (100 MHz environ).

L'énergie d'une transition de RMN dépend de la force du champ magnétique ainsi que d'un facteur de proportionnalité s'appliquant à chaque noyau appelé rapport gyromagnétique. L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule induit une légère perturbation du champ magnétique local exercé sur ce noyau et affecte ainsi son énergie de transition exacte. Cette relation de dépendance entre l'énergie de transition et la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

La RMN est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique, car il permet d'obtenir en un temps relativement court des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé. La résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène (du proton) est la plus utilisée car celui-ci a un facteur gyromagnétique élevé et une abondance isotopique proche de 100%, ce qui donne à la technique une bonne sensibilité. L'échantillon à analyser est mis en solution dans un solvant deutéré. Ce solvant, par exemple du chloroforme deutéré, ou de l'acétone deutérée, est normalement invisible en RMN du proton, puisque le deutérium a une fréquence de résonance bien différente de celle de l'hydrogène ^{1}H. L'environnement chimique des atomes d'hydrogène influe sur la fréquence de résonance de ceux-ci. Ainsi, par exemple, l'hydrogène d'un groupement alcool –OH aura une fréquence de résonance supérieure à celle de l'hydrogène d'un groupement carboxyle –COOH. On parle alors d'un déplacement chimique des pics du proton ^{1}H. Lors de l'analyse (y compris quantitative) des massifs obtenus, on tient compte de la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel. Il est alors possible de déterminer la structure développée des molécules organiques présentes dans l'échantillon à analyser. Une analyse similaire appliquée au ^{13}C permet de retrouver tous les atomes de carbone de la molécule. La connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones nous permet, là aussi, de déterminer les différents groupements fonctionnels de la molécule–échantillon.

La spectroscopie par RMN est un des plus puissants instruments de détermination de la structure des molécules organiques, et nous allons en faire usage lors de l'étude de la transformation des acides organiques courts lors du traitement thermique qu'ils subissent lors du greffage.

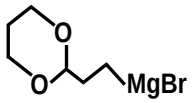
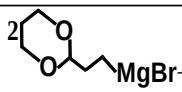
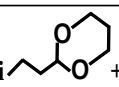
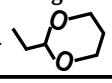
5. La réflectométrie des rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X (ou XRR : *X–Ray Reflectometry*) est une technique analytique permettant la caractérisation des surfaces et des couches minces en utilisant la réflexion externe totale des rayons X. Cette méthode présente également l'avantage d'être non destructive. Elle permet de déterminer les rugosités des interfaces entre les différentes couches empilées, ainsi que les épaisseurs de ces couches comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres, avec une précision inférieure à 1%. En pratique, la surface de l'échantillon est irradiée par un faisceau de rayons X parallèles et monochromatiques et la variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'attaque de la surface (jusqu'à 5° en 2θ) est enregistrée. Le domaine d'étude du balayage angulaire θ–2θ est limité dans sa partie inférieure par l'angle critique θ_c de la réflexion totale qui dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon (toujours légèrement inférieur à 1 pour les rayons X). Au delà de θ_c, l'intensité chute rapidement tout en oscillant (franges de Kiessig). Ces oscillations résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres (air–couche et couche–substrat). Les positions angulaires des franges d'interférence de différents ordres sont fonction de l'épaisseur de la couche. A partir des spectres de réflexion des rayons X il est possible d'obtenir des informations quantitatives, telles l'épaisseur et la densité des couches étudiées, ainsi que de tirer des conclusions qualitatives, notamment sur la rugosité de la surface ou des interfaces entre différentes couches.

Nous allons utiliser la réflectométrie des rayons X pour déterminer l'épaisseur des couches de HfO_2 déposées par MOCVD. Malgré les difficultés rencontrées notamment lors de l'ajustement des courbes expérimentales, la technique nous a fourni des résultats cohérents, en accord avec nos attentes.

6. Présentation des molécules organiques utilisées pour le greffage

Dans cette partie nous présentons quelques molécules organiques que nous avons utilisées durant ce travail de thèse. Les molécules de la liste donnée ci-dessous sont représentatives des classes de molécules organiques greffées. Les détails de préparation des surfaces greffées sont explicités dans les chapitres suivants lorsque chaque classe de molécules organiques est traitée séparément.

Nom	Classe	Formule	Type de greffage	Réaction
Décanal	Aldéhyde	$CH_3–(CH_2)_8–C(=O)H$	Thermique	$\equiv Si–H + CH_3–(CH_2)_8–C(=O)H \rightarrow \equiv Si–O–(CH_2)_9–CH_3$
Décanol	Alcool	$CH_3–(CH_2)_9–OH$	Thermique	$\equiv Si–H + CH_3–(CH_2)_9–OH \rightarrow \equiv Si–O–(CH_2)_9–CH_3 + H_2\uparrow$
Décène	Alcène	$CH_2–(CH_2)_7–CH=CH_2$	Thermique	$\equiv Si–H + CH_2–(CH_2)_7–CH=CH_2 \rightarrow \equiv Si–(CH_2)_9–CH_3$
Acide Undécy-lénique	Acide	$CH_2=CH–(CH_2)_8–C(=O)OH$	Thermique	$\equiv Si–H + CH_2=CH–(CH_2)_8–C(=O)OH \rightarrow \equiv Si–(CH_2)_{10–}C(=O)OH$
Iodure de méthyl-magnésium	Organoma gnésien	CH_3MgI	Électro-chimique	$\equiv Si–H + 2CH_3MgI \rightarrow \equiv Si–CH_3 + 2MgI^+ + 2\bar{e} + CH_4$
Acide Glyco-lique	Acide court	$HO–CH_2–C(=O)OH$	Électro-chimique	$\equiv Si-H + h^+ + HO–CH_2–C(=O)OH \rightarrow \equiv Si-O–CH_2–C(=O)OH + 2H^+ + \bar{e}$
Glyco-late de méthyle	Ester court	$HO–CH_2–C(=O)O–CH_3$	Thermique	$\equiv Si-H + HO–CH_2–C(=O)O–CH_3 \rightarrow \equiv Si–O–CH_2–C(=O)O–CH_3 + H_2\uparrow$
Bromure de (1,3-dioxane -2-yléthyl)-magnésium	Aldéhyde protégé		Électro-chimique	$\equiv Si–H + 2$  $\rightarrow \equiv Si$  $+ 2MgBr^+ + 2\bar{e} +$ 

Chapitre III. Etudes de stabilité thermique des couches alcoxyles

1. Liaison Si-O-C. Etude bibliographique

L'étude des photoélectrodes semi-conductrices a suscité au cours des années 1980 des travaux portant sur l'interaction des solvants (à commencer par l'acétonitrile et le méthanol) avec le silicium. En 1987 Chazalviel a montré par spectroscopie vibrationnelle que l'exposition à des vapeurs de méthanol provoque un accrochage de groupements méthoxy à la surface du silicium [60]. En 1995 un mécanisme a été proposé pour expliquer la formation d'une couche méthoxylée très dense par dissolution anodique partielle du silicium poreux dans le méthanol anhydre (Figure 17) [49]. La réaction est initiée par la capture d'un trou par une liaison Si–H de surface, selon la réaction (1). Dans une deuxième étape électrochimique (réaction 2a), un électron est injecté dans la bande de conduction du Si par le radical instable généré par l'étape précédente. Une seconde étape alternative est possible dans le cas de dihydrures (réaction 2b).

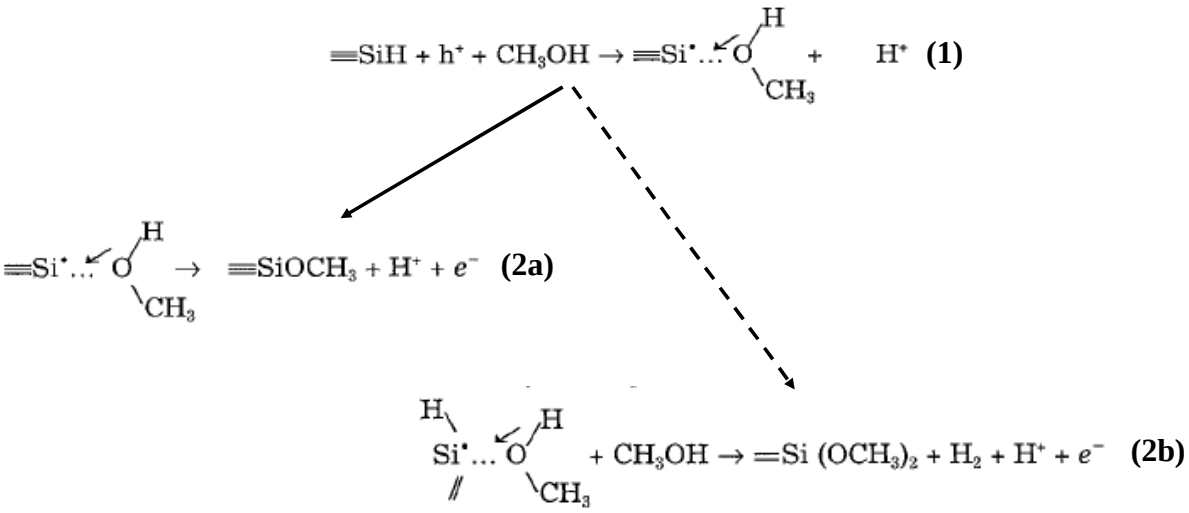


Figure 17. *Mécanisme de méthoxylation de la surface Si–H. La capture d'un trou (1) est suivie d'une étape électrochimique (2a) qui permet l'accrochage du groupement méthoxy. Une voie alternative est proposée pour les dihydrures (2b). D'après [60]*

Il est important de mentionner ici que ce mécanisme électrochimique implique la participation d'un atome de Si de surface en qualité d'espèce électroactive, au détriment d'un

mécanisme indirect impliquant la formation de radicaux méthoxy par clivage de molécules de méthanol.

En 1994 la présence d'espèces alcoxyles liées au silicium poreux immergé dans un alcool en présence de rayonnement ultraviolet a été révélée par spectroscopie infrarouge [61]. En complément à ces observations, Glass et al ont constaté la formation de groupements Si–O–CH_3 par réaction du méthanol avec le silicium poreux non passivé à 300 K et sous une pression de 9 Torr [62]. Ces groupements de surface deviennent instables à partir de 450 K en désorbant par rupture des liaisons C–H et C–O, laissant à la surface des liaisons Si–H, Si–C et de l'oxyde (liaisons Si–O–Si). Il est important de noter ici que la formation des liaisons Si–O–CH_3 lors de la réaction du méthanol avec le silicium poreux hydrogéné n'a été observée qu'au-delà de 600 K. Quelques mois plus tard Sailor et al ont publié des résultats concernant l'adsorption covalente de l'acide formique HCOOH au silicium poreux par une réaction de photoactivation [63]. Sur des spectres FTIR en réflexion diffuse des surfaces de silicium poreux, un pic intense au voisinage de 1200 cm^{-1} a été attribué aux liaisons Si–O et Si–O–C. L'accrochage des molécules organiques contenant un nombre plus important d'atomes de carbone au silicium poreux a été obtenu en 1997 par Kim et Laibinis, par exposition du silicium hydrogéné à l'undécanol anhydre à 87°C pendant 1 h [64]. Dans les spectres infrarouges ainsi observés, des pics intenses se situant à 1078 cm^{-1} et 1094 cm^{-1} ont été attribués aux liaisons Si–O et Si–O–C. Des études ultérieures du greffage de l'éthanol deutéré sur le silicium poreux hydrogéné ont révélé que les pics caractéristiques des liaisons Si–O–C en spectroscopie FTIR se situent dans la région 1100 – 1200 cm^{-1} [65].

L'intérêt grandissant pour le domaine des couches auto assemblées à la fin des années 1990 a stimulé l'exploration de nouvelles méthodes de fixation chimique de molécules organiques à la surface du silicium, y compris par la liaison Si–O–C. Zhu et al ont étudié la formation en deux étapes de monocouches organiques accrochées au Si(100) et au Si(111) par ce type de liaisons [66]. La surface de silicium hydrogénée réagit avec le Cl_2, et la surface Si–Cl résultante est mise en contact avec un alcool (dodécanol ou octadécanol) à 60°C pendant 14 heures. Les monocouches obtenues sont denses et stables chimiquement. La surface présente une rugosité importante, cela est probablement lié au décapage de la surface lors de sa chloration (formation de $SiCl_4$).

Le greffage de molécules organiques sur une surface de silicium plane à l'échelle atomique présente un intérêt particulier dans le contexte d'étude des réactions de chimie de surface. Dans un mécanisme expliquant la formation d'une couche méthoxy à la surface du Si

(111), Lewis et al proposent une première oxydation de la liaison Si–H, suivie d'une attaque nucléophile de l'espèce $[Si–H]^+$ par une molécule de méthanol [67]. Une série ultérieure de trois étapes (perte d'un proton, nouvelle oxydation par perte d'un électron et encore une perte d'un proton) produit une couche méthoxy très dense à la surface du Si(111). Les analyses FTIR et par XPS ont démontré que des couches alcoxyles plus longues ont été obtenues en présence d'espèces oxydantes I_2 et Br_2. Dans ces conditions, la formation d'une liaison silicium – halogène n'est pas suffisante pour assurer une forte corrélation entre les propriétés électroniques et chimiques des surfaces obtenues [68]. Michalak et al ont imaginé un mécanisme complémentaire de clivage de la liaison HSi–Si(bulk) par une molécule de méthanol [69]. Ce mécanisme est minoritaire, car les liaisons résultantes $Si–O–CH_3$ et Si–H ne sont pas perpendiculaires à la surface, ce qui est en contradiction avec les observations par FTIR.

Zharnikov et al ont obtenu le greffage de monocouches auto assemblées aromatiques par une réaction thermique (110°C pendant 16 h) de biphényl–4–ol et p–terphényl–4–ol avec la surface de Si(111)–H [70]. Ces monocouches aromatiques liées par des liaisons Si–O–C sont denses et bien ordonnées.

Le greffage direct de chaînes alcoxyles longues sur le silicium (111) a été étudié par Boukherroub et al, qui ont obtenu des couches denses $Si–OCH_2R$ après réaction thermique (85°C pendant 16 h) entre le Si(111) hydrogéné et un alcool (RCH_2OH) ou un aldéhyde (RCHO) [71]. Les analyses par FTIR ou XPS ont révélé une composition similaire des films ainsi formés, mais l'analyse de la stabilité chimique et l'imagerie AFM ont montré des morphologies correspondantes différentes. La surface greffée avec un aldéhyde présente de longues marches rectilignes et parallèles, alors que dans le cas d'un alcool les bords de marches sont irréguliers, caractéristiques de piqûres en présence d'espèces oxydantes. Ceci peut s'expliquer par l'existence de deux mécanismes de greffage distincts. Dans le cas d'un aldéhyde, on a une réaction analogue à l'hydrosilylation par attaque nucléophile ou par un processus radicalaire en chaîne (Figure 18, a). Ce mécanisme est semblable à celui du greffage d'un alcène, bien que l'origine de l'initiation radicalaire ne soit pas élucidée. Dans le cas d'un alcool, l'attaque nucléophile de la liaison Si–H suivie par une élimination du dihydrogène et la formation de la liaison Si(111)–OR est un processus lent (Figure 18, b). Il est en compétition avec la mise en solution des molécules $Si(OR)_4$. Les traces d'oxygène dissous et d'eau dans l'alcool étant les premières responsables de l'initiation et de la propagation de piqûres, la formation de celles-ci peut être considérablement diminuée par un

barbotage intense du liquide de greffage avec de l'argon propre avant l'insertion de la surface Si–H.

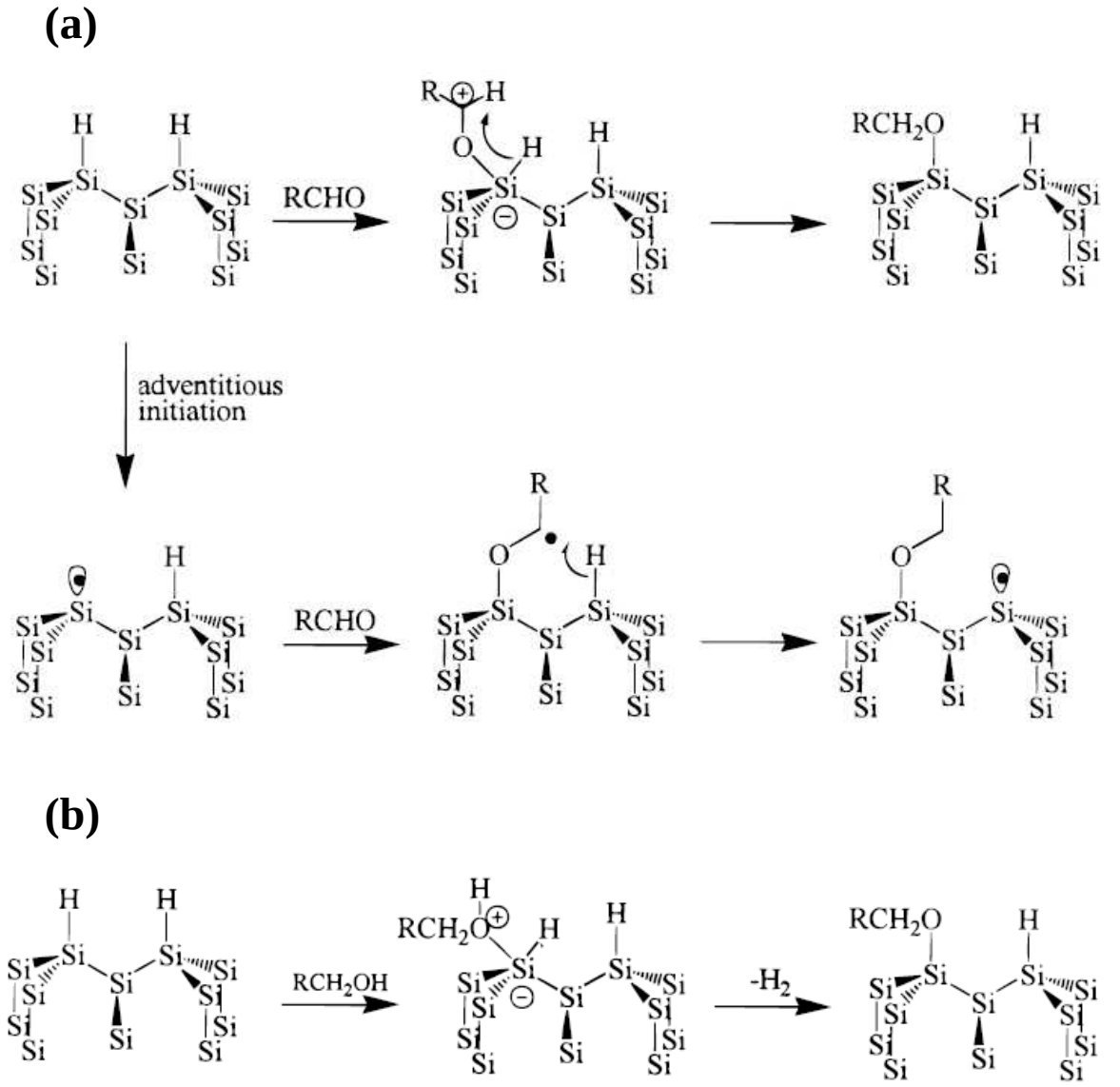


Figure 18. *Mécanisme de greffage de couches alcoxyles à partir d'un aldéhyde (a) ou d'un alcool (b). D'après [71].*

La préparation de monocouches alcoxyles par greffage d'un alcool selon une procédure similaire mais dans des conditions d'ultravide et après une purification poussée du réactif résulte en une surface greffée qui épouse parfaitement la structure en marches rectilignes de la surface Si–H [72]. Les mesures par ellipsométrie attribuent une épaisseur de 1 nm à la couche greffée à partir d'octanol et les tests XPS indiquent un taux de couverture de 30% environ. Des calculs effectués par la théorie de la densité fonctionnelle par Pei et al ont indiqué que l'énergie moyenne par chaîne greffée est minimale dans le cas d'un taux de greffage de 66,7% [73]. Les calculs ont été effectués sur des structures périodiques en deux dimensions, en

conformité avec un mécanisme de propagation radicalaire dans le cas d'un aldéhyde à 18 atomes de carbone. L'encombrement stérique générant d'importantes forces de répulsion de type Van der Waals entre les maillons de chaînes voisines est responsable d'un taux de couverture voisin de 50%, conforme à celui observé en réalité. Des mesures électriques ont permis de constater la forte diminution de la vitesse de transfert des électrons à travers l'interface silicium – électrolyte.

Hacker et al ont étudié les propriétés physico-chimiques de couches alcoxyles greffées à partir de solutions diluées d'alcools et d'aldéhydes (~10 mM) en utilisant la radiation ultraviolette (254 nm) [74]. Des monocouches de meilleure qualité ont été obtenues avec le solvant CH_2Cl_2. Les caractérisations par spectroscopie infrarouge en transmission, ellipsométrie et mesures d'angle de contact ont permis de différencier les couches alcoxyles selon leur provenance à partir d'un alcool ou d'un aldéhyde. Ainsi, les monocouches formées par le greffage d'un aldéhyde sont plus ordonnées (position des pics d'élongation des groupements CH_2) et généralement plus denses que celles formées par le greffage d'un alcool contenant le même nombre d'atomes de carbone. L'angle de contact de la surface greffée par un alcool est plus grand, mais cela est attribué à une rugosité accrue de cette surface. Les surfaces formées avec un aldéhyde sont généralement plus résistantes chimiquement. Chabal et al ont démontré que la fixation de molécules d'alcool isopropylique par la liaison Si–O–C est possible en présence d'un catalyseur (H_2PtCl_6) [75].

2. Stabilité thermique des couches alkyles

La question de la stabilité thermique des monocouches alkyles greffées sur Si est d'une importance fondamentale car ces structures organiques doivent résister aux températures des différentes étapes des applications technologiques envisagées. Par exemple, lors de la fabrication des composants pour la microélectronique, l'ALCVD (Atomic Layer Chemical Vapour Deposition) implique des températures minimales de ~300°C. L'étude de la stabilité thermique des couches organiques occupe donc une place centrale lors du choix de la molécule organique greffée, capable d'accrocher un oxyde high-k dans les meilleures conditions.

Maboudian et al ont étudié en 1997 par HREELS en conditions d'ultravide la tenue en température de monocouches alkyles directement accrochées au silicium [76]. Le traitement thermique consistait en paliers de chauffage de 1 minute, à différentes températures. Les couches sont apparues « stables » jusqu'à 342°C. Lors de l'étape suivante de chauffage, à 377°C, les pics correspondant aux modes C–H ont commencé à décroître au profit des pics caractéristiques des liaisons Si–H. Cela témoigne de la désorption des chaînes alkyles par réaction de β–élimination d'un alcène. L'hydrogène reste chimisorbé à la surface alors que l'alcène reste physisorbé ou subit la désorption. Le chauffage ultérieur décompose les alcènes adsorbés à la surface, et certaines molécules re-forment des liaisons Si–C, détectables jusqu'à 512°C. La rupture des liaisons Si–C au-delà de 377°C reste tout de même le processus dominant. Ceci est confirmé par la décroissance rapide de l'angle de contact de l'eau, cohérent avec la désorption de la majorité des chaînes.

Ces observations ont été complétées par des études de Faucheux et al qui ont suivi l'évolution d'une monocouche alkyle avec la température (paliers de chauffage de 15 minutes, tous les 50 degrés, entre 40°C et 400°C) par spectroscopie infrarouge *in-situ*, sous atmosphère réductrice (0,1 Torr) [77, 78]. Dans ce cas, l'utilisation de paliers de température tous les 50 degrés et d'une durée beaucoup plus longue que ceux de Maboudian et al conduit à une désorption à une température plus basse. Dans l'étude de Faucheux et al la désorption des couches organiques est observée entre 250 et 300°C. Cela semble indiquer que cette désorption est un phénomène thermiquement activé, irréversible dans la mesure où le produit est volatil. Dans ces conditions, même pour une température plus basse, on pourrait avoir une désorption totale de la couche au bout d'un temps suffisamment long. Ce phénomène s'accompagne de l'oxydation du silicium. Moins de 15% des groupements initialement présents sur la surface y restent encore à une température de 350°C. La température caractéristique de la désorption reste essentiellement la même, indépendamment de l'atmosphère imposée, de la densité initiale de la couche ou de la longueur de la chaîne alkyle entre 6 et 18 atomes de carbone. A toutes les températures les spectres infrarouges dans la région des CH ont la même forme à un facteur d'échelle près. Une analyse quantitative minutieuse montre que le rapport des intensités intégrées des pics CH_3/CH_2 est constant lors de la montée en température, ce qui permet d'affirmer que le départ des groupements organiques se produit par rupture de la liaison Si–C. Une vitesse de réaction de type loi d'Arrhenius proportionnelle à exp $(-E_a/k_BT)$ permet de simuler la courbe de décroissance des groupements CH, avec une énergie d'activation E_a de 1,34eV.

Les monocouches terminées par des groupements carboxyliques subissent un processus de transformation complexe, qui démarre entre 200 et 250°C avec le couplage des chaînes voisines donnant un groupement terminal anhydride [78]. A 250–300°C ces groupements terminaux quittent à leur tour les chaînes couplées, laissant en place une longue chaîne alkyle accrochée à la surface par un double ancrage Si–C (Figure 19). Des considérations cinétiques appuyées par des observations de spectroscopie infrarouge montrent que ces chaînes ont une stabilité accrue, la couche alkyle ainsi formée est stable jusqu'à 350°C environ, malgré le fait que la rupture des liaisons C–C intervient à partir de 250–300°C.

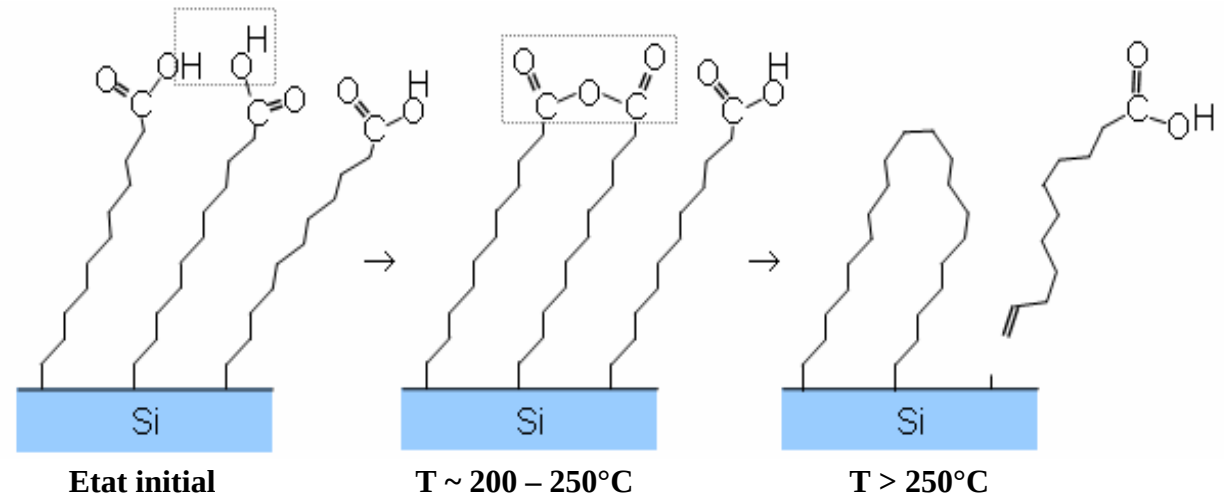


Figure 19. *Etapes importantes du comportement des couches acides lors du traitement thermique. D'après [78].*

Dans un registre distinct mais ayant subi la même étude expérimentale, la surface Si–CH_3 montre une stabilité thermique exceptionnelle, car elle reste pratiquement intacte même au-delà de 350°C [77].

Jaegermann et al ont étudié par XPS la tenue en température des surfaces Si(111)–CH_3 et Si(111)–C_2H_5 lors de recuits effectués à 300°C, 440°C et 530°C, en utilisant des paliers de 30 minutes pour chaque étape de chauffage [79]. La surface méthylée Si–CH_3 est apparue stable jusqu'à 440°C, alors que la surface éthylée Si–C_2H_5 avait une limite de stabilité inférieure à 300°C. Dans le mécanisme de désorption de la couche éthyle deux processus ont été pris en considération : l'élimination de l'éthène gazeux C_2H_4 avec re-formation de la liaison Si–H, et la rupture de la liaison C–C, avec formation de liaisons Si–CH_3 et élimination du CH_2 en phase gazeuse. Cette dernière réaction est analogue au processus minoritaire de rupture des liaisons C–C dans la désorption des couches alkyles à 250 – 300°C proposé par

Faucheux et al [78]. La surface Si–CH_3 présente donc un intérêt particulier lors de nos essais ultérieurs d'accrochage de HfO_2 par MOCVD par injection liquide.

Des considérations d'ordre thermodynamique indiquent qu'il serait possible d'obtenir un ancrage plus fort des molécules organiques au silicium en changeant la nature de la liaison covalente silicium – molécule organique. Une voie alternative au Si–C (couches alkyles) serait alors le pontage Si–O–C (couches alcoxyles). Dans le modèle décrivant le chemin réactionnel utilisé pour estimer l'énergie de la liaison Si–O–C nous avons représenté le comportement d'un atome de Si de surface à l'aide de la molécule de triméthylsilane $(CH_3)_3$Si–H. Quelques étapes intermédiaires faisant apparaître le radical triméthylsilyle $(CH_3)_3$Si· sont nécessaires pour aboutir à la formation de triméthyl-éthoxysilane $(CH_3)_3$Si–O–Et en présence d'acétaldéhyde (Figure 20).

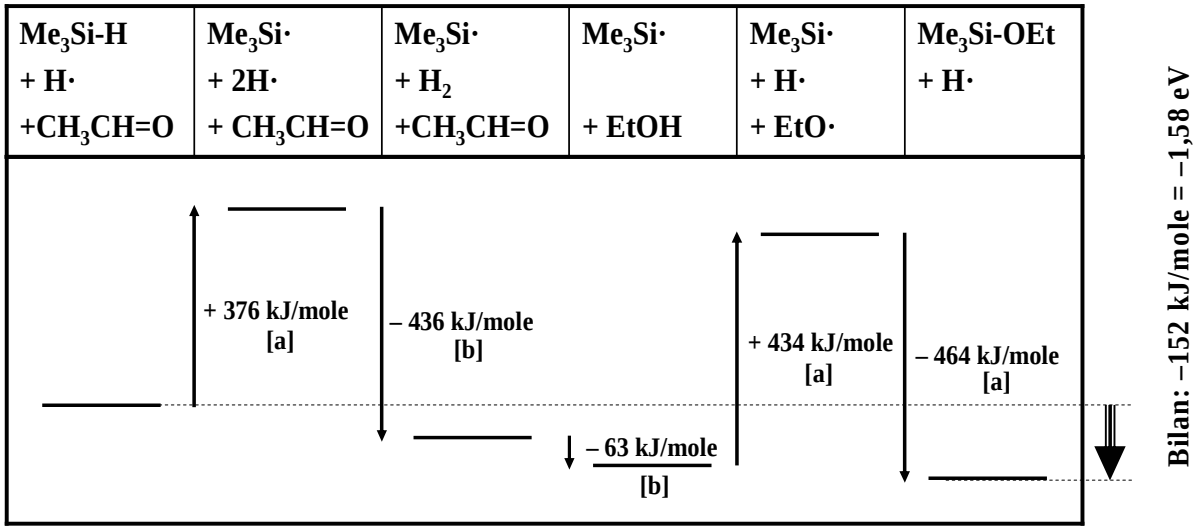


Figure 20. *Bilan énergétique des étapes de la réaction de formation d'une liaison Si–O–C*[*]

Le bilan énergétique de cette réaction donne une enthalpie de dissociation de l'ancrage Si–O–C de 1,58 eV. Une estimation similaire de l'enthalpie de dissociation de Si–C donne ~1,4 eV, mais ce résultat est surestimé à cause de l'indisponibilité de certaines données. En effet, l'énergie de liaison de Si–C devrait être inférieure à son énergie d'activation, estimée à 1,34 eV [77].

En changeant la nature de la liaison des molécules organiques avec la surface de silicium nous espérons empêcher une désorption trop rapide et améliorer ainsi la stabilité

[*] Sources :
[a] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, « Free Radicals in Organic Chemistry », Ed. Masson, Paris, 1995
[b] Site web : http://www.nist.gov/srd/ (23/06/2008)

thermique des couches. Nos essais se sont concentrés sur des couches alcoxyles, liées à la surface par des liaisons Si–O–C. Ces couches ont été obtenues par le greffage thermique d'alcools et d'aldéhyde. Nous avons travaillé avec plusieurs longueurs de chaîne carbonée, allant de 6 à 22 atomes de carbone. Nous avons effectué une étude approfondie de l'évolution du rapport CH_2/CH_3 avec la température, afin de mieux comprendre le mécanisme de désorption des couches alcoxyles. Une simulation numérique basée sur un calcul probabiliste de la rupture de la chaîne à partir de considérations thermodynamiques nous a permis d'élaborer un modèle de comportement de ces chaînes organiques.

3. Protocole expérimental

3.1 Préparation et caractérisation de la surface Si–H. La préparation des surfaces Si–H se fait en deux étapes : le nettoyage puis le décapage. La réaction d'hydrogénation du silicium est un processus critique, qui nécessite l'utilisation de réactifs d'un haut degré de pureté. Les réactifs de nettoyage (H_2O_2, 30% et H_2SO_4, 96%) et de décapage (NH_4F, 40%) sont de qualité VLSI et sont fournis par Merck et Carlo Erba. L'étape de nettoyage a pour but d'éliminer toute trace organique de la surface de l'échantillon. Celui-ci est donc immergé dans une solution piranha 1:3 H_2O_2:H_2SO_4 à 100°C pendant environ 30 minutes puis rincé copieusement à l'eau ultra pure (Milli-Q, 18,2 MΩ cm). Toute la verrerie de laboratoire et les récipients en Téflon utilisés lors de la préparation de la surface Si–H sont systématiquement rincés au piranha avant utilisation. Il est important de s'assurer de l'absence totale de traces organiques qui pourraient empêcher localement la dissolution du silicium. Le rinçage abondant des récipients et des pinces à l'eau ultra pure doit être effectué avec soin, afin d'éviter toute contamination de la solution de décapage par des restes acides pouvant diminuer son pH. Pour éviter une contamination provenant de l'air ambiant, l'échantillon ainsi que les récipients et les pinces sont conservés immergés dans l'eau ultra pure entre les différentes étapes de la préparation.

Pour enlever les traces d'oxygène moléculaire présentes dans la solution aqueuse de fluorure d'ammonium, on y rajoute environ 0,05 mol L^{-1} de sulfite d'ammonium et le pilulier avec ce mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes pour dissoudre complètement le sulfite et homogénéiser la solution.

Pour le décapage l'échantillon est immergé dans la solution de NH_4F fraîchement soniquée pendant 15 minutes. L'échantillon poli sur une face doit être impérativement placé avec la face dépolie vers le haut, afin que les bulles de dihydrogène formées ne s'agrègent pas sur la surface polie et ne rendent pas inhomogène le processus de formation de la surface atomiquement plane Si(111)–H. Pour un échantillon poli sur deux faces, on dépolit à l'aide de papier abrasif une région représentant environ 20% de la surface afin d'y favoriser le processus électrochimique isotrope de dissolution du silicium. La réaction chimique, menant à une structure en marches avec de larges terrasses planes à l'échelle atomique sera ainsi favorisée sur la partie polie de l'échantillon. Pour la même raison que dans le cas d'échantillons polis sur une face, l'échantillon poli sur deux faces doit être placé dans le récipient avec sa partie dépolie vers le haut. Une fois sorti de la solution de décapage, l'échantillon est abondamment rincé à l'eau ultra pure pendant environ 1 minute. On peut admettre que la préparation de la surface Si–H est d'une qualité satisfaisante si la surface de l'échantillon est parfaitement hydrophobe et réfléchissante, sans traces visibles de piqûres. La stabilité limitée de la surface Si–H à l'air impose son utilisation quasi-immédiate pour un greffage, ou pour une observation par AFM ou par FTIR. Entre deux utilisations, les récipients et les pinces sont conservés dans le piranha, mais la solution de nettoyage doit être renouvelée avant de procéder à la préparation d'une surface Si–H. La surface de silicium hydrogénée peut être caractérisée par AFM et par spectroscopie FTIR en géométrie ATR. Les images AFM révèlent une succession de terrasses planes à l'échelle atomique, séparées par des marches d'une hauteur de 3 Å. La hauteur des marches est en accord avec la distance entre deux plans cristallographiques de silicium, qui est de 3,14 Å. La largeur moyenne des terrasses est de 100 nm (pour un angle de désorientation de 0,2°). La surface est propre sur des domaines pouvant s'étendre à des dizaines de microns carrés, comme nous le montre la Figure 21.

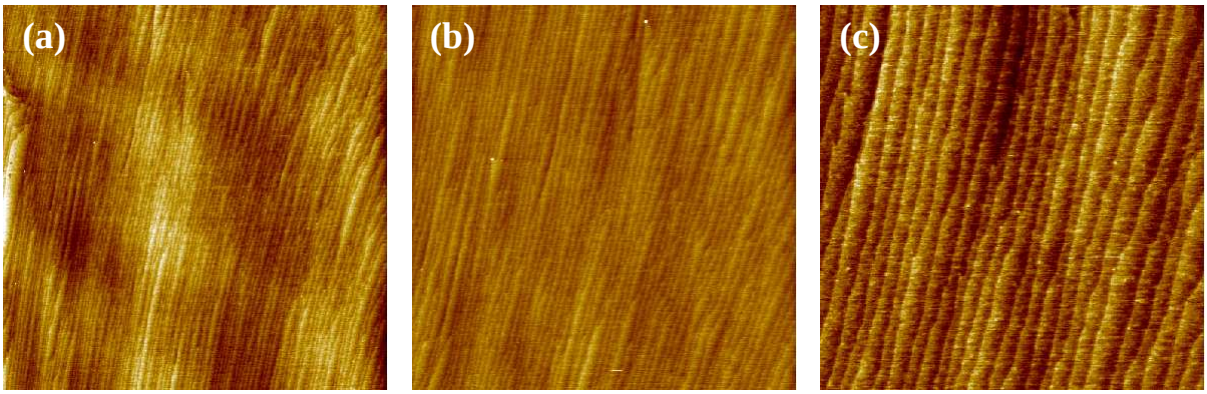


Figure 21. *Images AFM à différentes échelles d'une surface Si(111)–H : (a) 7,8 µm × 7,8 µm ; (b) 5 µm × 5 µm ; (c) 2 µm × 2 µm*

Le spectre infrarouge d'une surface fraîchement hydrogénée doit en théorie ne contenir qu'un pic fin à 2083 cm^{-1} (vibration d'élongation νSi–H) en polarisation p, car toutes les liaisons Si–H des terrasses sont perpendiculaires à la surface du silicium. Le pic observé en polarisation p a une hauteur de 10^{-3} environ (par réflexion, Figure 22). On observe également un très petit pic dans cette région en polarisation s. La taille négligeable du pic en polarisation s par rapport à celui visible en polarisation p nous montre que la grande majorité des liaisons Si–H sont orientées perpendiculairement à la surface de l'échantillon. En réalité, la structure en marches de la surface du Si (111) peut aussi avoir pour conséquence l'existence, en polarisation s, d'une composante du champ électrique perpendiculaire aux terrasses. Les sites de marche avec des directions non perpendiculaires aux terrasses peuvent aussi être responsables de l'apparition d'une contribution en polarisation s. Toutefois, plus vraisemblablement ici, une légère désorientation du polariseur peut être à l'origine de l'existence d'une composante non nulle du champ électrique perpendiculaire à la surface.

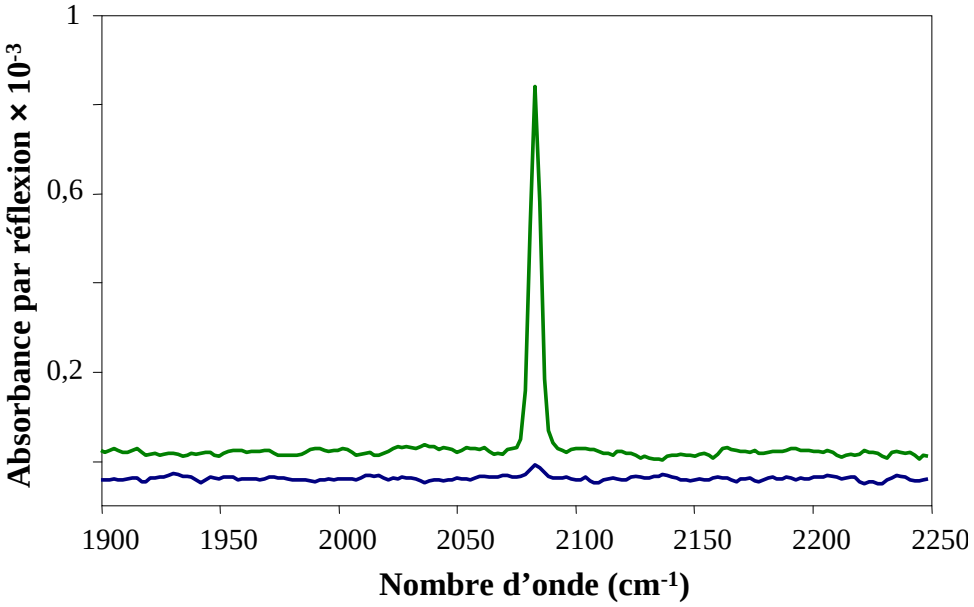


Figure 22. *Spectre FTIR d'une surface de silicium hydrogénée. Polarisation p (en vert) et polarisation s (en bleu)*

La largeur du pic caractéristique des liaisons Si-H peut varier en fonction de l'environnement de ces liaisons. Ainsi, lors d'un greffage thermique de couches alkyles, le taux de couverture de la surface est de 50%. Les autres liaisons Si–H qui n'ont pas réagi se retrouvent à proximité de chaînes alkyles greffées. Le pic fin à 2083 cm^{-1} disparaît et on observe alors un pic large, situé à ~2080 cm^{-1}. La surface intégrée de ce dernier pic est approximativement égale à la moitié de l'intégrale du pic Si–H perdu. Un autre exemple

pertinent est le rinçage du silicium dans une solution de HF, qui mène à la formation en surface de monohydrures Si–H, mais aussi de dihydrures ($Si–H_2$) et trihydrures ($Si–H_3$). Un massif structuré de plusieurs contributions correspond à ces différentes espèces. Une bande large, située à ~ 2070 – 2140 cm^{-1}, est attribuée aux hydrures.

3.2 Greffage thermique des couches alcoxyles. Nous avons choisi la voie thermique pour greffer les couches alcoxyles, car cette méthode présente l'avantage d'avoir donné des résultats satisfaisants [71], ainsi qu'une relative simplicité de mise en œuvre. Les alcools RCH_2OH et les aldéhydes RCHO sont fournis par Aldrich, et ont une pureté de 98–99%. Nous avons utilisé différentes longueurs de chaîne organique : 6, 7, 10, 12, 16, 18 et 22 atomes de carbone. Dans un premier temps, la substance organique est placée dans un réacteur en verre (Schlenk) et chauffée jusqu'à 80°C environ pendant une heure. Durant cette étape préliminaire (dont le but est d'éliminer l'eau et l'oxygène dissous), un gaz inerte propre (Ar) est barboté assez énergiquement à travers le liquide de greffage. Il faut noter ici que pour un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 12, les alcools et les aldéhydes sont à l'état solide à température ambiante, donc cette première étape a aussi pour but de liquéfier la substance. Une surface de silicium hydrogénée est préparée en suivant le protocole expérimental décrit ci-dessus. La majorité de nos échantillons sont façonnés en forme de prisme, ils ont 18 mm de largeur et 17 mm de hauteur, pour pouvoir être adaptés à la cellule thermique (voir ci-dessous). Après un rinçage abondant avec de l'eau ultra pure (Milli-Q), cet échantillon de Si(111)–H est introduit dans le Schlenk, tout en maintenant actif le flux d'argon. Le barbotage est maintenu actif pendant 30 minutes supplémentaires, afin d'éliminer les traces d'humidité introduites à l'occasion de l'ouverture du Schlenk pour le transfert de l'échantillon. Ensuite, le Schlenk est fermé hermétiquement et la température est portée à ~105°C. On laisse la réaction se poursuivre pendant 16 heures. L'étape finale est le rinçage de l'échantillon. Celui-ci est sorti du réacteur et est introduit rapidement dans le premier solvant – le Tétrahydrofuranne (THF). Après un rinçage rapide au THF, l'échantillon est introduit dans un deuxième solvant – le Dichlorométhane (CH_2Cl_2). Le THF et le Dichlorométhane sont de qualité HPLC, fournis par Aldrich. Ces deux solvants sont largement connus pour leur capacité à dissoudre une grande variété de composés organiques, d'où l'intérêt de les utiliser afin d'enlever de la surface de l'échantillon les molécules organiques physisorbées.

L'échantillon fraîchement greffé est utilisé immédiatement pour les caractérisations par AFM ou en spectroscopie infrarouge. Dans le cas où ces caractérisations ont lieu

ultérieurement, les échantillons sont conservés dans des enceintes remplies d'azote gazeux, afin d'empêcher la contamination de la surface par l'air ambiant.

Les études de stabilité thermique sont effectuées dans une cellule spécialement conçue à cet effet, permettant l'enregistrement des spectres infrarouges après des étapes successives de recuit sous atmosphère contrôlée, et sans la démonter du spectromètre FTIR. Ainsi, le faisceau infrarouge emprunte toujours le même chemin optique tout au long de l'expérience, minimisant les problèmes liés à la correction de la ligne de base.

La Figure 23 montre le schéma de principe de la cellule thermique. La cellule peut être fermée hermétiquement pour pouvoir fonctionner sous un vide primaire ou une atmosphère contrôlée. L'échantillon ATR greffé est placé à l'intérieur de la cellule thermique, où est établie une pression partielle réductrice de ~100 µbars de (Ar + H_2). A l'intérieur de la cellule, une résistance chauffante permet une montée en température jusqu'à 500°C. L'échantillon est fixé verticalement à proximité de la résistance chauffante sur un support de cuivre ; les biseaux se retrouvent alors face aux deux fenêtres en BaF_2 (transparentes aux rayonnements infrarouges). Le support de cuivre est au contact d'un thermocouple qui permet de suivre l'évolution de la température à l'intérieur de la cellule. Un système électronique externe de régulation ajuste la température de l'intérieur de la cellule à la valeur de consigne choisie. La température a été calibrée à partir des points de fusion de $LiNO_3$ (255°C) et $NaNO_3$ (307°C).

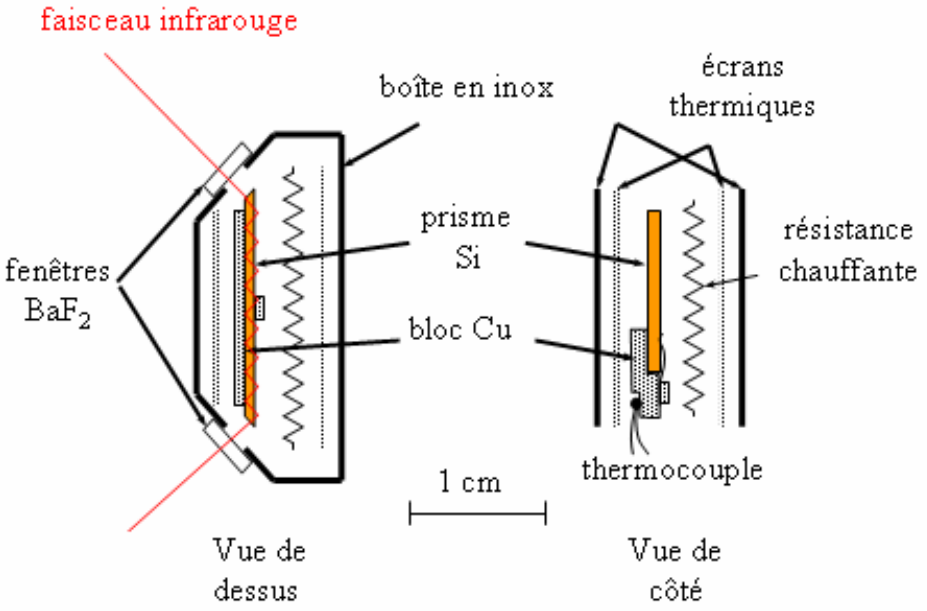


Figure 23. *Cellule pour études de stabilité thermique*

Dans toutes nos séries de travaux de stabilité thermique, le spectre de référence est celui de la surface greffée avant chauffage, enregistré à 40°C. En effet, la surface hydrogénée ne

peut pas nous servir de référence, car il est préférable de travailler avec un échantillon dont le positionnement ne change pas durant toute la séquence d'enregistrement des spectres. Ensuite, la température est ajustée et maintenue constante durant 15 minutes pour une étape de recuit. Après ce palier de température, l'échantillon est refroidi à 40°C, où on enregistre un nouveau spectre. Il est impératif de revenir systématiquement à 40°C pour enregistrer le spectre. En effet, si on enregistre le spectre à une température plus élevée, l'émission thermique du silicium rajoute au spectre un fond continu gênant. Ce fond continu sature même le détecteur au-delà de 100°C, et peut même l'endommager pour des températures supérieures. Le détecteur est donc protégé par un écran pendant les étapes de recuit. Cette procédure est répétée pendant l'étape suivante de chauffage en accroissant progressivement la température de recuit par pas de 50°C, de 100°C à 400°C (Figure 24). Il faut noter ici que les déformations (mêmes insignifiantes) de la plaque de cuivre au cours de ces montées et descentes en température peuvent occasionnellement modifier d'une manière non négligeable le positionnement de l'échantillon, ce qui cause l'apparition d'une ligne de base sur les spectres.

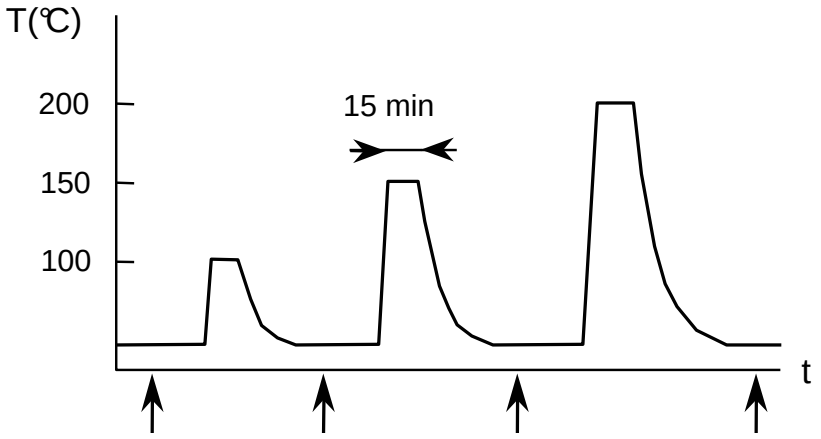


Figure 24. *Evolution de la température au cours des études de stabilité thermique*

4. Résultats et Discussion

4.1 Etudes à température ambiante. La caractérisation AFM des couches alcoxyles greffées révèle essentiellement que la morphologie des surfaces Si–H n'est pas affectée par le greffage. La topographie du Si (111) hydrogéné est bien préservée, car on distingue des marches rectilignes et parallèles sur la surface greffée (Figure 25, a). On peut donc conclure qu'à la surface de l'échantillon on a une couche alcoxyle homogène. Toutefois, en accord avec [71], les bords des terrasses à la surface des échantillons greffés avec un alcool sont irréguliers – on observe des formes en zig–zag (avec des angles caractéristiques de 60° ou 30° par rapport à la direction de la marche). Sur les terrasses on observe des piqûres, révélées par leur forme triangulaire caractéristique (Figure 25, b). On attribue ces imperfections de la surface greffée avec un alcool à la présence de l'eau, de l'oxygène moléculaire et de molécules d'alcool à chaîne courte dans le liquide de greffage. En effet, lorsque l'oxygène moléculaire est réduit en radical anionique superoxyde $O_2^{\cdot-}$, un certain nombre de ces radicaux captent les atomes d'hydrogène des liaisons Si–H sur les terrasses, en créant des radicaux $Si^{\cdot}$. Les ions hydroxyde OH^- réagissent avec les radicaux $Si^{\cdot}$ en créant des liaisons Si–O et en fragilisant ainsi les liaisons arrières Si–Si. L'atome de Si est mis en solution, ce qui initie le processus de formation de piqûres pyramidales.

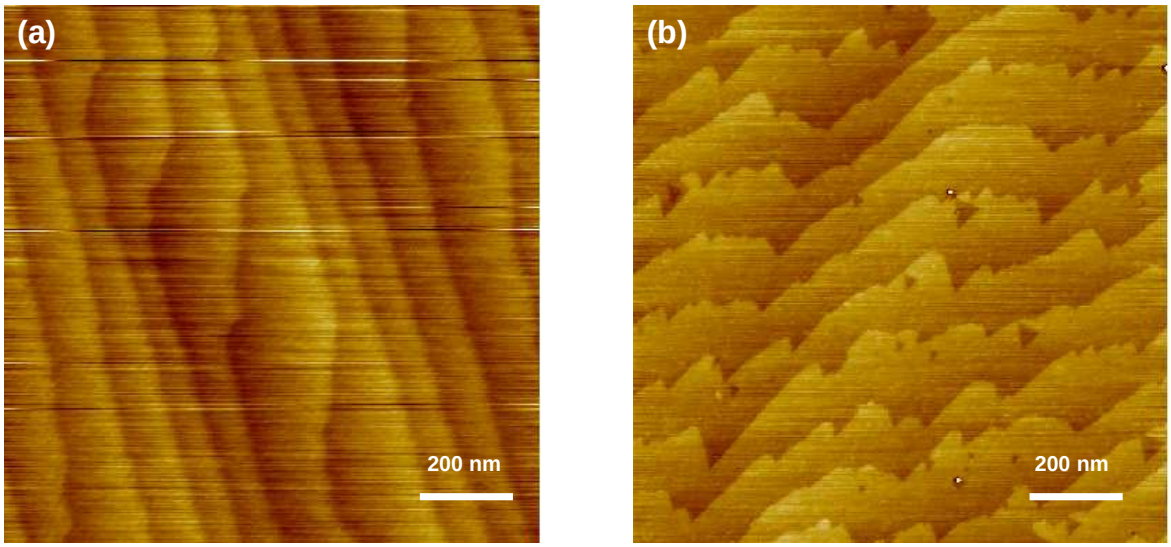


Figure 25. *(a) Image AFM 1 µm × 1 µm d'un échantillon greffé au décanal, et (b) Image AFM 1 µm × 1 µm d'un échantillon greffé au décanol (10 atomes de carbone par chaîne greffée)*

Les spectres FTIR des surfaces greffées effectués en géométrie ATR contiennent les vibrations caractéristiques des couches alcoxyles (Figure 26). Le pic négatif correspondant à la vibration Si–H montre la disparition de l'hydrogène qui est remplacé par des groupements alcoxyles. En outre, dans la région 900 – 1300 cm^{-1}, on observe les pics caractéristiques des liaisons Si–O–Si, Si–O–C et l'absorption du silicium. Le recouvrement entre ces pics et les incertitudes associées à la grande sensibilité de l'absorption du silicium au positionnement de l'échantillon rendent difficile l'exploitation quantitative de ce domaine spectral. Dans ces conditions, nous travaillerons avec les données correspondant au « massif des CH_x », c'est-à-dire la région spectrale 2760 – 3070 cm^{-1}.

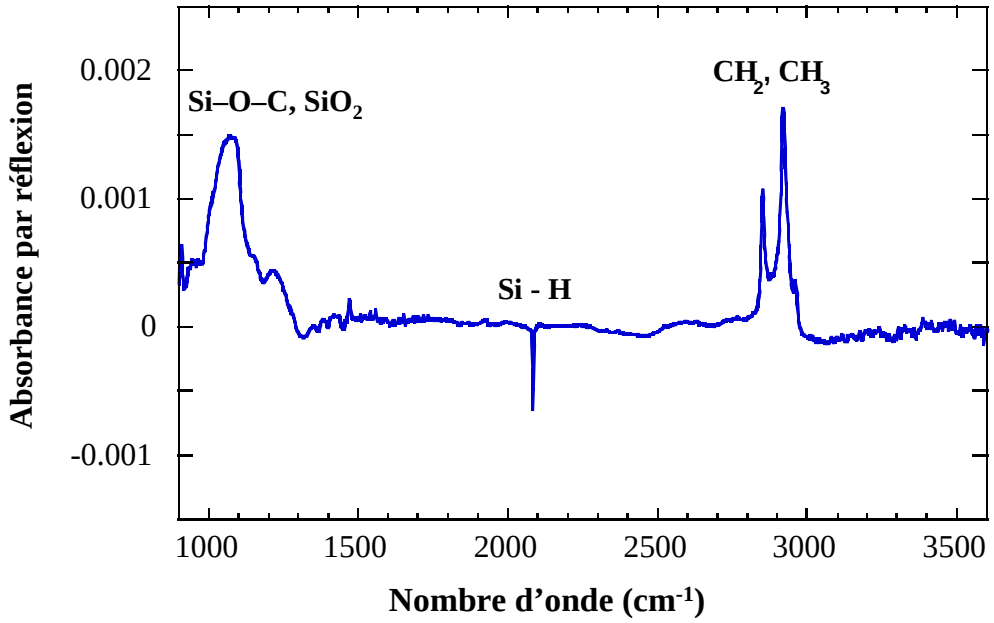


Figure 26. *Spectre FTIR d'une surface greffée (Polarisation P). Référence : surface Si(111)-H.*

Afin d'extraire des informations quantitatives, la région des vibrations d'élongation des groupes CH_x est analysée avec beaucoup de précaution. Une ligne de base linéaire et 5 fonctions de Voigt (convolution d'une fonction lorentzienne et d'une gaussienne) sont utilisées pour ajuster les spectres expérimentaux dans cette région. Ces 5 fonctions correspondent à : la vibration symétrique des CH_2 à ~2850 cm^{-1}, la vibration symétrique des CH_3 à ~2870 cm^{-1}, la vibration antisymétrique des CH_2 à ~2920 cm^{-1}, la vibration antisymétrique des CH_3 à ~2960 cm^{-1} et le second harmonique de la déformation des CH_2, en résonance de Fermi avec le mode d'élongation à ~2900 cm^{-1}. La Figure 27 montre la région des CH_x d'un spectre infrarouge d'une surface greffée avec un aldéhyde, ajustée par une combinaison des cinq fonctions de Voigt décrites ci-dessus. Le spectre réel (tracé bleu) est

approximé par l'ajustement (tracé rouge) contenant les pics suivants : ν_s des CH_2 (position : 2852,5 cm^{-1} ; largeur à mi-hauteur : 16,0 cm^{-1}) ; ν_s des CH_3 (2870,8 cm^{-1} ; 22,4 cm^{-1}) ; résonance de Fermi des CH_2 (2900,4 cm^{-1} ; 7,6 cm^{-1}) ; ν_{as} des CH_2 (2922,8 cm^{-1} ; 29,2 cm^{-1}) et ν_{as} des CH_3 (2960,8 cm^{-1} ;14,9 cm^{-1}). Dans ce cas particulier, pour le pic ν_s des groupements CH_2 on mesure (par réflexion) : $Abs_s = 15{,}17 \times 10^{-3}$ cm^{-1} (absorbance intégrale du pic $\nu_s CH_2$ par réflexion, en polarisation s) et $Abs_p = 14{,}67 \times 10^{-3}$ cm^{-1} (absorbance intégrale du pic $\nu_s CH_2$ par réflexion, en polarisation p) ce qui donne un taux de greffage de ~ 44%.

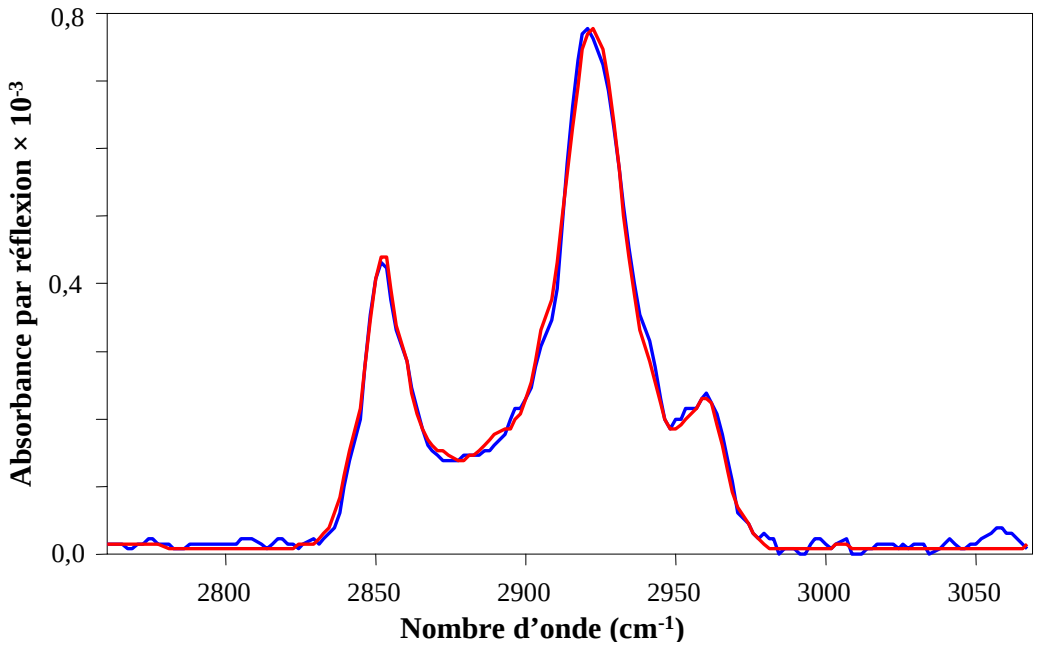


Figure 27. *Région des CH_x du spectre infrarouge d'une surface greffée avec Décanal en polarisation P.*

Les ajustements spectraux nous permettent d'évaluer l'intensité des vibrations et, en utilisant une calibration convenable [48], de calculer la concentration réelle des groupements organiques présents à la surface. La calibration est basée sur l'évaluation de la section efficace infrarouge des liaisons CH_2 dans le dodécane pur (Annexe 1). La surface est analysée après greffage, et le spectre de référence est celui de la surface Si-H du même prisme. Si on note Abs_p la surface intégrée du pic ν_s de CH_2 à ~2850 cm^{-1} en polarisation p et Abs_s la surface intégrée du même pic en polarisation s, alors les nombres de groupements CH_2 perpendiculaires (N_{perp}) et parallèles (N_{par}) à la surface (en cm^{-2}) sont donnés par :

$$N_{perp} = 1{,}79 \times 10^{17} \times (1{,}96 \times Abs_p - 1{,}78 \times Abs_s) \qquad \text{et} \qquad N_{par} = 1{,}84 \times 10^{17} \times Abs_s$$

Avec ces notations, le nombre total N_{total} de chaînes greffées par unité de surface est obtenu à partir de : $N_{total} = (N_{perp} + N_{par}) / (n–1)$, avec n la longueur de la chaîne organique greffée (n–1 est donc le nombre de groupements CH_2 de la chaîne). Les atomes de H attachés aux atomes de Si de la surface hydrogénée forment un réseau bidimensionnel triangulaire, avec une distance entre chaque atome de Si et ses premiers voisins égale à 3,84 Å. A partir de considérations géométriques simples, on évalue le nombre total de sites hydrogénés présents sur la surface du Si (111) à $7,83 \times 10^{14}$ atomes / cm². Ainsi, on peut introduire une grandeur mesurant la compacité ou la densité moléculaire relative de la couche greffée, communément appelée dans la suite de notre travail « taux de greffage ». Celui-ci se calcule comme le rapport entre le nombre total de chaînes greffées N_{total} et le nombre total de liaisons Si-H disponibles initialement (voir ci-dessus). Nous présentons dans le Tableau 1 les valeurs de Abs_s et Abs_p obtenues à partir du spectre infrarouge d'une surface greffée au décanal, ainsi que les valeurs calculées de N_{perp}, N_{par}, N_{total} et du taux de greffage.

Abs_s (10^{-3} cm^{-1})	Abs_p (10^{-3} cm^{-1})	N_{perp} (10^{15}/cm²)	N_{par} (10^{15}/cm²)	$\frac{2 \cdot N_{perp}}{N_{par}}$	N_{total} (10^{14}/cm²)	Taux de greffage
14,89	**14,90**	**0,48**	**2,74**	**0,35**	**3,58**	**46 %**

Tableau 1. *Calcul du nombre de liaisons et du taux de greffage dans le cas d'une surface greffée au décanal.*

Dans le Tableau 1 la valeur du rapport $2 \cdot N_{perp} / N_{par}$ nous renseigne sur l'angle d'inclinaison moyen des chaînes par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. L'Annexe 1 montre en détail les calculs donnant les coefficients nécessaires pour déterminer N_{perp} et N_{par}. Pour l'exemple exposé ici, on retiendra qu'une valeur de 0,35 de ce rapport est compatible avec une configuration *all-trans* et une inclinaison de la chaîne par rapport à la normale d'une trentaine de degrés. Cela est cohérent avec une monocouche bien ordonnée et compacte.

Compte tenu de l'encombrement stérique des molécules organiques, on peut considérer qu'en moyenne un site Si-H sur deux accueillera une telle molécule. Nos mesures quantitatives montrent que le taux de greffage est d'environ 33% après le greffage des alcools et d'environ 50% après le greffage des aldéhydes (46 % pour le cas de greffage du décanal considéré ci-dessus). Cette dernière valeur de densité moléculaire est essentiellement la même que celle des monocouches alkyles greffées sur la surface du Si (111) [48]. Le Tableau 2

réunit des données concernant quelques taux de greffage obtenus en fonction de la longueur de la chaîne greffée. Le calcul du taux de greffage a été effectué systématiquement pour chaque greffage. Nous avons choisi de présenter ici les résultats représentatifs pour chaque longueur de chaîne considérée.

Longueur de chaîne	**6**	**7**	**10**	**12**	**16**	**18**	**22**
Alcool	**33,7 %**	**29,8 %**	**32,9 %**	**34,5 %**	**35,7 %**	**32,1 %**	**35,3 %**
Aldéhyde	**51,3 %**	**47,8 %**	**45,7 %**	**50,2 %**	**-**	**-**	**-**

Tableau 2. *Taux de greffage (en %) en fonction de la longueur de la chaîne greffée.*

La position exacte des pics correspondant à la vibration antisymétrique des CH_2 est une indication sur l'ordre local de la monocouche greffée [23, 74]. Pour les monocouches provenant de l'alcool ce pic se trouve dans la région 2922 – 2924 cm^{-1}, ce qui se rapproche de sa position dans un liquide isotrope (état désordonné). Au contraire, pour les monocouches provenant de l'aldéhyde ce pic se trouve dans la région 2917 – 2920 cm^{-1}, ce qui se rapproche de sa position dans un cristal bien ordonné. Donc, les monocouches provenant de l'alcool sont moins ordonnées que les monocouches provenant de l'aldéhyde, ce qui est cohérent avec les images AFM et la plus forte densité des couches aldéhyde mentionnée ci-dessus.

4.2 Etudes de stabilité thermique

4.2.1 Généralités. La Figure 28 montre l'évolution des spectres IR après les différentes étapes du traitement thermique. L'amplitude des pics négatifs permet d'évaluer combien d'espèces disparaissent de la surface lors du traitement. Les pics positifs indiquent les espèces qui apparaissent à la surface lors du traitement. Ces spectres montrent que les chaînes alcoxyles disparaissent progressivement de la surface du silicium quand on monte la température entre 200 et 400 °C. Nous pouvons clairement observer sur les spectres une croissance monotone des pics négatifs des liaisons CH_x. On est donc en présence d'un phénomène de désorption irréversible des chaînes organiques. L'évaluation de l'amplitude du signal montre que la quantité des CH_x désorbés à 400°C est pratiquement identique à celle qui est présente sur la surface fraîchement greffée. Donc, ceci indique qu'après le chauffage à

400°C toutes les molécules organiques ont quitté la surface. Ceci a été vérifié par des études de l'échantillon hors de la cellule thermique. Les spectres enregistrés après le nettoyage de l'échantillon dans deux bains successifs de HF et de mélange sulfochromique, comparés à ceux enregistrés après le chauffage à 400°C, ont confirmé que seules des traces de molécules organiques sont détectées à la surface de l'échantillon à l'issue du traitement thermique.

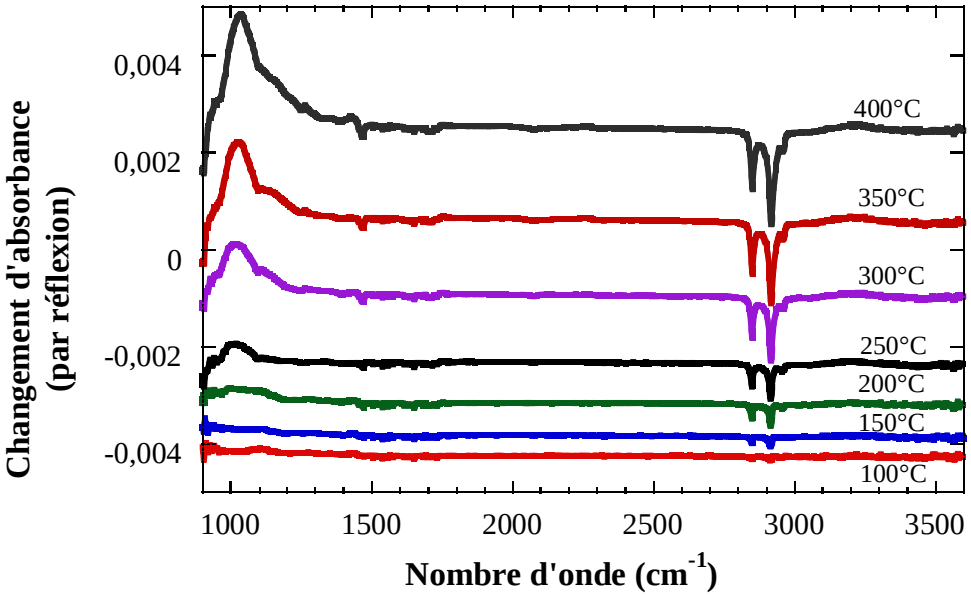


Figure 28. *Spectres FTIR en polarisation p d'un échantillon greffé au décanal. La référence est la surface greffée à 40°C.*

Nous pouvons aussi présenter les résultats sous une forme différentielle, où les spectres infrarouges sont tracés en prenant comme référence le spectre enregistré à la température précédente (Figure 29). Les spectres présentant les signaux les plus intenses révèlent les domaines de température où la désorption de la couche organique est la plus importante. Clairement, la perte des groupements CH_x a lieu principalement dans la région de température 150°C – 400°C.

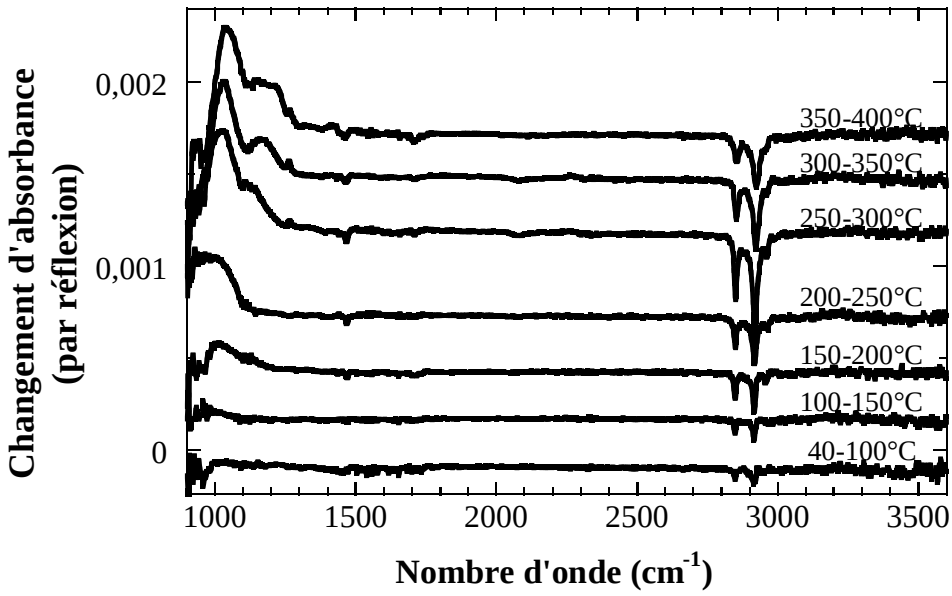


Figure 29. *Spectres différentiels en polarisation p d'une surface greffée au décanal.*

Un examen attentif des bandes ν CH_x sur la Figure 28 et la Figure 29 indique un changement de la forme des spectres en fonction de la température de chauffage. Ainsi, il semble que la concentration des groupements CH_3 décroît en fonction de la température de recuit un peu plus rapidement que celle des groupements CH_2. Cette dernière observation (qui sera confirmée par une analyse quantitative présentée plus loin) indique une dissociation progressive des chaînes par rupture de liaisons C–C avant leur disparition complète de la surface. Sur ce point, la dissociation des monocouches alcoxyles apparaît similaire à celle des monocouches sur le silicium oxydé [80], mais distincte de celle des chaînes alkyles. Les chaînes alkyles ont tendance à quitter la surface dans une région de température plus étroite (250 – 350°C) que les chaînes alcoxyles, par rupture de la liaison Si–C [77, 78]. A première vue il est surprenant que les maillons méthylène des chaînes alcoxyles apparaissent instables au-dessus de 200°C, alors que les chaînes alkyles restent intactes. Une explication possible de ce fait peut résider dans un possible rôle de catalyseur des groupements Si–O–C dans la rupture des liaisons C–C, par analogie avec le cracking catalytique des hydrocarbures [81, 82]. Une analyse détaillée du rapport CH_2 / CH_3 (effectuée ci-dessous) nous aidera à comprendre le mécanisme de désorption des chaînes alcoxyles. Des dépouillements des spectres infrarouges en version « intégrale » et « différentielle » appuyés par une simulation numérique confirmeront l'idée de la rupture des liaisons C–C comme étape préliminaire au départ complet des chaînes de la surface.

Afin d'analyser quantitativement l'évolution thermique de la couche organique, nous traçons la proportion des molécules perdues en fonction de la température (Figure 30). Nous pouvons voir clairement que la désorption des chaînes alcoxyles est un phénomène progressif, qui s'étale dans la région 200°C – 400°C. Des expériences similaires pour une surface greffée au décène montrent que la désorption des monocouches alkyles survient dans une région de température plus étroite : 250 – 350°C [77, 78]. Dans ce contexte, on peut aussi noter que la perte de liaisons Si–O–C n'intervient qu'au-dessus de 250°C (Figure 29), et surtout de 300°C.

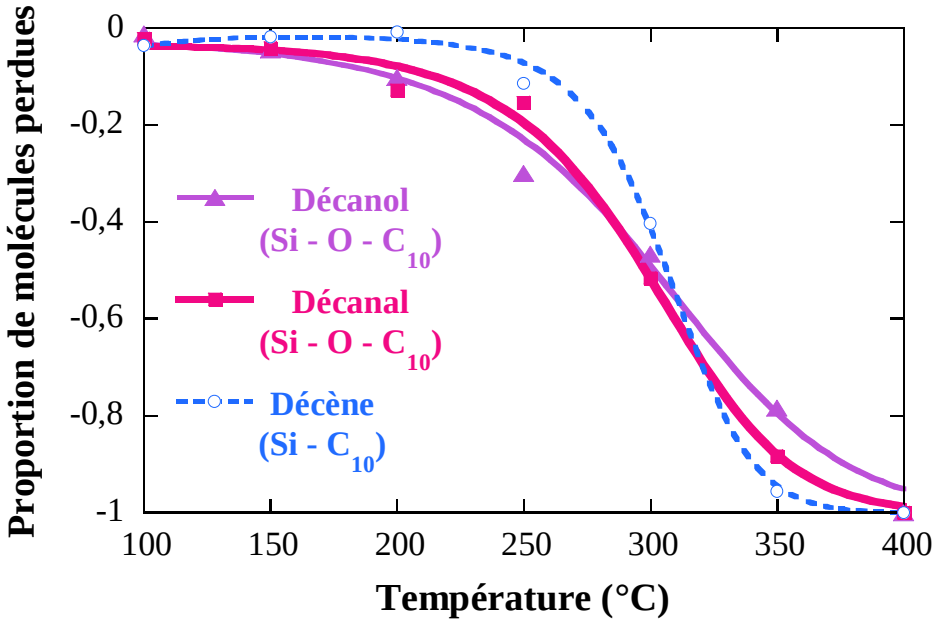


Figure 30. *Proportion de molécules perdues en fonction de la température pour des échantillons greffés au décanol, décanal et décène. Ces valeurs proviennent de la surface intégrée de la bande νCH_x, normalisée à celle obtenue après chauffage à 400°C.*

L'évolution en température de la surface greffée a des effets sur l'ordre de la monocouche restante. Le départ progressif des molécules organiques précédé par des ruptures (parfois multiples) des liaisons C–C et des liaisons Si-O-C diminue l'ordre de la monocouche. La décroissance de la compacité représentée sur la Figure 30 s'accompagne donc d'une augmentation du désordre moléculaire. Afin de mettre en évidence cet effet, nous avons observé l'évolution de la position des pics symétrique et antisymétrique des groupements CH_2. Le Tableau 3 rassemble les données correspondantes dans le cas d'une surface greffée avec un alcool (décanol) et d'une surface greffée avec un aldéhyde (décanal). Le déplacement de ces pics vers des nombres d'onde plus importants quand la température augmente est cohérent avec le passage d'un état ordonné (cristal) à un état désordonné (liquide).

	Alcool		Aldéhyde	
Température (°C)	**Pic antisymétrique CH_2 (cm^{-1})**	**Pic symétrique CH_2 (cm^{-1})**	**Pic antisymétrique CH_2 (cm^{-1})**	**Pic symétrique CH_2 (cm^{-1})**
200	**2922,09**	**2849,51**	**2916,31**	**2847,56**
250	**2923,38**	**2850,16**	**2918,85**	**2848,21**
300	**2923,42**	**2850,16**	**2918,20**	**2849,51**
350	**2922,87**	**2850,80**	**2918,85**	**2850,16**
400	**2924,03**	**2852,10**	**2919,49**	**2852,10**

Tableau 3. *Evolution de la position des pics symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 avec la température.*

4.2.2 Evolution du rapport CH_2/CH_3. L'observation des séries de spectres infrarouges en version « intégrale » et « différentielle » (Figures 28 et 29 ci-dessus) nous montre que la région des groupements CH_x subit des déformations au cours du traitement thermique. Ces changements de forme ne sont pas dus uniquement aux déplacements des pics caractéristiques des groupements CH_2 vers des nombres d'onde plus grands (désordre croissant de la monocouche), mais aussi à des modifications des proportions des groupements CH_2 et CH_3 restant à la surface de l'échantillon après chaque cycle thermique. A la différence des chaînes alkyles, les spectres successifs ne peuvent plus être considérés comme de simples homothéties des spectres précédents. Le mécanisme de désorption de chaînes alcoxyles apparaît comme un phénomène complexe, car la rupture des liaisons silicium – chaîne organique est en compétition avec la rupture des liaisons C–C. Le rapport CH_2/CH_3 (quantité des groupements CH_2 divisée par la quantité des groupements CH_3) nous renseigne sur les phénomènes de rupture de liaisons dans la monocouche alcoxyle. En effet, la variation de ce rapport au cours du traitement thermique peut donner des idées quantitatives sur le degré de fragmentation des chaînes au cours du traitement. La Figure 31 montre quatre spectres infrarouges dans la région des groupements CH_x. Pour faciliter la lecture, les tracés ont été normalisés afin de présenter la même hauteur du pic à 2920 cm^{-1}. On observe que les pics correspondants à 2850 cm^{-1} et à 2960 cm^{-1} sur les différents spectres n'ont pas la même hauteur, ce qui prouve que le rapport CH_2/CH_3 ne reste pas constant. On remarque que la position des pics à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} évolue vers des valeurs plus hautes du nombre d'onde, ce qui démontre une augmentation du désordre de la couche greffée avec la température.

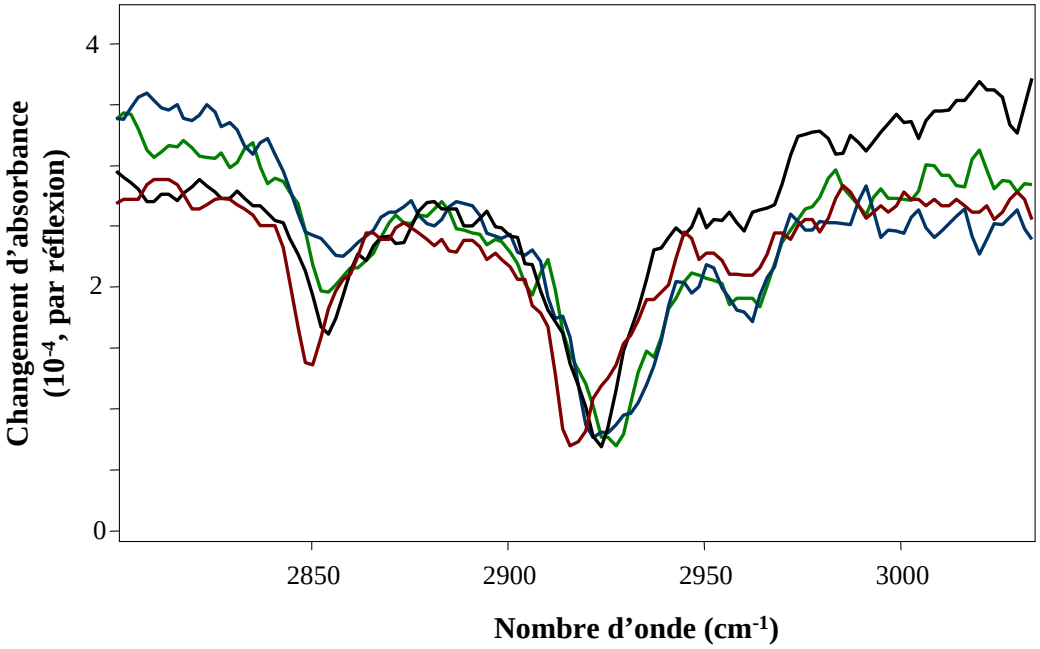


Figure 31. *Région CH_x des spectres en polarisation p d'une surface greffée au décanal, tracés en différentiel : 200 – 250°C (courbe rouge), 250 – 300°C (courbe noire), 300 – 350°C (courbe bleue) et 350 – 400°C (courbe verte).*

Dans la suite de ce chapitre, nous calculons à partir des spectres différentiels la quantité des groupements CH_2 et CH_3 restant sur la surface après chaque cycle de température. En ce faisant, nous admettons l'existence d'un effet cumulatif tout le long du traitement thermique : la quantité restée sur la surface après chaque étape est égale à la quantité avant l'étape moins celle mesurée à partir du spectre différentiel correspondant; il n'y a pas de réorganisation des chaînes organiques. Nous admettons aussi qu'à 400°C il ne reste pratiquement plus de chaînes organiques accrochées à la surface de l'échantillon (Figure 32).

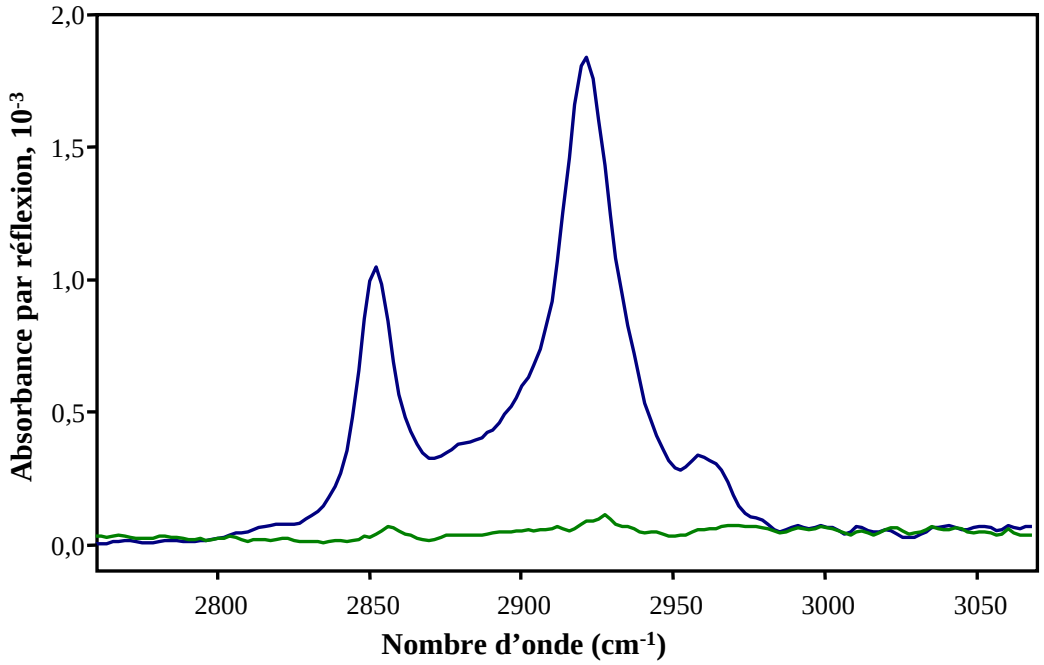


Figure 32. *Région CHx du spectre infrarouge (hors cellule thermique) d'une surface greffée au décanal avant traitement thermique (courbe bleue) et après traitement thermique (courbe verte). Polarisation P. Dans les deux cas, la référence est la surface oxydée.*

La quantité de groupements CH_2 est obtenue en sommant les aires des pics se trouvant à proximité de 2850 cm^{-1}, 2900 cm^{-1} et 2920 cm^{-1}, alors que la quantité des groupements CH_3 est égale à la somme des aires des pics se trouvant à proximité de 2870 cm^{-1} et 2960 cm^{-1}. Nous rappelons que la position, la hauteur et l'aire intégrale de ces pics sont obtenues grâce à un ajustement de la région des CH_x (2760 – 3070 cm^{-1}) à l'aide de 5 fonctions de Voigt.

La Figure 33 présente l'évolution des quantités des groupements CH_2 (a) et des groupements CH_3 (b) en fonction de la température, et ceci pour toutes les longueurs de chaînes greffées, de 6 à 18 atomes de carbone. Nous remarquons ici que dans le cas de chaînes longues la quantité de groupements CH_3 devient faible devant celle de groupements CH_2, ce qui en rend l'exploitation difficile. La trop grande dispersion des résultats obtenus pour la longueur de 22 atomes de carbone nous a conduit à éliminer cette longueur des figures qui seront présentées dans la suite de ce chapitre. On observe aussi sur la figure 33 (a) que la quantité de CH_2 est trop faible pour une longueur de 16 atomes de carbone et probablement trop grande pour 18 atomes de carbone. Les résultats montrés ici et dans la suite du chapitre sont des moyennes obtenues à partir de séries de spectres représentatifs du traitement thermique.

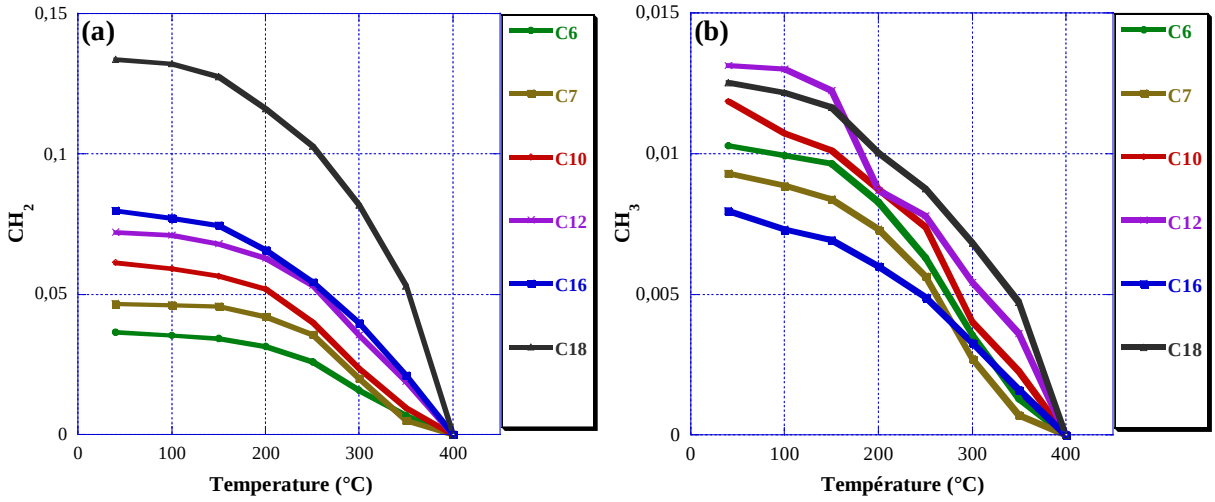


Figure 33. *Evolution des quantités de groupements CH_2 (a) et CH_3 (b) en fonction de la température, pour des longueurs de chaîne de 6 à 18 atomes de carbone.*

On notera sur ces deux représentations que les groupements méthyles partent de la surface plus rapidement, car les courbes respectives présentent un caractère décroissant plus prononcé même à des températures faibles. Au contraire, sur les courbes représentant la décroissance de la quantité des groupements méthylène on peut observer deux comportements différents : une région où cette quantité est pratiquement constante (température inférieure à 200°C), suivie d'une région de décroissance plus rapide au-delà de 200°C. La variation du rapport CH_2 / CH_3 en fonction de la température est représentée sur la Figure 34.

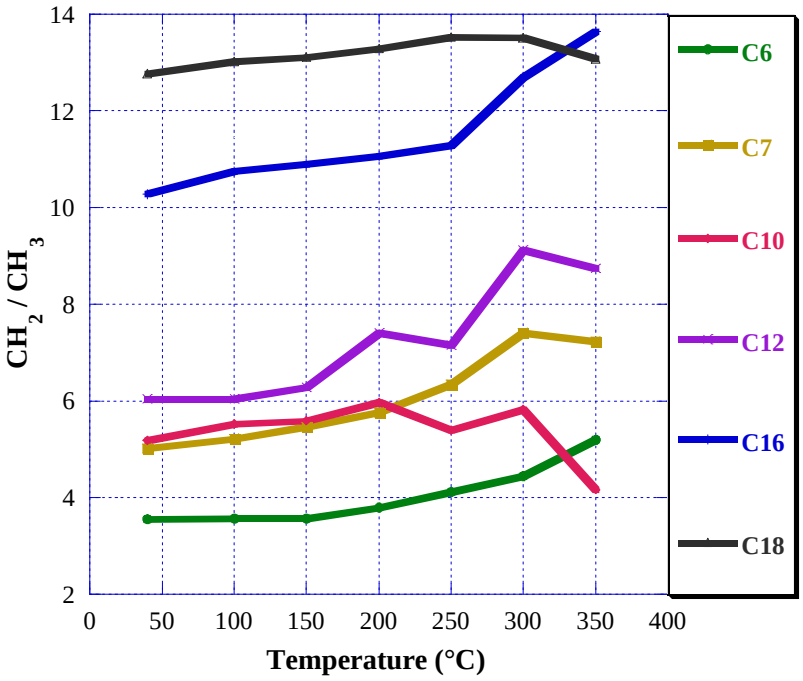


Figure 34. *Evolution du rapport CH_2/CH_3 en fonction de la température, pour la longueur de la chaîne organique variant de 6 à 18 atomes de carbone.*

L'observation du caractère progressif de la décomposition des couches greffées, ainsi que la légère variation du rapport CH_2/CH_3 au cours de cette décomposition, suggèrent que la décomposition s'effectue par fragmentation des chaînes, et non par désorption des chaînes en bloc, comme c'est le cas pour les couches alkyles greffées directement sur silicium par liaison Si-C. Le mécanisme élémentaire de rupture d'une chaîne saturée peut s'écrire

$$R–CH_2–CH_2–R' \rightarrow R–CH=CH_2 + H–R'$$

On voit qu'on forme un alcane et un alcène. L'examen des enthalpies de formation de différents alcanes et alcènes suggère que le coût en enthalpie de la rupture d'une chaîne dépend peu de la position du maillon lorsque la rupture s'effectue loin des extrémités ($\Delta H \approx 80$ kJ/mol), mais peut en dépendre appréciablement lorsque l'un des fragments est très court. Ainsi, la décomposition d'un alcane C_n en alcène $C_{n-1} + CH_4$ apparaît énergétiquement moins coûteuse ($\Delta H \approx 70$ kJ/mol). Au contraire, sa décomposition en alcane $C_{n-2} + C_2H_4$ est plus coûteuse ($\Delta H \approx 90$ kJ/mol) (Tableau 4).

Chaîne greffée	**Rupture chaîne saturée ; Départ de CH_4**	**Rupture chaîne saturée ; Départ de C_2H_4**	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_2H_4**	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_3H_4**	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_4H_6**	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_2H_2**
C_6	**70.95**	**93.32**	**93.93**	**129.94**	**68.21**	**142.44**
C_7	**70.86**	**93.47**	**93.37**	**128.05**	**68.40**	**142.20**
C_{10}	**71.05**	**93.77**	**94.14**	**128.90**	**67.75**	**142.90**
C_{12}	**69.75**	**92.27**	**93.17**	**128.40**	**67.25**	**142.30**
C_{16}	**72.75**	**95.17**	**93.67**	**128.40**	**68.65**	**142.40**
C_{18}	**69.75**	**95.27**	**95.57**	**128.20**	**69.15**	**142.80**
C_{22}	**67.75**	**92.87**	**94.27**	**131.50**	**70.25**	**145.40**

Tableau 4. *Enthalpies de réaction (en kJ/mol)*[†]*pour différents scénarios de rupture de chaînes alcoxyles de différentes longueurs.*

Ces observations suggèrent que les probabilités de rupture, à une température donnée, sont différentes, et qu'on peut essayer de confronter les résultats expérimentaux (perte des CH

[†] Les enthalpies de réaction ont été calculées à partir des enthalpies de formation des molécules organiques trouvées sur le site web : http://www.nist.gov/srd/(28/04/2008)

et rapport CH_2/CH_3) à une simulation numérique, tenant compte de ces différentes probabilités de décomposition. Toutefois, les choses se compliquent du fait que les chaînes ne sont pas symétriques, étant ancrées au silicium via un pont oxygène à une extrémité. D'autre part, si la première étape conduit à désorber un alcane, le fragment restant ancré à la surface est insaturé, et on doit également se préoccuper de sa décomposition, dont les règles seront différentes de celles pour une chaîne alkyle.

Nous avons donc été amenés à distinguer 4 types de processus élémentaires:

1) $\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{Si-O-C}_m\text{H}_{2m+1} + \text{C}_{n-m}\text{H}_{2n-2m}$ (chaîne saturée, désorption d'un alcène)

2) $\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{Si-O-C}_m\text{H}_{2m-1} + \text{C}_{n-m}\text{H}_{2n-2m+2}$ (chaîne saturée, désorption d'un alcane)

3) $\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n-1} \rightarrow \text{Si-O-C}_m\text{H}_{2m-1} + \text{C}_{n-m}\text{H}_{2n-2m}$ (chaîne insaturée, désorption d'un alcène)

4) $\text{Si-O-C}_n\text{H}_{2n-1} \rightarrow \text{Si-O-C}_m\text{H}_{2m+1} + \text{C}_{n-m}\text{H}_{2n-2m-2}$ (chaîne insaturée, désorption d'un diène ou d'acétylène)

Les probabilités associées à chacun de ces événements peuvent être représentées par quatre matrices triangulaires $p_i(n,m)$ (avec i=1 à 4 et $m<n$). Les éléments de matrice sont nuls pour $m>n$-1 (cas 2) et pour $m>n$-2 (cas 1, 3 et 4). Les éléments de matrice proches de la diagonale, correspondant à la désorption de fragments courts, sont supposés avoir des valeurs spécifiques, mais nous considérons l'ensemble des autres éléments comme identiques et les valeurs de p_i correspondantes sont prises comme référence (égales à 1). Ceci suppose en particulier que les maillons proches du silicium n'ont pas de propriétés particulières, ce qui paraît raisonnable compte tenu de l'observation que la désorption ne s'effectue pas par la rupture à ce niveau.

En pratique, nous avons considéré 7 cas spécifiques correspondant à la désorption de fragments « courts ». Les processus élémentaires correspondant aux probabilités associées X_1, X_2, … X_7 sont représentés sur le Tableau 5. Le choix de ces valeurs doit se faire en fonction du coût en enthalpie de chacun de ces processus, à partir des données du Tableau 4. Nous avons introduit des valeurs de X_i égales à 10 pour des processus favorables, des valeurs de 1 ou 0,1 pour des processus de probabilité moyenne, et des valeurs inférieures ou égales à 0,01 pour des processus énergétiquement défavorables.

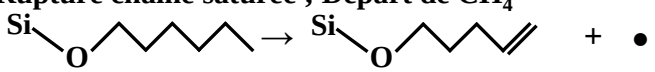
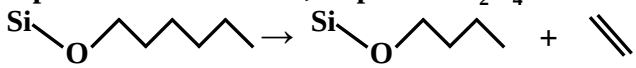
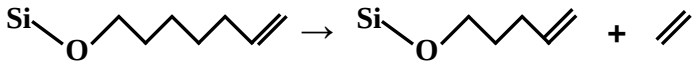
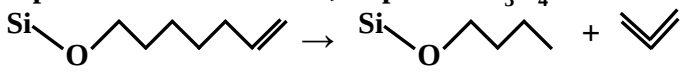
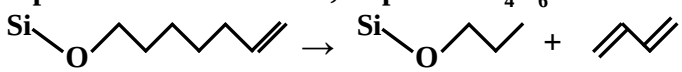
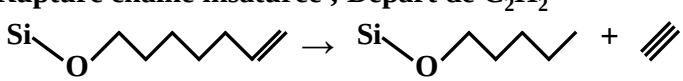
Paramètre	Processus élémentaire	Valeur typique
X_1	**Rupture chaîne saturée ; Départ de CH_4** 	**10**
X_2	**Rupture chaîne saturée ; Départ de C_2H_4** 	**1 ou 0,1 ou 0,01**
X_3	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_2H_4** 	**1 ou 0,1 ou 0,01**
X_4	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_3H_4** 	**0,0001**
X_5	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_4H_6** 	**1 ou 0,1 ou 0,01**
X_6	**Rupture chaîne insaturée ; Départ de C_2H_2** 	**0,0001**
X_7	**Coupure avec couplage de deux voisins**	**0,000001**

Tableau 5. *Paramètres X_i*

La simulation a été conduite en se donnant un échantillon de N=1000 chaînes de longueur initiale n_0. Le code du programme est présent dans l'Annexe 2. A partir des matrices $p_i(n,m)$, la totalité des événements possibles a été considérée (rupture de chaque chaîne en chaque maillon et selon les quatre modes possibles). A chaque stade de la décomposition, on détermine la prochaine étape par tirage au sort. Afin de déterminer le prochain événement, on répertorie les événements possibles dans un ordre bien défini (repérage par un indice k), et on calcule la somme des probabilités associées $S=\Sigma_k p_i(n,m)$ (cette somme comporte de l'ordre de $4Nn_0$ termes). On tire un nombre aléatoire x à distribution de probabilité plate entre 0 et S, et on détermine l'événement k_c = min(k) tel que $\Sigma_{k\leq kc} p_i(n,m)>x$. Ce tirage au sort respecte les probabilités des différents événements, en ce sens que chacun d'eux est représenté dans la somme Σ par un poids proportionnel à sa probabilité (Figure 35). On déduit la nouvelle configuration de la couche, on augmente le temps d'un incrément $1/S$, et on recommence la procédure, jusqu'à disparition totale des Nn_0 maillons. A chaque stade, on décompte le nombre de CH_3 et de CH_2 de type alkyle, ainsi que les groupements vinyle ($-CH=CH_2$) terminaux. On obtient in fine la quantité des différentes espèces en fonction du temps.

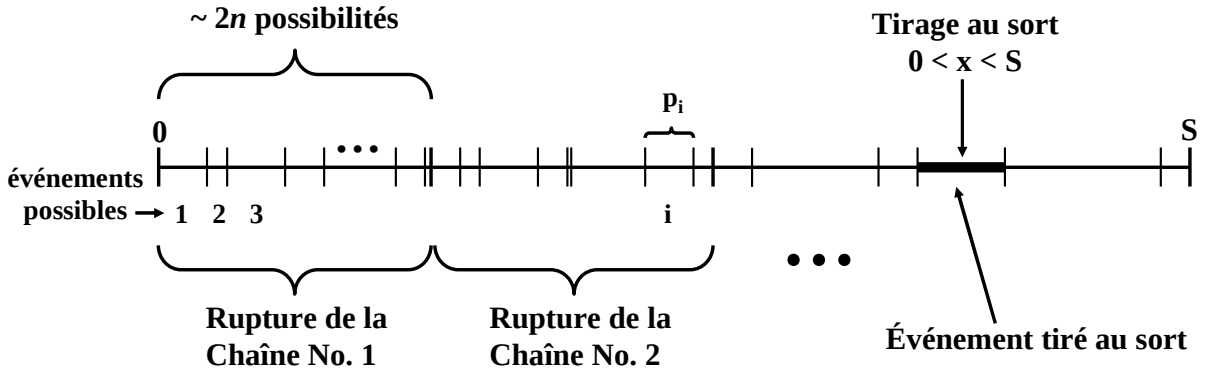


Figure 35. *Tirage au sort de la variable aléatoire x à distribution de probabilité plate entre 0 et S*

Nous présentons sur la Figure 36 les résultats de l'exécution du programme pour une longueur de chaîne de 18 atomes de carbone, en introduisant l'ensemble de paramètres X_i suivant : X_1 = 10 ; X_2 = 0,01 ; X_3 = 0,01 ; X_4 = 0,0001 ; X_5 = 1 ; X_6 = 0,0001 et X_7 = 0,000001. Les courbes présentes sur la figure 36 permettent de suivre l'évolution temporelle des quantités des groupements CH_2 saturés, CH_3, CH vinyliques, ainsi que du rapport CH_{2sat}/CH_3. Notons que les quantités de groupements CH_2 saturés et CH_3 diminuent assez rapidement, alors qu'en même temps la quantité des groupements CH vinyliques augmente et reste essentiellement constante pendant un intervalle temporel long. En effet, l'élimination des derniers groupements CH vinyliques de la chaîne alcoxyle s'effectue par l'élimination de molécules C_2H_2, selon la réaction :

$$\equiv Si–O–CH=CH_2 \rightarrow \equiv Si–OH + CH\equiv CH\uparrow$$

Ce processus élémentaire est caractérisé par une valeur très élevée de l'enthalpie de réaction, donc par une probabilité très petite. On comprend alors l'écoulement d'un temps considérable nécessaire à la désorption de ces groupements CH vinyliques. Remarquons aussi que vers la fin de la réaction de désorption de la couche organique les quantités de groupements CH_2 et CH vinyliques convergent vers 0, alors que la quantité de groupements CH_3 semble augmenter légèrement. Ceci s'explique par le fait que les processus consécutifs de rupture des liaisons C–C vont *in fine* générer un grand nombre de liaisons $Si–O–CH_3$. Le départ de ces derniers maillons méthyles nécessite un couplage de deux chaînes voisines selon la réaction :

$$\equiv Si–O–CH_3 + \equiv Si–O–CH_3 \rightarrow \equiv Si–O–Si\equiv + CH_3–O–CH_3$$

Pour des raisons cinétiques, la probabilité de ce processus élémentaire (exprimée par le paramètre X_7) est vraisemblablement très faible (cf. le Tableau 5).

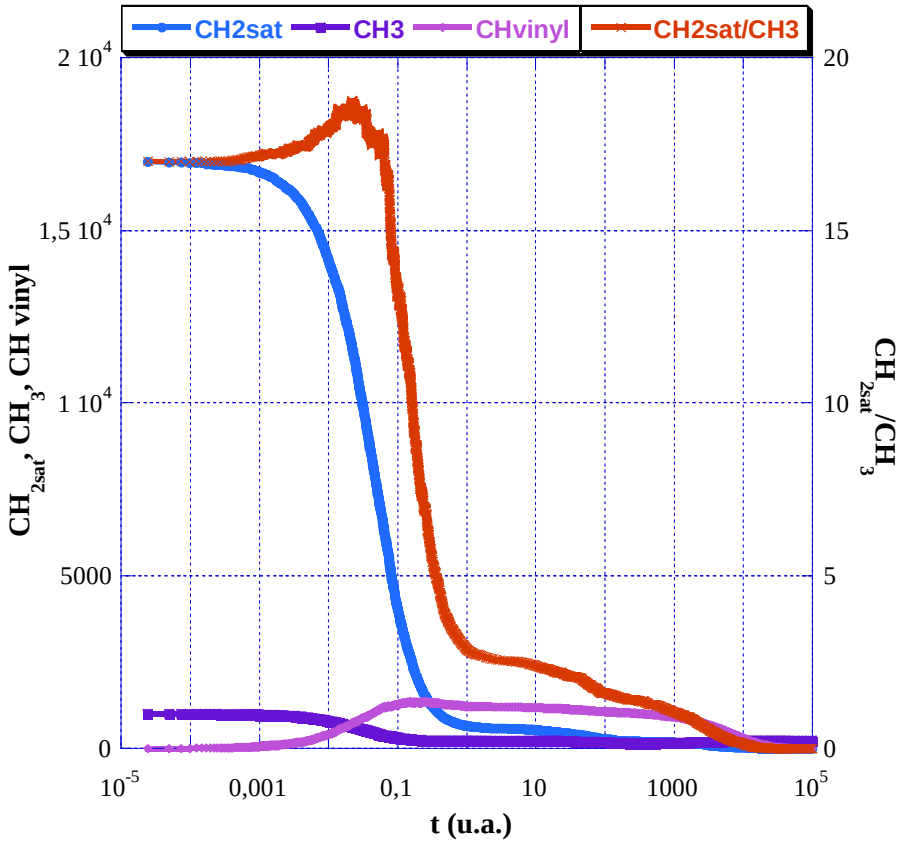


Figure 36. *Simulation numérique de l'évolution temporelle des quantités des groupements CH_2 saturés, CH_3, CH vinyliques et du rapport CH_{2sat}/CH_3*

Nous observons sur la Figure 36 que durant la première étape de la désorption le rapport CH_2/CH_3 augmente. Ceci s'explique principalement par le fait que le processus de fragmentation de la chaîne alcoxyle est gouverné par l'élimination plus favorable des groupements CH_3 terminaux avec formation de méthane (paramètre X_1>>1). Par la suite, le raccourcissement des chaînes entraîne la diminution rapide du rapport CH_2/CH_3. Les processus élémentaires de couplage de chaînes voisines ou de départ de chaînes courtes insaturées étant peu probables, la désorption se termine par une décroissance moins accentuée du rapport CH_2/CH_3. Tenant compte de ces trois étapes de la désorption, nous avons représenté un des chemins possibles de la fragmentation d'une chaîne alcoxyle contenant 16 atomes de carbone (Figure 37).

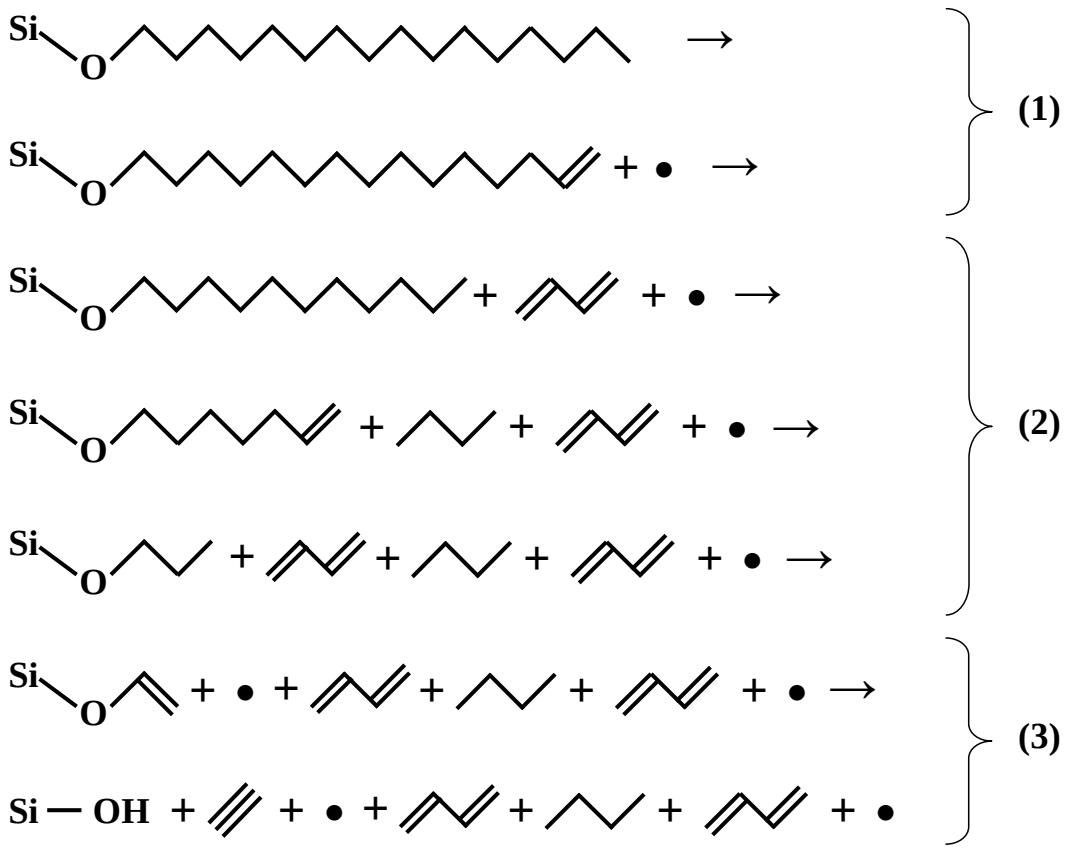


Figure 37. *Chemin possible de fragmentation d'une chaîne alcoxyle de 16 atomes de carbone. Trois grandes étapes sont décelables : départ des groupements CH_3 terminaux (1), désorption de chaînes plus longues (2), départ des groupements CH vinyliques et formation de Si-OH (3).*

La simulation numérique présente l'avantage de sa simplicité de mise en œuvre, et l'inconvénient de supposer des probabilités figées. Elle simule donc une décomposition à température fixée. On peut supposer que lorsque la température augmente, l'éventail des probabilités des différents événements tend à se resserrer, ce qui n'est pas pris en compte par ce modèle. Dans le cadre de notre travail expérimental, l'utilisation de paliers de chauffage de 15 minutes, suivis par des refroidissements à une température de 40°C, nous empêche de suivre l'évolution de l'état de la surface en fonction du temps. En effet, les temps de refroidissement sont différents d'un palier à l'autre (la température décroît plus rapidement de 100°C à 40°C que de 400°C à 40°C), ce qui rend l'exploitation de la dimension temporelle de notre manipulation très fastidieuse. Nous n'avons pas jugé utile d'approfondir davantage ce travail, car le grand nombre de paramètres que l'on peut introduire, comparé au petit nombre d'informations expérimentales, ne permet pas d'espérer en extraire autre chose que des tendances générales, et il nous a paru déraisonnable de le raffiner.

Dans ces conditions, nous avons choisi d'étudier l'évolution du rapport CH_2/CH_3 en fonction de la quantité de groupements CH_2 saturés. Bien que dépourvues d'un véritable sens physique, les courbes représentant cette évolution sont caractéristiques des mécanismes de rupture entrant en jeu lors de la désorption des monocouches organiques. Elles s'obtiennent facilement à partir de données générées par le programme de simulation numérique ou des intensités des pics de groupements CH_2 (somme de trois pics) et CH_3 (somme de deux pics) calculées à partir de spectres expérimentaux.

Dans un premier temps, pour chaque longueur de chaîne nous avons cherché un ensemble de valeurs X_i avec lesquelles on peut reproduire par simulation au mieux les courbes de CH_2/CH_3 en fonction de CH_2 obtenues expérimentalement. Tout en restant conscients du fait qu'il n'existe aucune raison pour que les valeurs des X_i varient avec la longueur de la chaîne greffée, nous recherchons ainsi les valeurs les plus raisonnables des paramètres X_i. Le Tableau 6 rassemblant les ensembles de X_i ainsi trouvés nous montre que les meilleurs ajustements sont obtenus lorsque X_1, X_4, X_6 et X_7 sont maintenus constants et X_2, X_3 et X_5 décroissent avec l'augmentation du nombre de maillons de la chaîne organique initiale.

Paramètre	**X_1**	**X_2**	**X_3**	**X_4**	**X_5**	**X_6**	**X_7**
C_6	**10**	**1**	**1**	**0,0001**	**1**	**0,0001**	**0,000001**
C_7	**10**	**1**	**1**	**0,0001**	**1**	**0,0001**	**0,000001**
C_{10}	**10**	**0,1**	**0,1**	**0,0001**	**1**	**0,0001**	**0,000001**
C_{12}	**10**	**0,1**	**0,1**	**0,0001**	**0,1**	**0,0001**	**0,000001**
C_{16}	**10**	**0,1**	**0,1**	**0,0001**	**0,1**	**0,0001**	**0,000001**
C_{18}	**10**	**0,01**	**0,01**	**0,0001**	**0,01**	**0,0001**	**0,000001**
C_{22}	**10**	**0,01**	**0,01**	**0,001**	**0,01**	**0,001**	**0,000001**

Tableau 6. *Paramètres (lors de la simulation) pour un meilleur ajustement*

Bien que l'ancrage de la chaîne organique sur le silicium à un bout altère la symétrie de notre système, l'influence de la liaison Si–O–C sur les processus élémentaires de rupture est négligeable le long de la chaîne. Ainsi, le mécanisme de désorption doit être essentiellement le même pour toutes les longueurs de chaînes. On est donc à la recherche d'un ensemble de

valeurs de X_i qui conviendrait pour ajuster les courbes caractéristiques à toutes les longueurs de chaîne. Ainsi, on impose chacun des ensembles de variables X_i du tableau précédent à toutes les longueurs de chaîne. Parmi les courbes obtenues, on parvient à identifier deux « scénarios » qui reproduisent assez convenablement les courbes expérimentales (Tableau 7).

Scénario	**X_1**	**X_2**	**X_3**	**X_4**	**X_5**	**X_6**	**X_7**	**Chaîne**	**Référence (Fig. 38)**
1	**10**	**0,1**	**0,1**	**0,0001**	**1**	**0,0001**	**0,000001**	**C_6**	**101**
								C_{10}	**103**
								C_{18}	**106**
2	**10**	**0,01**	**0,01**	**0,0001**	**1**	**0,0001**	**0,000001**	**C_6**	**201**
								C_{10}	**203**
								C_{18}	**206**

Tableau 7. *Les paramètres caractéristiques des deux scénarios*

La Figure 38 montre, pour trois longueurs de chaîne différentes (6, 10 et 18 atomes de carbone) l'évolution du rapport CH_2/CH_3 en fonction de la quantité de groupements CH_2 saturés restant sur la surface. Les courbes vertes correspondent à la courbe obtenue à partir de données expérimentales. Les courbes bleues et rouges, obtenues à partir de la simulation numérique, caractérisent l'évolution de l'état de surface selon les deux scénarios 1 et 2 proposés ci-dessus. On considérera alors que le scénario correspondant à la courbe qui reproduit le plus fidèlement la forme du tracé expérimental (vert), sera le plus proche de la réalité physique du phénomène de désorption.

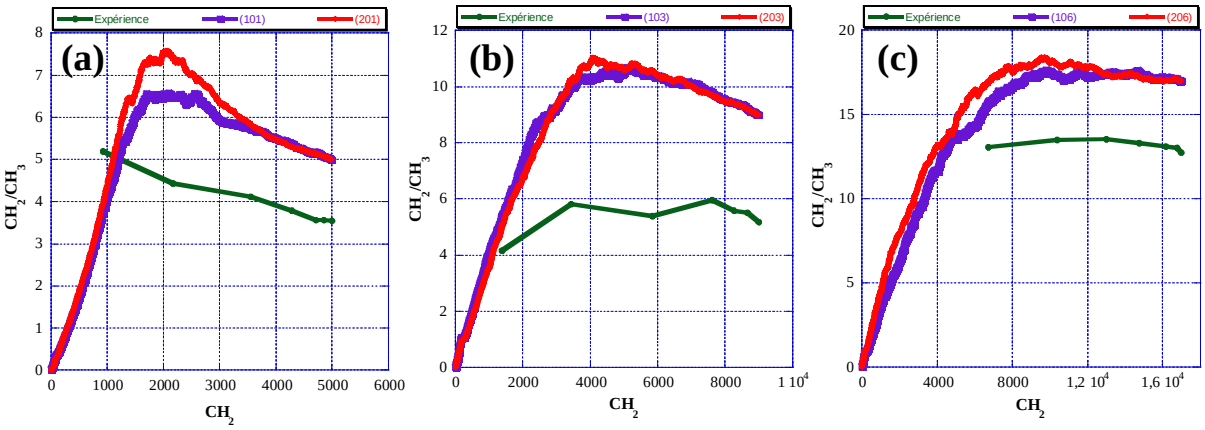


Figure 38. *Evolution du rapport CH_2/CH_3 en fonction de CH_2 pour des chaînes greffées de (a) 6, (b) 10 et (c) 18 atomes de carbone*

Nous observons sur la Figure 38 que les courbes rouge et bleue reproduisent raisonnablement l'évolution qualitative du rapport CH_2/CH_3 obtenue par l'expérience. Les paramètres X_2 et X_3 varient d'un facteur 10 entre les deux scénarios, mais cela n'entraîne pas une modification sensible de la forme des deux courbes simulées. Ceci reste cohérent avec une valeur élevée du paramètre X_1 (>>1).

On observe également que sur la Figure 38 le tracé du rapport CH_2/CH_3 à partir des données obtenues par l'expérience (courbe verte) ne se trouve pas au même niveau que le tracé de cette même quantité obtenu à partir de la simulation numérique. Ce fait s'explique par la différence des sections efficaces infrarouges des groupements CH_2 et CH_3, dont il n'est pas tenu compte lors du calcul des données de la courbe verte. Ce qu'on voit sur la Figure 38 est donc la courbe représentant le rapport CH_2/CH_3 à un facteur multiplicatif près, ce facteur étant égal au rapport des sections efficaces des groupements CH_2 et CH_3.

5. Conclusions

Nous avons réalisé par greffage thermique l'accrochage de monocouches alcoxyles à la surface du Si (111) par liaison Si–O–C, en espérant que ce nouveau type de pontage silicium – organique nous aiderait à surpasser les problèmes de faible stabilité thermique constatés pour les couches alkyles. Les monocouches organiques ont été caractérisées principalement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (détection des espèces présentes sur le Si et étude quantitative de ces groupements) et par AFM (topographie de la surface Si–H préalable au greffage, et de la surface greffée). L'analyse quantitative des spectres infrarouges, réalisée à l'aide d'une calibration mise en place antérieurement, nous a permis de calculer des taux de greffage caractéristiques d'environ 33% pour les monocouches provenant d'un alcool et de 50% pour celles provenant d'un aldéhyde. Les images AFM ont mis en évidence une surface greffée homogène, présentant une structure en terrasses et marches monoatomiques parallèles et rectilignes. Les surfaces greffées avec un alcool présentaient un nombre important de piqûres, par rapport aux surfaces greffées avec un aldéhyde.

Les études de stabilité thermique des couches alcoxyles, débouchant sur un examen approfondi du massif des CH des spectres infrarouges, nous ont indiqué l'existence d'un mécanisme de désorption favorisant une dissociation progressive des chaînes d'hydrocarbure. La liaison covalente Si–O–C s'avère plus résistante que la liaison Si–C qui relie la couche alkyle au substrat de silicium, mais, inversement, les chaînes méthylène apparaissent plus fragiles. Ces premières constatations nous ont conduit à évaluer de près l'évolution du rapport CH_2/CH_3 au cours de ce traitement. Nous avons réalisé un programme de simulation numérique permettant de suivre l'évolution des quantités des groupements organiques tels les CH_2, CH_3, CH vinyliques et du rapport CH_2/CH_3 lorsque des probabilités relatives sont attribuées à des processus élémentaires entrant en jeu pendant la désorption des molécules organiques. Les valeurs relatives de ces probabilités sont estimées en ordre de grandeur à partir des enthalpies de réaction des processus élémentaires. Les évolutions prédites sont ensuite comparées à des données expérimentales, et on procède de proche en proche afin de trouver le mécanisme de désorption le plus proche de la réalité physique observée.

La perte préférentielle des groupements CH_2 dès 200 °C suggère que les liaisons Si–O–C jouent un rôle catalytique dans la rupture des liaisons C–C. Néanmoins, le caractère progressif de la fragmentation des chaînes implique que des chaînes plus courtes sont

présentes en surface à des températures plus élevées. Ceci suggère que les chaînes alcoxyles plus courtes pourraient être plus stables. Dans la suite de notre travail, nous envisageons des expériences de greffage de chaînes courtes dans l'espoir d'améliorer la stabilité thermique des monocouches alcoxyles sur le silicium.

Chapitre IV. Chaînes courtes

Les études de stabilité thermique des monocouches alcoxyles sur Si (111) présentées au chapitre précédent nous ont permis de constater une dissociation progressive des chaînes organiques par rupture de liaisons C–C avant leur disparition complète de la surface. La dissociation des monocouches alcoxyles apparaît similaire à celle des monocouches sur le silicium oxydé [80], mais distincte de celle des chaînes alkyles. Les chaînes alkyles ont tendance à quitter la surface dans une région de température plus étroite (250 – 350°C) que les chaînes alkoxy, par rupture de la liaison Si–C [76, 77]. A première vue il est surprenant que les maillons méthylène des chaînes alkoxy apparaissent instables au-dessus de 200°C, alors que les chaînes alkyles restent intactes. Une explication possible de ce fait peut résider dans un possible rôle de catalyseur des groupements Si–O–C dans la rupture des liaisons C–C, par analogie avec le cracking catalytique des hydrocarbures [81, 82].

Pour les applications envisagées en microélectronique, on a besoin d'attacher sur le Si par une liaison covalente des couches organiques aussi fines que possible. Pour un dépôt ultérieur de matériau *high-k* par ALD ou dip-coating à température ambiante, une surface hydrophile est sans doute préférable. Afin d'obtenir des couches organiques denses, très minces, accrochées par une liaison Si–O–C et terminées par des groupements hydrophiles COOH, nous avons tenté le greffage thermique d'acides courts : acide glycolique CH_2OH–COOH et acide glyoxylique CHO–COOH.

Des essais antérieurs ont démontré que le greffage d'un aldéhyde protégé était possible par voie électrochimique sur du silicium poreux. L'hydrolyse d'une telle molécule serait possible par simple élimination d'un diol en milieu acide et la terminaison aldéhyde –COH serait intéressante à explorer en vue d'un futur dépôt d'oxyde *high-k*. Nous avons donc effectué un greffage électrochimique d'un aldéhyde protégé sur le Si (111).

Nous avons en même temps étudié d'autres molécules organiques courtes, notamment les esters glycolate de méthyle et glycolate d'éthyle. Ces molécules restent stables au cours du greffage et présentent de bons taux de greffage, mais les surfaces obtenues sont hydrophobes. Afin de réduire l'état d'oxydation de ces surfaces, nous avons mis au point une méthode de greffage assistée par une radiation dans le domaine des micro–ondes. Dans ce chapitre nous présentons pour chaque classe de molécules organiques les méthodes de greffage utilisées et les résultats les plus significatifs.

1. Les acides courts

Nous avons identifié deux molécules organiques courtes susceptibles d'être greffées sur le Si (111) par une liaison covalente Si–O–C et présentant une terminaison –COOH : l'acide glycolique HO–CH_2–COOH et l'acide glyoxylique monohydrate O=CH–COOH·H_2O. Dans ce dernier, la molécule d'eau se trouve liée à la terminaison hydrophile –COOH. Le greffage de l'acide glycolique devrait résulter en la formation d'une surface couverte de chaînes ≡Si–O–CH_2–COOH, et dans le cas de l'acide glyoxylique la molécule d'eau présente à proximité du groupement –COOH donne une chance supplémentaire d'obtenir une surface encore plus hydrophile, apte à l'accrochage de HfO_2. Toutefois, cette molécule d'eau pourrait également induire l'oxydation du silicium en parallèle avec le greffage. A température ambiante les deux composés organiques se trouvent à l'état solide, sous forme de poudre blanche. La température de fusion de l'acide glycolique est de 75°C et celle de l'acide glyoxylique est d'environ 50°C. Les deux composés sont fournis par Aldrich, avec un degré de pureté de 99% pour l'acide glycolique et de 98% pour l'acide glyoxylique monohydrate.

Nous avons réalisé une étude préalable par spectroscopie infrarouge en transmission afin de repérer la position précise du pic C=O dans les acides étudiés. Pour cela, une faible quantité d'acide a été broyée avec une poudre de KBr afin de former un mélange homogène d'une concentration en poids d'acide de 1% environ. Ce mélange a été ensuite pressé mécaniquement afin d'obtenir des pastilles rondes de ~14 mm de diamètre et de ~1-2 mm d'épaisseur. Les acides organiques étudiés sont hygroscopiques, ce qui explique la présence de gouttelettes d'eau sur la surface des pastilles à la sortie de la presse mécanique. Afin d'éliminer la contribution de l'eau atmosphérique absorbée par les acides, les pastilles sont séchées à température ambiante durant 3,5 heures sous un flux d'argon propre avant d'être transférées dans le spectromètre infrarouge. Dans l'enceinte du spectromètre, une purge à l'azote gazeux de 20 minutes environ est suivie par l'enregistrement d'un signal infrarouge (100 interférogrammes moyennés par acquisition) transmis à travers la pastille. L'enregistrement d'un signal de référence est effectué dans les mêmes conditions, en utilisant une pastille qui ne contient que la poudre de KBr pressée. Nous présentons sur la Figure 39 un spectre en transmission typique de l'acide glycolique. Sur ce spectre on remarque la position du pic caractéristique du groupement acide C=O, qui est localisé à environ 1731 cm^{-1}. Cette valeur est une moyenne de plusieurs essais avec des pastilles de KBr contenant de l'acide

glycolique ou glyoxylique, pour des concentrations d'acide légèrement différentes les unes des autres et des temps de séchage variant entre 1,5 heures et 3,5 heures.

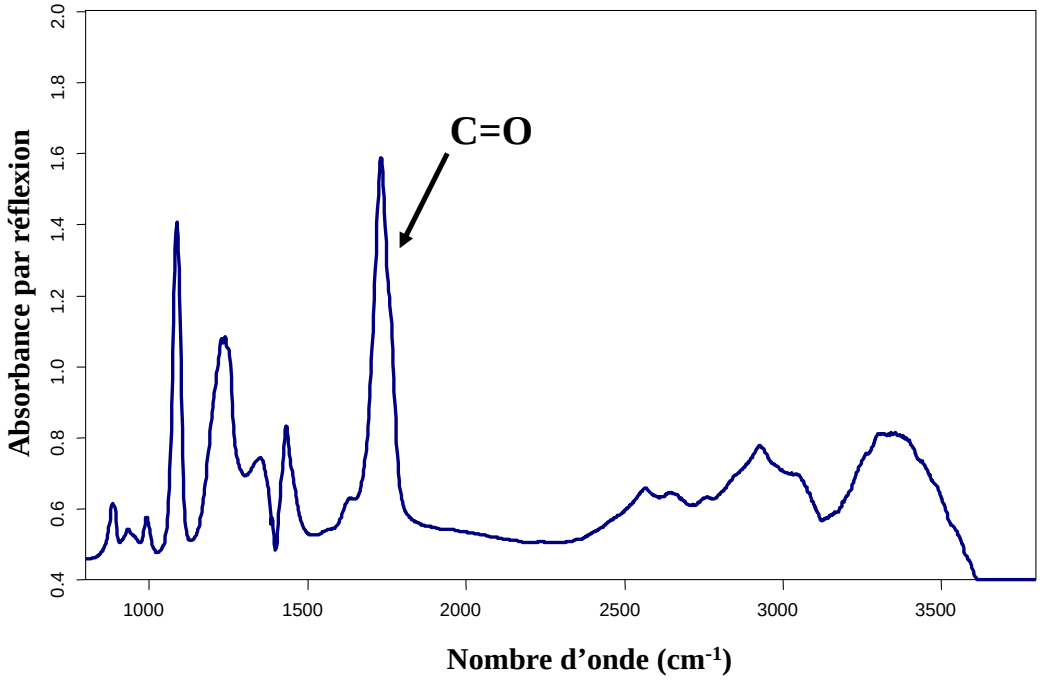


Figure 39. *Spectre infrarouge en transmission de l'acide glycolique.*

Dans un premier temps nous avons effectué un greffage thermique de l'acide glycolique et de l'acide glyoxylique. Pour cela nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui appliqué dans le greffage thermique des alcools ou aldéhydes (cf. Chapitre III). La surface de silicium hydrogénée est laissée au contact de l'acide à une température de 105°C pendant 16 heures environ. Préalablement, de l'argon propre est barboté à travers l'acide pour éliminer les traces d'eau et l'oxygène dissous. La seule différence importante par rapport au protocole expérimental décrit précédemment concerne le rinçage de l'échantillon après la réaction thermique. Afin d'obtenir des surfaces propres, nous effectuons le premier rinçage dans de l'acide acétique à chaud (20 minutes à 60°C).

Les caractérisations par AFM des surfaces greffées à l'acide glycolique et glyoxylique montrent des morphologies similaires (Figure 40). On observe aisément la structure en terrasses planes à l'échelle atomique, semblable à celle de la surface Si–H. On observe tout de même des piqûres et des traces d'oxydation dans les régions des bords de marches dans le cas de surfaces greffées avec l'acide glycolique. Ceci est probablement dû à l'impossibilité d'éliminer en pratique l'eau de l'acide entièrement. Rappelons ici que les deux acides se présentent à température ambiante sous forme de poudre blanche hygroscopique qui absorbe l'eau atmosphérique en quantité importante.

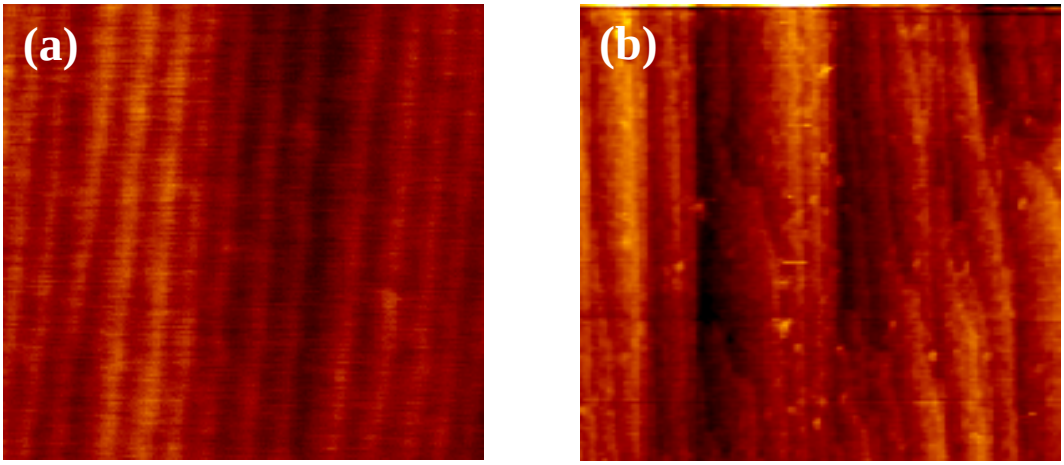


Figure 40. *(a)Image AFM, 1µm×1µm d'une surface greffée avec l'acide glyoxylique, (b)Image AFM, 1µm×1µm d'une surface greffée avec l'acide glycolique*

Les études par spectroscopie FTIR des surfaces greffées avec des acides courts ont révélé une position inhabituelle du pic caractéristique des groupements C=O. Ainsi, sur les spectres infrarouges de ces surfaces, ces pics se trouvent dans la région 1740 – 1750 cm^{-1}. La Figure 41 montre les spectres infrarouges en polarisations p et s d'une surface greffée avec l'acide glycolique.

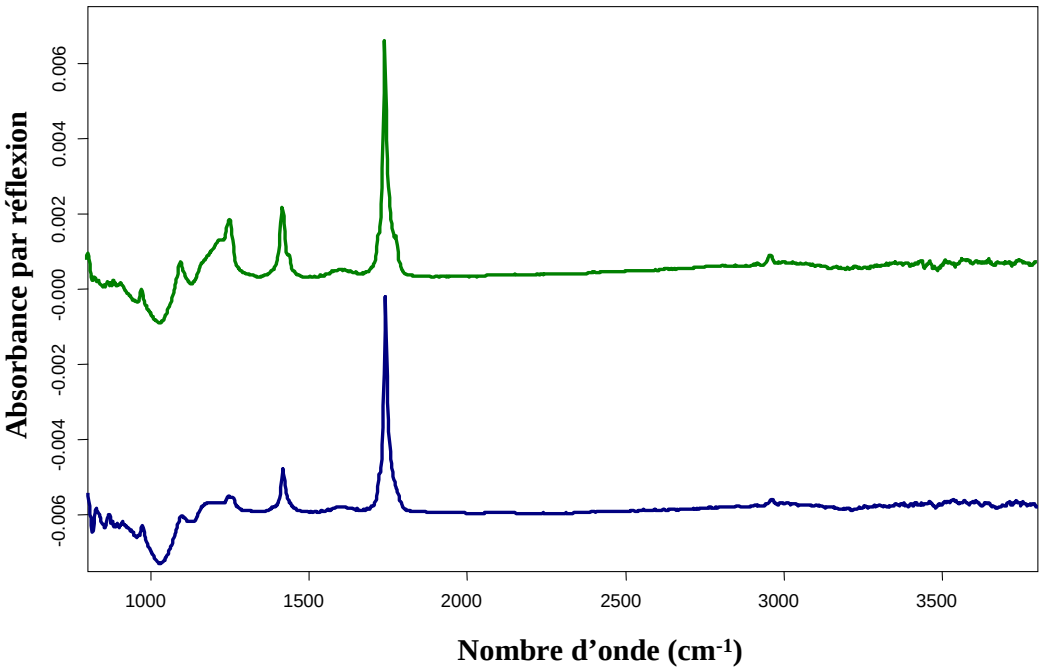


Figure 41. *Spectre infrarouge d'une surface greffée thermiquement avec l'acide glycolique : polarisation p (courbe verte) et polarisation s (courbe bleue). La référence est la surface oxydée.*

Les deux spectres ont comme référence la surface de l'échantillon oxydé. On remarque le pic caractéristique des C=O à 1743 cm^{-1}. Ce pic présente un épaulement en polarisation p, ce qui laisse présager la présence de liaisons C=O à proximité d'environnements différents les

uns des autres. On remarque aussi la présence d'un faible pic vers 2957 cm^{-1}, probablement celui des groupements CH_2. La présence d'un seul CH_2 dans la molécule greffée rend à la fois peu sensible et très incertaine la calibration (on sait par exemple que pour les chaînes alkyles contenant moins de 4 groupements CH_2, l'absorption du mode $\nu_s CH_2$ n'est plus proportionnelle au nombre de groupements CH_2). On évaluera alors le taux de greffage à partir des calibrations effectuées pour la surface intégrale du pic des C=O en polarisation p et s (Annexe 1). Il s'agit ici de calculer l'intégrale du pic dans la région 1660 – 1840 cm^{-1}. Si on note Abs_p la surface du pic C=O en polarisation p et Abs_s la surface du même pic en polarisation s, on peut calculer dans notre géométrie le nombre (par unité de surface) de liaisons C=O perpendiculaires N_{perp} et parallèles N_{par} à la surface :

$$N_{perp} = 6{,}58 \times 10^{15} \times (1{,}96 \times Abs_p - 1{,}78 \times Abs_s) \qquad \text{et} \qquad N_{par} = 6{,}77 \times 10^{15} \times Abs_s$$

La somme de ces deux quantités donne le nombre total de liaisons C=O par unité de surface N_{total}. Etant donnée la structure de nos molécules de départ, on supposera que chaque liaison C=O correspond à une molécule greffée, donc à un site Si–H occupé. Il suffirait donc par la suite de diviser N_{total} par le nombre de sites Si–H disponibles par cm^2 ($7{,}83 \times 10^{14}$) pour obtenir le taux de greffage. A partir des spectres de la figure 3 on obtient Abs_s = 0,1327 et Abs_p = 0,1577, valeurs avec lesquelles on devrait avoir un taux de greffage de 176%. Pour tenter d'expliquer l'origine de ce résultat aberrant (le taux maximal que l'on peut obtenir pour une monocouche alkyle ou acide est d'environ 50% en raison de l'encombrement stérique) il est raisonnable de considérer qu'en réalité il existe plusieurs liaisons C=O par molécule greffée. D'autre part, la position du pic caractéristique des groupements C=O correspond plutôt à des molécules de type esters [83]. En fait, sur différents essais de greffage thermique des acides courts on a obtenu des valeurs de taux de greffage extrêmement dispersées. Ces taux de greffage donnent une approximation plus ou moins précise du nombre de liaisons C=O présentes dans la couche greffée. La dispersion des valeurs obtenues suggère que les couches incorporent des molécules plus longues que les acides de départ. Ces arguments nous conduisent à supposer que les acides courts subissent une réaction de polymérisation pendant le traitement thermique. Dans ce cas, la température favoriserait une réaction d'estérification selon le modèle suivant (dans le cas de l'acide glycolique) :

$$HO–CH_2–COOH + HO–CH_2–COOH \rightarrow HO–CH_2–COO–CH_2–COOH + H_2O \quad (1)$$

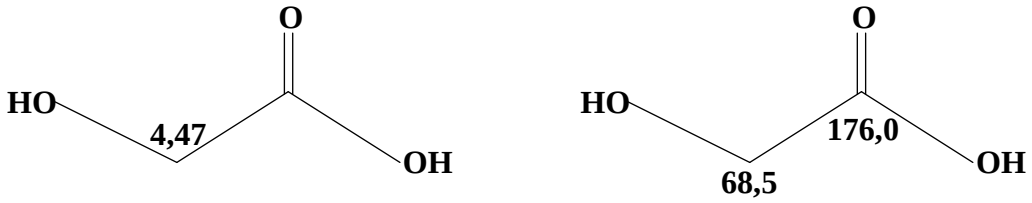
La molécule formée, contenant une liaison C=O de type acide et une liaison C=O de type ester, peut réagir à nouveau avec une molécule d'acide glycolique, pour gagner encore

une liaison C=O de type ester, etc. Ainsi, ces molécules contenant un nombre de liaisons C=O supérieur à 1 peuvent se greffer sur la surface de l'échantillon. Sans doute, un certain nombre de molécules courtes provenant directement des réactifs initiaux sont greffées sur la surface sans aucune modification préalable. Mais en même temps, un nombre non-négligeable de molécules de longueurs différentes sont accrochées. Dans notre protocole expérimental, on laisse suffisamment de temps pour que la réaction de greffage ait lieu, mais on n'est pas en mesure de prédire le degré d'avancement de la réaction de polymérisation. Dans ces conditions il est difficile d'estimer une longueur moyenne des chaînes greffées, et donc de déterminer correctement le taux de greffage correspondant.

Afin de nous convaincre de la polymérisation des acides courts pendant le chauffage, nous avons effectué quelques tests par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est une technique largement utilisée pour la détermination des structures de molécules organiques. Préalablement aux tests RMN, nous avons utilisé le logiciel ChemNMR afin de prédire l'emplacement des pics correspondant au proton ^{1}H et à l'isotope naturel du carbone ^{13}C dans le cas de la molécule d'acide glycolique et dans le cas de l'ester formé par la réaction (1). La Figure 42 résume les valeurs (en ppm) des déplacements chimiques des pics selon la structure de la molécule étudiée et selon la position des atomes dans la molécule.

a.) Molécule d'acide

Spectre du proton ^{1}H **Spectre du carbone ^{13}C :**



b.) Molécule d'ester

Spectre du proton ^{1}H :

Spectre du carbone ^{13}C :

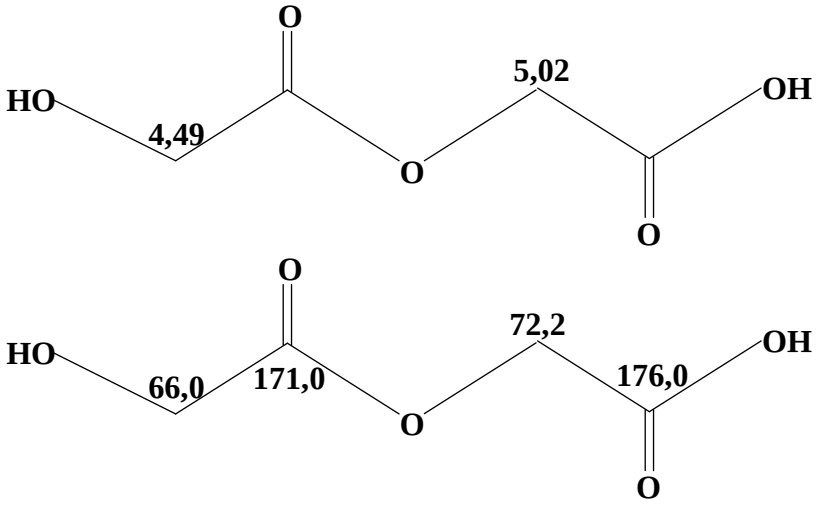


Figure 42. *Prédiction (selon le logiciel ChemNMR) des positions des pics du proton ^{1}H et du carbone ^{13}C pour la molécule d'acide glycolique (a) et dans la molécule d'ester (b)*

A partir des données de la figure 42 on observe que pour la molécule d'ester les pics du proton ^{1}H se retrouvent à des valeurs de déplacement chimique supérieures à celles données pour la molécule d'acide. En ce qui concerne les pics du carbone ^{13}C, leurs positions peuvent varier en fonction de la position des groupements CH_2 et C=O dans la molécule d'ester. Nous avons donc procédé à l'enregistrement des spectres RMN de l'acide glycolique dissous dans l'acétone deutérée à température ambiante. De nouveaux spectres RMN ont été enregistrés pour l'acide glycolique dissous dans le même solvant, mais ayant subi un traitement thermique identique à celui du protocole de greffage (chauffage à ~100°C pendant 20 heures). Deux des spectres représentatifs du proton ^{1}H sont présentés sur la Figure 43, où on remarque un « déplacement » des pics existant dans le spectre de l'acide sous l'effet du traitement thermique. On observe également l'apparition d'une série de pics supplémentaires, caractéristiques du proton ^{1}H dans un environnement autre que celui propre à la molécule

d'acide. La présence de ces pics dans le spectre du produit ayant subi le traitement thermique nous indique la présence dans ce dernier de molécules d'ester en quantité importante.

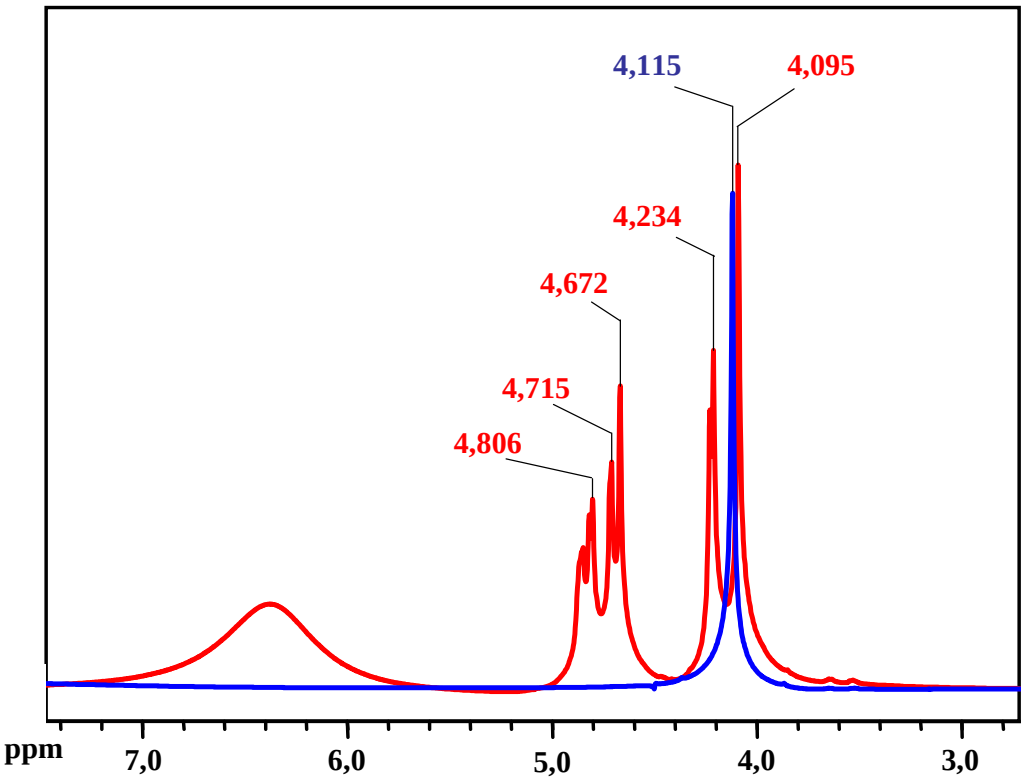


Figure 43. *Spectres RMN du proton ^{1}H avant le traitement thermique (courbe bleue) et après le traitement thermique (courbe rouge).*

Les résultats des tests RMN nous ont incité à changer radicalement la méthode de travail afin de greffer des chaînes organiques courtes sur le Si (111) par la liaison Si–O–C. Dans un premier temps, nous avons tenté de greffer les acides courts par voie électrochimique. En effet, cette technique de greffage se déroule à température ambiante, ce qui nous permettrait de contourner le problème de la polymérisation des molécules organiques. Des études antérieures ayant démontré qu'une polarisation anodique active la surface de silicium hydrogénée en présence d'alcools [49], il est raisonnable de supposer qu'il en serait de même avec la terminaison aldéhyde de l'acide glyoxylique. L'acide glycolique ou glyoxylique a été dissous dans l'acétonitrile anhydre en présence d'un sel support de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP). Afin d'éviter la présence de molécules d'eau dans l'électrolyte, l'acide et le sel ont été séchés sous un vide primaire durant environ 5 heures à une température de ~40°C (acide) et ~120°C (TBAP). La réaction de greffage a eu lieu dans une boîte à gants sous azote. Les échantillons ont été préparés à partir de silicium de type p, purifié par la technique de fusion de zone et ayant une résistivité de 30 – 40 Ω cm.

Durant la réaction, le courant imposé est maintenu constant à ~0,5 mA (pour une surface totale de l'échantillon d'environ 5 cm² sur les deux faces) pendant 100 secondes. Après cette réaction, l'échantillon est rincé dans l'acétonitrile anhydre dans la boîte à gants, et dans l'éthanol propre (VLSI) et l'eau Milli-Q à l'extérieur de la boîte à gants. Les études par spectroscopie FTIR des surfaces greffées électrochimiquement avec les acides courts ont démontré que même après quelques heures de séchage préalable des réactifs et du sel support sous un vide primaire, des traces d'eau présentes dans les acides ont rendu l'oxydation de la surface inévitable. Ceci a certainement empêché le greffage de la surface avec des molécules organiques. Sur la Figure 44 représentant le spectre infrarouge d'une surface greffée par voie électrochimique avec l'acide glyoxylique on observe que le pic correspondant aux groupements C=O est extrêmement faible. En revanche, un pic large et très intense est observé à 1060 cm^{-1}, avec un épaulement à ~1210 cm^{-1}. Ceci est caractéristique de l'oxydation de la surface de silicium.

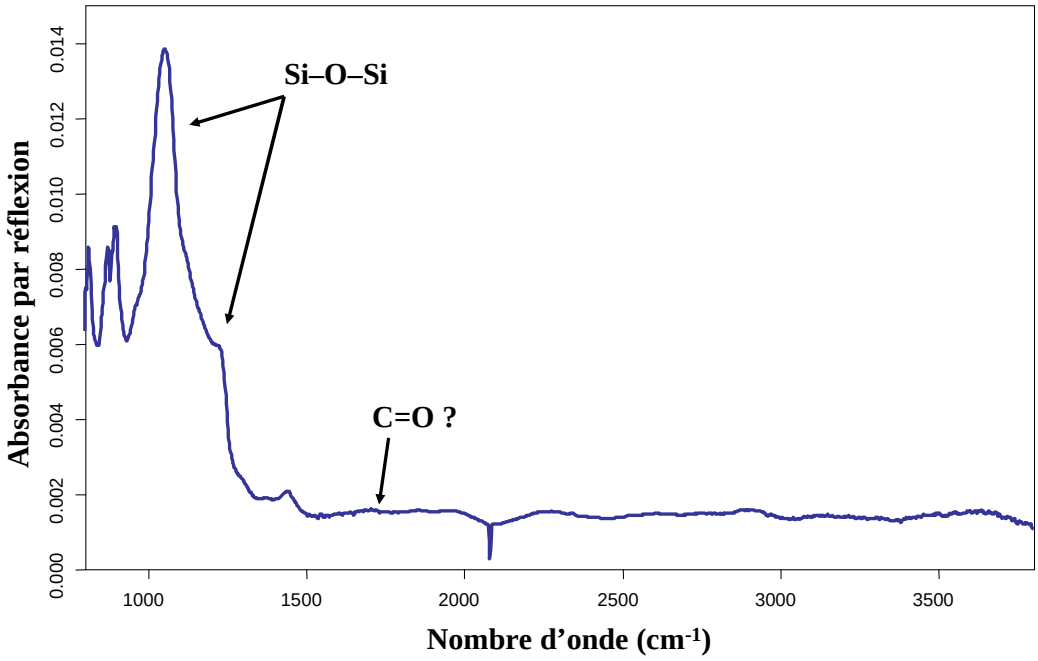


Figure 44. *Spectre infrarouge en polarisation p d'une surface greffée avec l'acide glyoxylique par voie électrochimique. La référence est la surface hydrogénée.*

On peut donc en conclure qu'il n'y a pas de greffage significatif de la surface par des molécules organiques, car celui-ci est en compétition avec une oxydation trop rapide de la surface de silicium. Dans ces conditions, nous avons cherché des molécules organiques courtes, plus stables à haute température que les acides, susceptibles d'être greffées sur le silicium par une méthode (thermique, ou autre) qui n'induirait pas une oxydation massive et

rapide de la surface. Notre choix s'est orienté vers des molécules courtes d'ester, connues pour leur bonne tenue en température.

2. Les esters courts

Nos essais de greffage d'acides organiques courts n'ont pas donné les résultats escomptés. En nous orientant vers une autre classe de composés organiques (les esters), nous y avons trouvé deux molécules courtes, susceptibles de se greffer sur le silicium par une liaison Si–O–C : le glycolate de méthyle $HO–CH_2–COO–CH_3$ et le glycolate d'éthyle $HO–CH_2–COO–C_2H_5$. En effet, ces deux molécules ont une terminaison –OH, qui sera en mesure de réagir avec les liaisons Si–H présentes sur la surface de l'échantillon, selon la réaction suivante :

$$Si–H + HO–CH_2–COO–R \rightarrow Si–O–CH_2–COO–R + H_2\uparrow$$

Les deux composés organiques sont à l'état liquide à température ambiante. Le point d'ébullition du glycolate de méthyle est de 150°C environ, et celui du glycolate d'éthyle est de 158 – 159°C. Il est donc possible d'effectuer un greffage thermique à une température de ~100°C, sans craindre une évaporation rapide du produit. Avant l'emploi, les esters ont été dissous dans le toluène (5% vol. environ). Même à faible concentration, les molécules d'ester sont largement en excès par rapport au nombre de sites Si–H disponibles à la surface de l'échantillon. Le toluène est un solvant qui ne réagit pas avec la surface de silicium hydrogénée. La dissolution nous permet d'utiliser une très faible quantité de produits, qui sont assez chers, à chaque essai de greffage. Nous avons utilisé essentiellement le même protocole expérimental que celui décrit au chapitre précédent pour les alcools, pour greffer thermiquement les glycolates.

Les caractérisations par AFM des échantillons greffés ont révélé des surfaces structurées en terrasses, avec des bords de marches essentiellement rectilignes et parallèles. Les surfaces greffées avec le glycolate de méthyle présentent tout de même un nombre plus important de piqûres, décelables surtout par une irrégularité plus prononcée des bords de marches par rapport aux surfaces greffées avec le glycolate d'éthyle (Figure 45). Les images

AFM démontrent donc la présence d'une couche organique greffée homogène à la surface des échantillons.

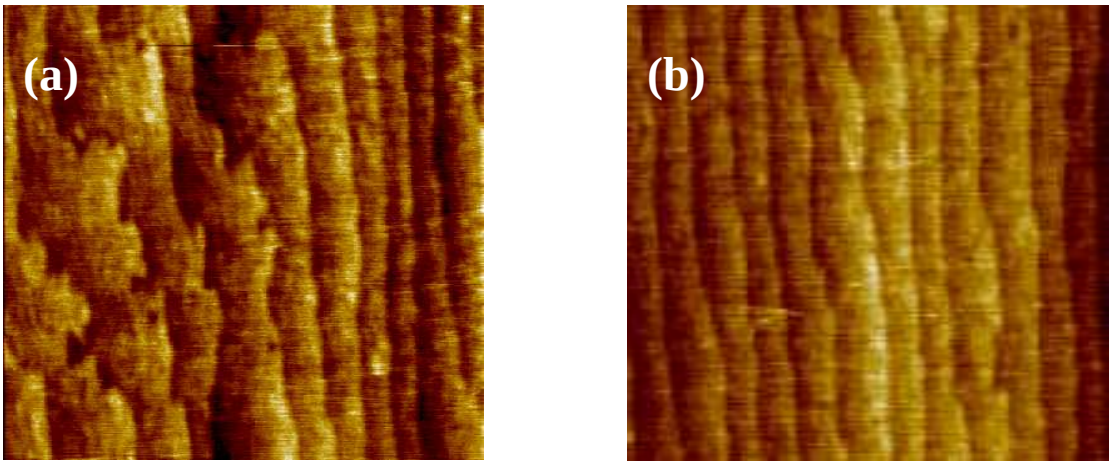


Figure 45. *(a)Image AFM, 1µm×1µm d'une surface greffée avec le glycolate de méthyle, (b)Image AFM, 1µm×1µm d'une surface greffée avec le glycolate d'éthyle*

Afin d'identifier les liaisons chimiques présentes sur la surface des échantillons greffés, nous avons effectué systématiquement des mesures par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges montrent l'existence d'un pic caractéristique des groupements C=O (Figure 46). Celui-ci est centré autour de 1748 cm^{-1} pour le glycolate de méthyle, en accord avec sa position habituelle pour des molécules d'ester [83]. Le dédoublement du pic C=O dans le cas du glycolate d'éthyle (un pic à ~1740 cm^{-1} et un autre à ~1756 cm^{-1}) nous indique la présence de plusieurs terminaisons de chaînes possibles sur la surface greffée.

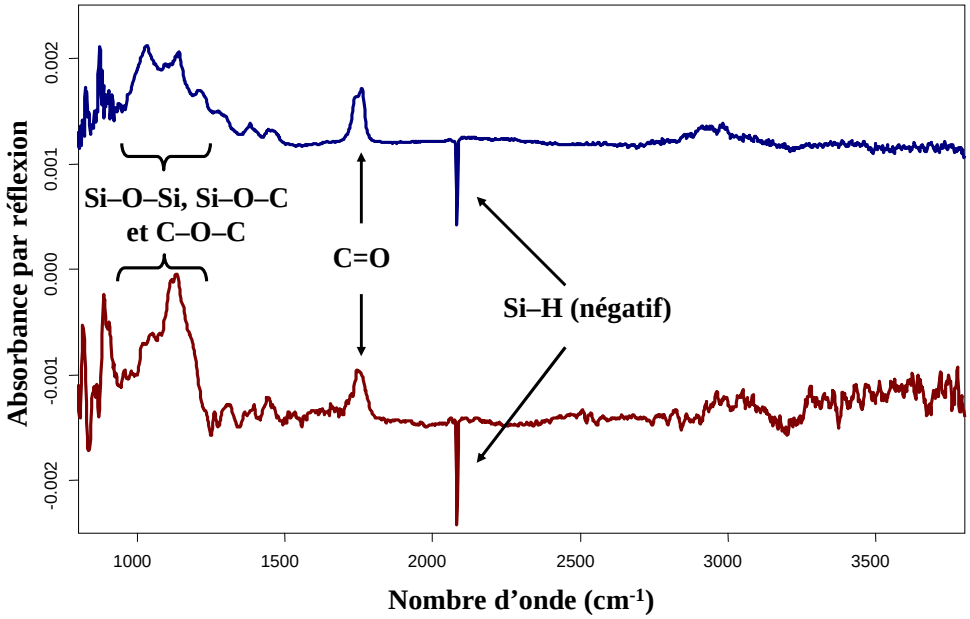


Figure 46. *Spectres infrarouges en polarisation p d'une surface greffée thermiquement avec le glycolate de méthyle (courbe rouge) et le glycolate d'éthyle (courbe bleue). La référence est la surface de silicium hydrogénée.*

Le spectre de référence étant celui de la surface hydrogénée, nous observons sur la Figure 46 les pics étroits négatifs caractéristiques des liaisons Si–H (~2083 cm^{-1}). Dans la région 900 – 1500 cm^{-1} nous observons un massif irrégulier de pics larges et intenses. Il est constitué de la superposition de plusieurs modes de vibration : élongations $\nu_{s,as}$ des liaisons Si–O–Si (~1050 cm^{-1}, ~1210 cm^{-1}), Si–O–C, C–O–C (~1194 cm^{-1}), ainsi que des déformations symétriques ou antisymétriques des liaisons CH_x : δ_s (CH_3) à 1375 cm^{-1}, δ_{as} (CH_3) à 1450 cm^{-1} et δ_s (CH_2) à 1465 cm^{-1}. La difficulté qu'on a en pratique de re-positionner l'échantillon traversé par le faisceau infrarouge exactement au même endroit pour deux surfaces différentes étudiées peut avoir comme conséquence l'apparition des pics caractéristiques du silicium, entre 1300 et 1500 cm^{-1}. La présence d'un grand nombre de pics dans la région 1000 – 1500 cm^{-1} rend l'exploitation quantitative de ces données difficile. Néanmoins, on peut estimer d'une manière qualitative que la surface greffée a subi une oxydation importante au cours du greffage. Ceci nous a amené à chercher des méthodes de purification du produit et du solvant utilisés au cours du greffage, ou à mettre en œuvre une méthode de greffage alternative au procédé thermique.

Sur les spectres infrarouges de la figure 46 nous remarquons aussi que la région 2760 – 3070 cm^{-1}, qui est attentivement étudiée dans les cas du greffage de molécules longues, apparaît inexploitable. Bien que les molécules greffées contiennent des groupements CH_2 et CH_3 dont les modes d'élongation doivent se situer dans cette région, leur faible quantité (1 ou 2 maillons de CH_2 et 1 maillon de CH_3 par chaîne greffée) ne nous permet pas de détecter les pics de vibration avec précision. Dans ce cas, la sensibilité de notre instrument de mesure joue le rôle de facteur limitant dans le traitement quantitatif des données.

Dans ces conditions, nous avons à nouveau évalué le taux de greffage des esters courts à partir des valeurs d'intégrales du pic des C=O (en polarisation p et s) sur l'intervalle 1660 – 1840 cm^{-1}. La section efficace de la liaison C=O n'est pas la même dans les acides et dans les esters ; par conséquent ici nous ne pouvons pas utiliser les mêmes coefficients que ceux des acides pour calculer le nombre de liaisons C=O par unité de surface. Préalablement aux calculs des taux de greffage, une calibration des espèces actives a donc été effectuée dans une cellule spécialement construite à cet effet. Les spectres infrarouges des molécules utilisées dissoutes à différentes concentrations dans des solvants convenablement choisis (éthanol VLSI, acétonitrile, etc.) nous ont permis de déterminer les coefficients nécessaires pour le calcul du nombre des liaisons caractéristiques vibrant parallèlement ou perpendiculairement à la surface de l'échantillon. En ce faisant, nous avons utilisé la méthode de calcul exposée dans

l'Annexe 1. En utilisant les mêmes notations que pour les acides dans la section précédente, nous avons obtenu les coefficients suivants (pour un angle du prisme de 46°) :

Pour le glycolate de méthyle :

$N_{perp} = 8{,}84 \times 10^{15} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$ et $N_{par} = 1{,}06 \times 10^{16} \times Abs_s$

Pour le glycolate d'éthyle :

$N_{perp} = 1{,}13 \times 10^{16} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$ et $N_{par} = 1{,}43 \times 10^{16} \times Abs_s$

Avec ces coefficients, nous avons déterminé des taux de greffage de nos essais thermiques. Pour un calcul plus précis, nous avons effectué l'ajustement des pics de C=O avec une pseudo–fonction de Voigt (combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne de même largeur à mi-hauteur) dans le cas du glycolate de méthyle et avec deux fonctions (même type de combinaison linéaire) pour le pic dédoublé du glycolate d'éthyle. Le Tableau 8 rassemble les données numériques correspondant à deux cas représentatifs des espèces greffées.

Molécule greffée	Abs_s (10^{-3} cm^{-1})	Abs_p (10^{-3} cm^{-1})	N_{perp} (10^{14}/cm^2)	N_{par} (10^{14}/cm^2)	N_{total} (10^{14}/cm^2)	**Taux de greffage**
Glycolate de méthyle	**17,57**	**24,46**	**1,45**	**1,86**	**3,31**	**42,3%**
Glycolate d'éthyle	**20,82**	**23,13**	**0,92**	**2,98**	**3,90**	**49,8%**

Tableau 8. *Données caractéristiques des surfaces greffées avec les esters courts pour le calcul du taux de greffage*

Les taux de greffage ainsi évalués pour les esters se situent dans la gamme de 30-50% pour le glycolate de méthyle (avec une dispersion plus importante des résultats) et 45-55% pour le glycolate d'éthyle (avec des valeurs plus homogènes).

Afin de réduire l'oxydation de la surface des échantillons, nous avons essayé de remplacer le traitement thermique par un rayonnement dans la gamme des micro-ondes en tant qu'agent d'activation des liaisons Si–H de surface [84]. Dans cette nouvelle démarche, une surface de silicium (résistivité ~ 10 – 30 Ω cm) hydrogénée est introduite dans un réacteur en verre de dimensions réduites, rempli de produit de greffage pur (volume intérieur : environ 1 mL). L'utilisation du liquide de greffage à l'état pur permet d'éviter les éventuelles

influences néfastes des impuretés (eau, molécules organiques diverses) présentes dans le solvant. Le réacteur fermé hermétiquement est ensuite placé dans un four à micro-ondes délivrant une puissance fixée de 900 Watts, contenant un récipient de 1 L contenant une quantité d'eau ajustable. Le rôle de cette quantité d'eau est d'absorber l'essentiel de l'énergie émise par le four et de régler ainsi l'intensité du champ micro-ondes au niveau de l'échantillon. L'ensemble est soumis à la radiation du four pendant 12 minutes. L'échantillon est finalement évacué de l'enceinte et rincé au THF et au dichlorométhane. Dans ces conditions, on est probablement en présence d'un cas particulier de la méthode thermique de greffage, car c'est vraisemblablement l'activation thermique des liaisons Si–H par chauffage rapide du silicium qui est à l'origine de la réaction de greffage. Les études par spectroscopie infrarouge des surfaces ainsi préparées ont démontré que le greffage assisté par des micro-ondes permet de réduire considérablement l'oxydation de la surface (Figure 47). On observe que la région 1000 – 1500 cm^{-1} présente une structure assez complexe, mais que les pics y sont beaucoup moins intenses que ceux qui apparaissent dans la même région dans le cas d'un greffage thermique. En effet, la hauteur des pics les plus intenses dans cette région est approximativement deux fois plus petite que celle des mêmes pics sur la Figure 46. Les dépouillements de ces nouveaux spectres donnent essentiellement les mêmes ordres de grandeur pour le taux de greffage des molécules. La méthode de greffage par micro-ondes présente aussi l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le greffage thermique usuel (qui dure environ 20 heures).

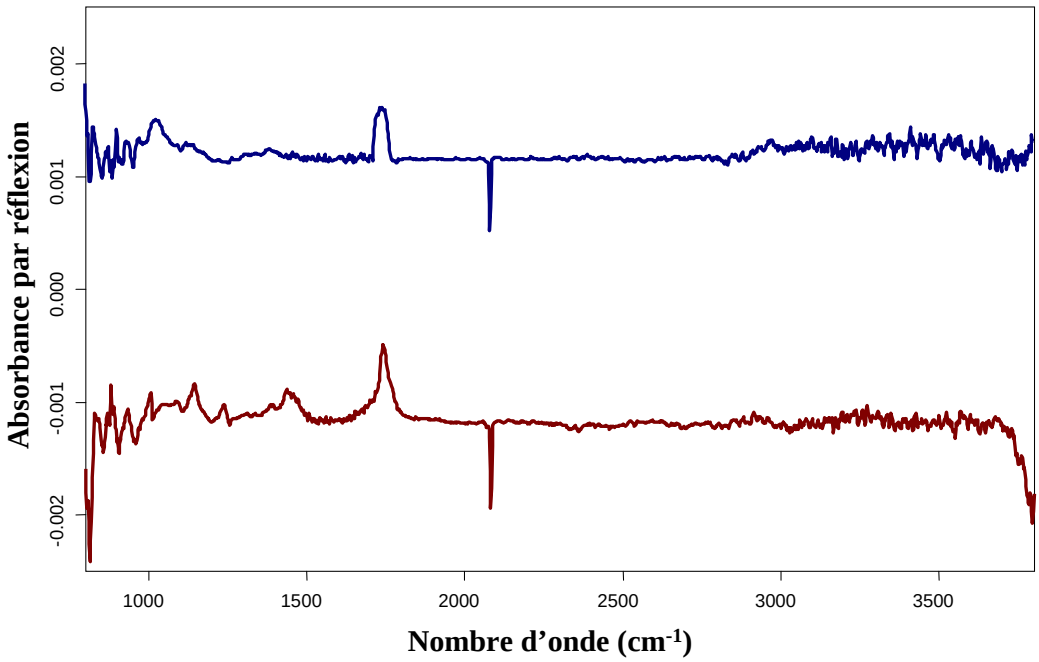


Figure 47. *Spectres infrarouges en polarisation p d'une surface greffée par micro-ondes avec le glycolate de méthyle (courbe rouge) et le glycolate d'éthyle (courbe bleue). La référence est la surface de silicium hydrogénée.*

Afin de rendre les surfaces greffées avec des esters courts hydrophiles, convenables pour le dépôt des oxydes high-k, des essais d'hydrolyse en milieu acide (5,6M HCl à 50°C pendant plusieurs heures) ont été effectués. Les spectres infrarouges des surfaces après ce traitement ont mis en évidence la disparition du pic C=O et la croissance encore plus importante de l'oxyde (Figure 48). Ceci peut s'expliquer par le fait que le milieu acide induit l'hydrolyse de la liaison Si–O–C, en compétition avec l'hydrolyse de l'ester. Cette possibilité favoriserait donc le départ des chaînes greffées et en conséquence la formation de l'oxyde SiO_2. Il est donc impératif de continuer à chercher les conditions d'hydrolyse optimales pour ces surfaces.

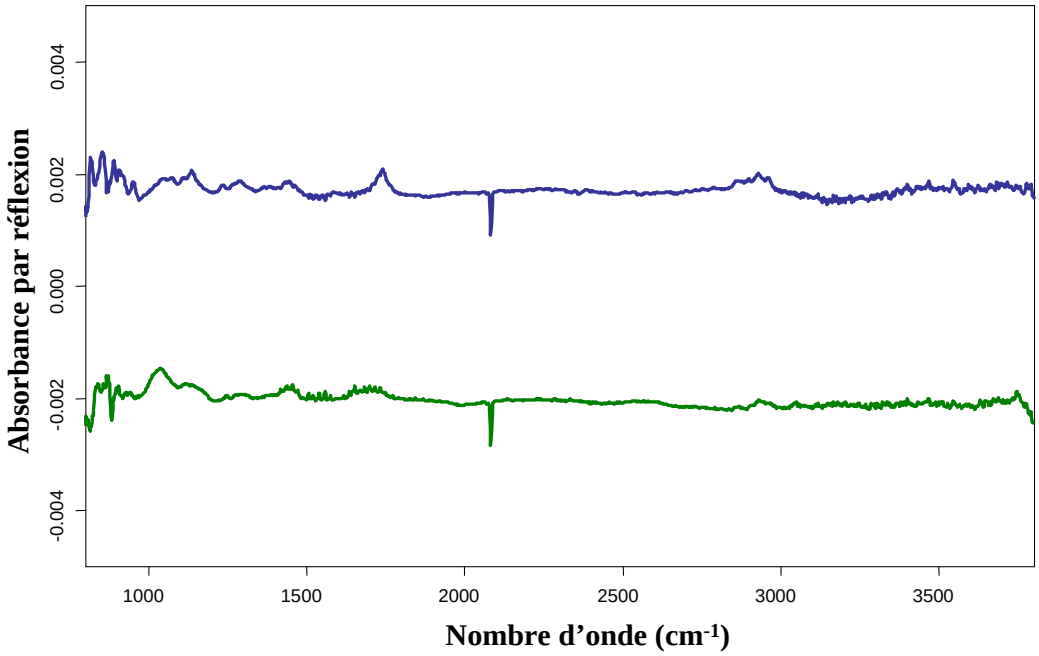


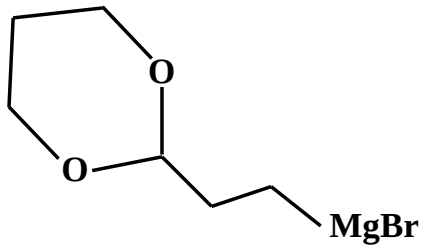
Figure 48. *Spectres infrarouges en polarisation p d'une surface greffée thermiquement avec le glycolate de méthyle (courbe bleue) et de la même surface hydrolysée (courbe verte). La référence est la surface de silicium hydrogénée.*

En conclusion, nous pouvons constater que l'on peut greffer des esters courts avec des taux de greffage satisfaisants par la méthode thermique « classique », mais aussi à l'aide des micro-ondes. Pourtant, l'hydrolyse des esters courts s'est révélée comme une étape difficile à mettre en œuvre, et ce malgré nos essais répétés modifiant la durée de l'hydrolyse, la variation de l'acidité ou de la température du milieu hydrolysant. Cette étape reste néanmoins indispensable pour rendre la surface hydrophile en vue du dépôt des oxydes *high-k*, ce qui nous incite à chercher une autre classe de molécules organiques courtes pouvant se greffer sur le silicium, et capables de s'hydrolyser facilement. Notre choix s'est arrêté sur un aldéhyde protégé, comportant un cycle 1,3–dioxane connu pour sa capacité à s'hydrolyser rapidement.

3. L'aldéhyde protégé

Face à la difficulté rencontrée lors de l'hydrolyse des esters courts, nous avons cherché une autre molécule organique courte susceptible de se greffer sur le silicium et « facile » à hydrolyser. Des essais antérieurs ont démontré la possibilité de greffer un aldéhyde protégé par voie électrochimique sur le silicium poreux. La structure de l'aldéhyde protégé utilisé, le bromure de (1,3 dioxane–2–yléthyl) magnésium $C_6H_{11}BrMgO_2$, ainsi que la réaction d'hydrolyse probable sont représentées sur la Figure 49. L'hydrolyse de cette molécule greffée s'effectue par élimination d'un alcool (le 1,3 propane–diol) et laisse une terminaison aldéhyde en surface de la couche greffée. Ces groupements terminaux –COH pourraient favoriser l'accrochage de la couche d'oxyde *high-k*.

Molécule de bromure de (1,3 – dioxane – 2 – yléthyl) magnésium



Réaction d'hydrolyse:

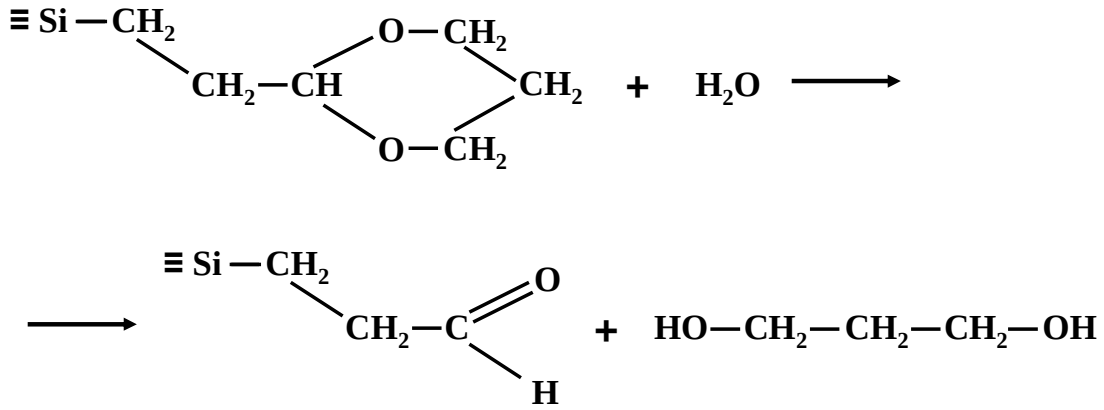


Figure 49. *Structure de la molécule d'aldéhyde protégé et réaction d'hydrolyse de l'aldéhyde protégé greffé*

Nous avons tenté de greffer l'aldéhyde protégé par voie électrochimique sur des échantillons de Si (111) de type p. Au cours de ces essais, la surface de silicium hydrogénée a été introduite dans une solution à 0,5 M de bromure de (1,3 dioxane–2–yléthyl) magnésium dans le THF. Un courant de ~100 µA/cm² a traversé le système pendant une dizaine de

minutes. L'échantillon a été ensuite rincé deux fois dans le THF et une fois dans le bromobutane anhydres dans la boîte à gants, et dans l'éthanol VLSI et l'eau ultra pure en dehors de la boîte à gants. Les surfaces ainsi greffées ont ensuite été analysées par spectroscopie FTIR, afin d'évaluer le taux de greffage de l'aldéhyde protégé. Les spectres ont montré relativement peu d'oxydation (Figure 50).

Le calcul du taux de greffage a été effectué à partir de l'intégrale du pic caractéristique de la liaison C–O–C, situé vers 1140 cm^{-1}. En effet, dans ce cas particulier les groupements CH_2 se retrouvent dans des environnements différents de celui qui est caractéristique d'une chaîne linéaire de type alkyle ou alcoxyle, ce qui nous empêche d'effectuer une étude quantitative « classique » du massif des CH_x. La calibration des pics caractéristiques des groupements C–O–C a été effectuée en étudiant par spectroscopie FTIR des solutions de concentrations différentes (1%, 2%, 3%, 5% volumique) de 2–(2–bromoéthyl)–1,3–dioxane $C_6H_{11}BrO_2$ dans l'acétonitrile, selon la méthode décrite dans l'annexe 1. Avec les mêmes notations que celles utilisées dans le cas des esters courts, nous avons obtenu les coefficients suivants (angle du prisme utilisé pour la calibration : 46°) :

$$N_{perp} = 1{,}28 \times 10^{16} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s) \qquad \text{et} \qquad N_{par} = 1{,}62 \times 10^{16} \times Abs_s$$

Ces coefficients ont donné des taux de greffage très faibles, entre 11 et 16 %. Pour expliquer ces faibles taux de greffage, nous avons dans un premier temps supposé que l'enthalpie de formation du radical organique est voisine de l'enthalpie de formation de la liaison Si–H (~ 330 – 380 kcal / mol), et par conséquent la réaction d'un radical organique avec la surface du silicium hydrogénée est peu probable. Mais les deux groupements CH_2 qui séparent le cycle dioxane de la terminaison ·MgBr de la molécule rendent cette hypothèse contestable et suggèrent plutôt que le radical de notre aldéhyde protégé devrait avoir la même réactivité avec la surface Si–H qu'un radical alkyle. Le taux de greffage de l'aldéhyde protégé devrait donc se situer vers 50%, comme dans le cas des chaînes alkyles. Une voie alternative pour expliquer le faible taux de greffage de l'aldéhyde protégé réside dans le fait que le cycle dioxane, comportant deux atomes d'oxygène, est polaire. En se trouvant proche de la surface du silicium hydrogénée (pour une molécule greffée, la séparation entre le silicium et le cycle n'est que de 2 atomes de carbone), ce cycle aurait tendance à se physisorber. Ce faisant, la partie cyclique de la molécule fraîchement greffée se rapprocherait alors de manière significative de la surface, empêchant ainsi l'accès des autres radicaux aux liaisons Si–H se trouvant à proximité d'elle. L'encombrement stérique engendré par la réactivité du cycle

dioxane avec la surface Si–H serait donc à l'origine des faibles taux de greffages calculés pour l'aldéhyde protégé.

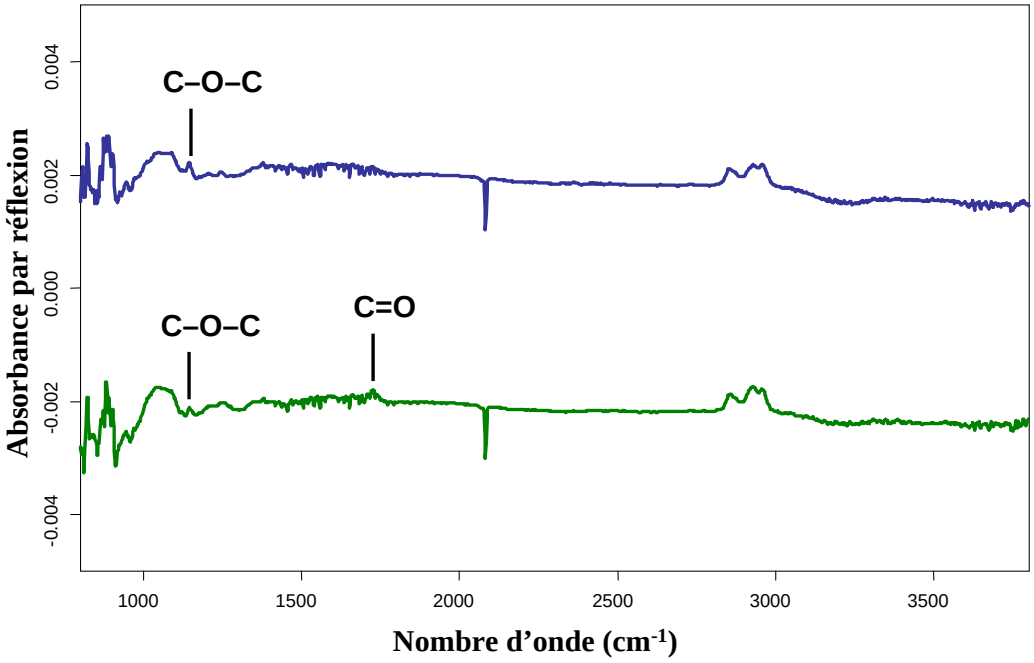


Figure 50. *Spectres infrarouges en polarisation p d'une surface greffée avec l'aldéhyde protégé (courbe bleue) et de la même surface ayant subi l'hydrolyse (courbe verte).*

Nous avons effectué des essais d'hydrolyse des surfaces greffées en les plaçant dans un milieu acide (1 M HCl) pendant une dizaine de minutes, puis en les rinçant abondamment à l'eau ultra pure. La Figure 50 montre que sur le spectre de la surface hydrolysée le pic correspondant à la liaison C=O est à peine visible, alors qu'il devrait normalement être d'une intensité permettant de retrouver le taux de greffage de la surface avant hydrolyse. On remarque aussi que le massif des groupements CH_x reste quasiment identique, ce qui démontre que le nombre de groupements CH_2 accrochés à la surface reste essentiellement constant. Donc, les molécules greffées ne subissent pas la réaction d'hydrolyse indiquée sur la Figure 49. Le prolongement de la durée de l'hydrolyse n'a pas amélioré les résultats obtenus. Il est donc probablement nécessaire de modifier les autres paramètres de la réaction d'hydrolyse (acidité du milieu, température, etc.).

L'hydrolyse des surfaces greffées avec l'aldéhyde protégé nécessiterait des conditions plus sévères que celles de l'hydrolyse en solution. Ceci poserait le problème de la stabilité des molécules greffées. Les faibles taux de greffage obtenus lors du greffage électrochimique nous ont peu motivé pour travailler davantage sur l'hydrolyse de ces couches.

4. Conclusions

Nous avons exploré plusieurs voies de greffage et d'hydrolyse de chaînes organiques courtes sur le Si (111). Ce faisant, nous avons rencontré des difficultés diverses liées aux caractéristiques physico-chimiques des précurseurs ou des couches greffées.

Des tests par RMN nous ont permis de constater rapidement que les acides courts polymérisent dans la gamme de température utilisée pour le greffage (~100°C). Nous avons alors essayé de contourner cet inconvénient en greffant ces mêmes acides courts par la méthode électrochimique. Même après un séchage prolongé des acides (à l'état solide à la température ambiante) sous un vide primaire, des traces d'eau ont rendu l'oxydation de la surface inévitable.

Le greffage thermique des esters courts a été effectué, les surfaces ainsi obtenues ont montré relativement peu d'oxydation. Nous avons également proposé de greffer ces mêmes esters courts thermiquement à l'aide des micro-ondes, ce qui permettrait de faire des économies de temps et d'énergie utilisée. Cependant, nos essais d'hydrolyse effectués afin de rendre ces surfaces hydrophiles n'ont pas été concluants.

Le greffage d'un aldéhyde protégé n'a pas donné de résultats satisfaisants, car l'encombrement stérique provoqué par une molécule greffée empêche l'accès des autres molécules aux sites Si–H voisins. L'échec de l'hydrolyse de ces surfaces nous a conduit à abandonner cette voie.

En perspective, nous pourrions imaginer une fonctionnalisation par un plasma de chaînes très courtes greffées électrochimiquement. De tels essais ont déjà permis de fonctionnaliser des chaînes greffées décyles avec un plasma doux d'oxygène, et de retrouver des terminaisons alcools, cétones ou carboxyles stables.

En attendant, dans la suite de notre travail, nous envisageons le dépôt d'oxydes high-k sur des surfaces de Si (111) couvertes par une couche organique. Nous allons effectuer des dépôts sur des couches alkyles, accrochées au silicium par des liaisons Si–C, mais aussi sur des couches alcoxyles, qui sont liées au silicium par des liaisons Si–O–C. Nous allons aussi tester différentes longueurs de chaînes, et faire varier la nature hydrophile / hydrophobe des groupements terminaux des couches organiques greffées. Le chapitre suivant détaillera la mise en œuvre expérimentale de ces dépôts.

Chapitre V. Dépôt de couches de HfO_2 par MOCVD sur silicium greffé

Le remplacement de l'oxyde de silicium traditionnel (*k* ~ 3,9) par l'oxyde de hafnium (*k* ~ 20) permet l'utilisation d'une épaisseur physique de diélectrique de grille ~ 5 fois supérieure pour une même épaisseur d'oxyde de silicium équivalente du point de vue électrique [85]. Il a été déterminé que le remplacement d'une couche de silice de 1,2 nm d'épaisseur par une couche de 3 nm d'épaisseur d'oxyde de hafnium diminue de 100 fois les courants de fuite, tout en augmentant de 1,6 fois la capacité de grille [86].

Pour éviter les effets indésirables provoqués par la présence d'oxyde de silicium à l'interface entre la surface du silicium et le diélectrique *high-k*, nous avons proposé de déposer la couche d'oxyde *high-k* sur une couche organique ultramince greffée préalablement à la surface du silicium. Le greffage direct de couches organiques sur le silicium est en effet une méthode efficace pour conférer des propriétés spécifiques à la surface du silicium [77]. Nous avons décrit dans les chapitres précédents nos différentes tentatives d'accrocher convenablement par la liaison Si–O–C et d'hydrolyser des chaînes organiques courtes à la surface du silicium. L'hydrolyse des surfaces greffées avec les esters courts n'a pas donné de résultats satisfaisants, ce qui nous a déterminé à chercher une méthode de dépôt d'un matériau *high-k* qui ne nécessiterait pas la présence d'une surface hydrophile. La technique utilisant le dépôt chimique en phase vapeur de précurseurs organo–métalliques (MOCVD : *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) est couramment utilisée pour les oxydes *high-k* dans les procédés avancés de la microélectronique. Cette méthode présente le désavantage d'utiliser des températures assez élevées (300 – 350°C), mais la relative rapidité du dépôt (~ 10 minutes pour une épaisseur visée de 5 nm) pourrait pallier cet inconvénient. Nous décrivons ci-dessous les essais de dépôt d'oxyde de hafnium qui ont été effectués sur quatre types de couches organiques, ainsi que quelques caractérisations des structures obtenues. Les dépôts de couches HfO_2 par MOCVD ont été effectués par Virginie BRIZÉ, post-doctorante au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (UMR 5628 CNRS – Grenoble INP), au sein de l'équipe de Catherine DUBOURDIEU.

1. Protocole expérimental

Le greffage direct de couches organiques a été réalisé sur des substrats de silicium (111) de type n, selon la méthodologie décrite dans les chapitres précédents. La surface de silicium est préalablement hydrogénée dans une solution de fluorure d'ammonium afin de préserver la structure de la surface en terrasses atomiquement planes. Nous avons utilisé la méthode de greffage thermique pour accrocher des chaînes longues : alcoxyles ($–O–(CH_2)_9–CH_3$, à partir du décanal), alkyles ($–(CH_2)_9–CH_3$, à partir du décène) et acides ($–(CH_2)_{10}–COOH$, à partir de l'acide undécylénique). Nous avons greffé par voie électrochimique des groupements méthyles afin d'obtenir une surface $Si–CH_3$ avec un taux de couverture avoisinant les 100%. Ces quatre couches organiques présentent des variations selon plusieurs critères que nous avons jugés importants d'explorer pour tester l'efficacité du dépôt de l'oxyde high-k : le pont d'accrochage (Si–O–C pour la surface greffée avec le décanal, Si–C pour les trois autres) ; la longueur de la chaîne greffée (10 atomes de carbone pour les chaînes longues, un seul atome de carbone pour la surface méthylée) ; le caractère hydrophobe ($Si–CH_3$, décanal, décène) / hydrophile (acide undécylénique) des groupements terminaux ; le taux de greffage (~50% pour les chaînes longues et 100% pour le silicium méthylé) ; la stabilité thermique des chaînes greffées (début de la désorption vers 200°C pour les chaînes alcoxyles, vers 250°C pour les chaînes alkyles, et très bonne stabilité thermique même à 450°C pour $Si–CH_3$). En caractérisant les couches d'oxyde déposées sur ces quatre substrats organiques, nous espérons pouvoir optimiser le procédé pour d'éventuelles applications futures. L'enjeu principal serait, dans un premier temps, de comprendre le mécanisme de dépôt du matériau high-k et de valider ainsi ce protocole expérimental.

Le procédé de dépôt de couches atomiques (ALD : *Atomic Layer Deposition*) et la MOCVD sont actuellement les deux méthodes les plus appropriées à échelle industrielle pour le dépôt de couches nanométriques de matériaux high-k. La technique de MOCVD par injection de liquide permet une croissance reproductible de couches d'oxydes fonctionnels avec une épaisseur contrôlée à l'échelle nanométrique [87]. Le dépôt chimique en phase vapeur nécessite des précurseurs organo–métalliques, bien connus pour leur volatilité « élevée » à des températures plus basses que celles des halogénures. La plupart des premiers essais de croissance de couches de HfO_2 par MOCVD ont été effectués en utilisant comme précurseur le tert-butoxide de hafnium $Hf[OC(CH_3)_3]_4$ (qui peut s'écrire aussi $Hf(O^tBu)_4$). Des images par microscopie électronique à transmission montrent que les couches minces amorphes de HfO_2 obtenues avec ce précurseur sont poreuses, ce qui n'est pas acceptable

pour des applications microélectroniques [88]. Parmi d'autres précurseurs organo–métalliques contenant du hafnium, le $Hf(O^tBu)_2(mmp)_2$ (mmp = méthoxy méthyl propanolate) a donné de très bons résultats. La décomposition thermique de cette molécule démarre à 300°C [89]. Les caractérisations par spectroscopie infrarouge en géométrie ATR ont montré que les couches avec une épaisseur inférieure à 10 nm sont amorphes à des températures de dépôt inférieures à ~350°C [90], elles sont continues et possèdent une rugosité inférieure aux couches formées par le tert-butoxyde de hafnium. Ces résultats des études préalables nous ont incité à choisir ce précurseur, dont un schéma de la molécule est présenté sur la Figure 51.

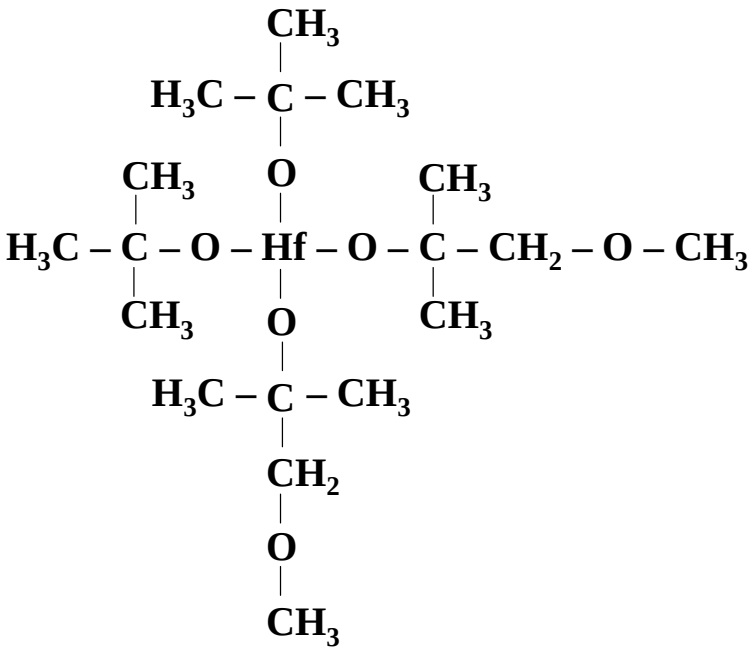


Figure 51. *Schéma de la molécule de $Hf(O^tBu)_2(mmp)_2$*

Le précurseur $Hf(O^tBu)_2(mmp)_2$ est dissous à 0,05 M dans l'octane. Le dépôt a été effectué dans une atmosphère oxydante (mélange Ar/O_2), sous une pression totale de 1 Torr et une pression partielle d'oxygène de 0,7 Torr. L'adjonction de dioxygène n'est pas nécessaire pour la formation de l'oxyde de hafnium (le précurseur contient 6 atomes de O pour 1 atome de Hf) ; des essais avec différentes atmosphères (Ar, O_2, H_2) ont démontré que la nature du gaz présent dans l'enceinte de dépôt n'a pas d'influence sur le taux de croissance de l'oxyde [88]. En effet, l'oxygène présent dans le précurseur suffirait pour la formation du HfO_2. Le précurseur est injecté goutte à goutte, avec une période de 1 s, et un temps d'ouverture de l'injecteur de 2 ms. En considérant une masse moyenne de la goutte injectée d'environ 0,065 g, on obtient un débit moyen d'injection de ~$1,2 \times 10^{-4}$ mol / s. Le volume total d'injection du précurseur est contrôlé par une méthode optique.

Pour chaque dépôt, quatre échantillons recouverts chacun d'un type de couche organique différente sont introduits simultanément dans l'enceinte. Ces échantillons sont des prismes de Si (111) mesurant 15 mm × 15 mm. Un échantillon témoin de Si (111) oxydé (non prisme) est positionné à proximité des autres et subit le même dépôt. Tous les échantillons reposent sur un wafer de silicium propre, lui-même étant positionné sur un support en graphite couvert par un revêtement Si-C et chauffé par 4 lampes de puissance 1 kW. Ce wafer de silicium propre est nécessaire afin d'éviter la contamination des échantillons en face arrière par des restes du précurseur restés dans l'enceinte lors des dépôts précédents. La température du substrat de Si est mesurée par un pyromètre, qui a été calibré au moyen d'un thermocouple. Nous admettons que la température effective à la surface des échantillons est inférieure d'environ 10 °C à la température mesurée. Dans la suite de ce chapitre, toutes les températures indiquées sont celles mesurées par le pyromètre. La formation d'une couche de 5 nm de HfO_2 nécessite environ 550 gouttes, ce qui signifie que le temps effectif de dépôt est d'environ 10 minutes, avec une vitesse de croissance de la couche de ~ 5 Å/min. La Figure 52 montre que les échantillons sont restés dans un intervalle de température de 300 – 350 °C pendant environ 14 minutes.

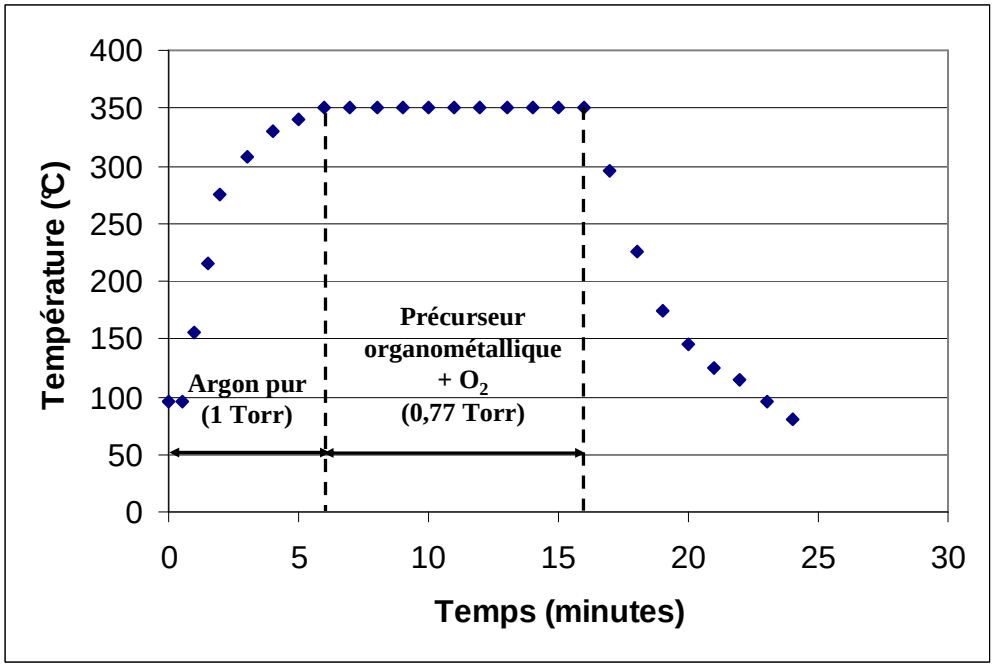


Figure 52. *Rampe de température lors du dépôt de HfO_2 par MOCVD. Les échantillons sont soumis à une température maximale de 350°C pendant 10 minutes environ.*

Le temps d'exposition de nos couches organiques greffées à ces hautes températures est un paramètre critique du processus de dépôt. Les études antérieures de stabilité thermique des couches organiques greffées sur le silicium ont révélé que la désorption de ces couches a lieu essentiellement à partir de 200 °C par rupture des liaisons C–C pour les couches alcoxyles, et

à partir de 250 °C par rupture des liaisons Si–C pour les couches alkyles. Le traitement thermique lors de ces études n'est pas le même que celui utilisé dans le cas présent, car ici le temps total d'exposition à une température plus haute que l'ambiante est de 15 minutes environ (pour l'étude de stabilité thermique, un échantillon subit des températures de plus en plus élevées durant un temps total de 75 minutes avant d'atteindre les 300°C). La diminution du temps de dépôt serait alors un moyen efficace de contrer la désorption des couches organiques dans cette gamme de température. Des études ont montré qu'il existe des précurseurs donnant une vitesse de croissance de la couche d'oxyde nettement supérieure à la même température de 350 °C. Ainsi, une vitesse de croissance de ~ 4 nm / min a été obtenue en utilisant le diéthylamidure de hafnium, $Hf–[N(C_2H_5)_2]_4$ [91].

Au cours de nos essais, nous avons effectué des dépôts d'oxyde de 3 nm et de 5 nm d'épaisseur. Afin d'estimer la stabilité des couches organiques dans les conditions de croissance de l'oxyde, un jeu de 4 substrats témoins, portant les mêmes couches greffées, a subi le même traitement thermique, mais sans dépôt de HfO_2.

2. Caractérisation des couches déposées

Des études préalables sur le dépôt d'oxyde de hafnium par la technique décrite ci-dessus et à partir du précurseur $Hf(O^tBu)_2(mmp)_2$ ont montré qu'à 350 °C les couches sont essentiellement amorphes (avec quelques nanocristallites observés en TEM), avec une densité supérieure à 9,0 gcm^{-3}. Dans la suite de ce chapitre nous allons exposer quelques résultats des caractérisations des couches d'oxyde déposées, notamment par AFM (structure topologique de la surface), spectroscopie infrarouge en géométrie ATR (détermination des liaisons chimiques présentes dans les structures), réflectométrie des rayons X (épaisseur et densité de la couche), XPS (espèces présentes dans la couche déposée), ainsi que des caractérisations électriques (courbes C(V) et I(V) notamment).

2.1 Images AFM. Les images AFM obtenues en mode non–contact révèlent une couche apparemment continue, car la rugosité est inférieure à l'épaisseur de la couche. Dans le cas où le silicium est initialement greffé avec le décanal, la couche d'oxyde déposée semble conserver la structure en marches de la surface greffée, avant le dépôt (Figure 53, a). Des grains proéminents apparaissent sur la surface, indiquant peut-être les traces de

contaminations. La taille moyenne de ces grains est de 14 nm × 5 nm, et leur densité est d'environ 4 × 10^{11} cm^{-2}. Dans le cas d'une surface initiale de silicium méthylée, la structure en marches est plus difficile à déceler (Figure 53, b).

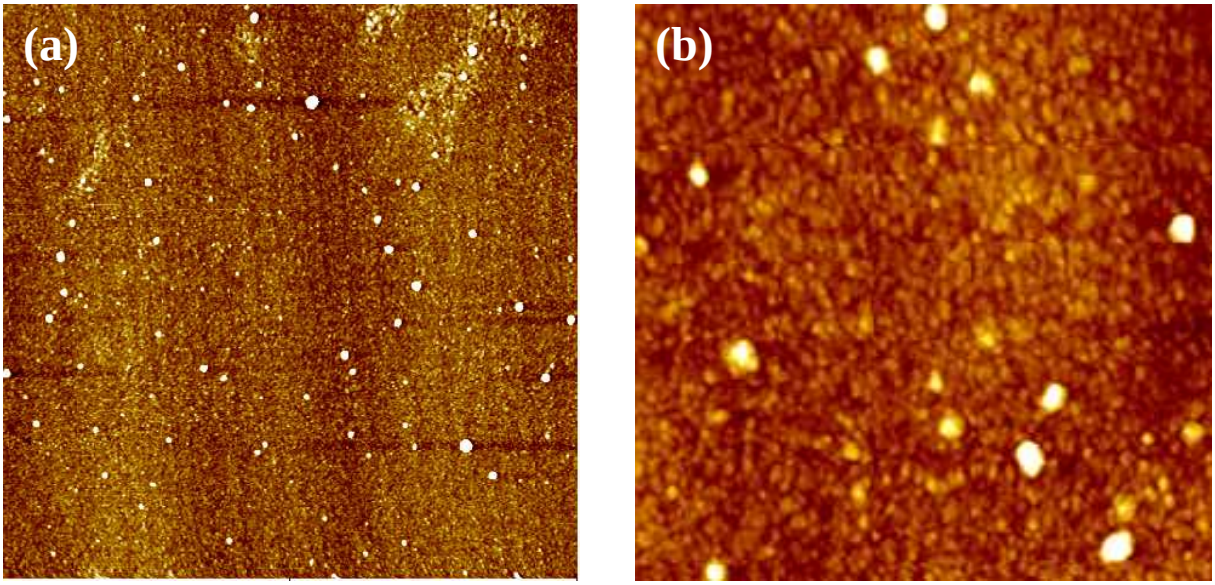


Figure 53. *Image AFM d'une couche de HfO_2 de 5 nm d'épaisseur (a) image 2 µm × 2 µm, substrat : Si–O–$(CH_2)_9$–CH_3, (b) image 0,5 µm × 0,5 µm, substrat : Si–CH_3*

2.2 Spectroscopie infrarouge en géométrie ATR. Les échantillons utilisés pour les dépôts d'oxyde de hafnium sont en forme de prisme, ce qui permet l'étude par spectroscopie FTIR à réflexions internes multiples des liaisons chimiques en surface. La Figure 54 montre des spectres infrarouges des surfaces greffées avant le dépôt, avec comme surface de référence le silicium oxydé. On remarque la présence des massifs des groupements CH_x dans la région 2760 – 3070 cm^{-1} dans le cas de chaînes longues (décanal, décène, acide undécylénique) ainsi que la présence d'un pic caractéristique des liaisons C=O vers 1720 cm^{-1} dans le cas de la surface greffée avec l'acide. Sur le spectre de la surface de silicium méthylée, le massif des groupements CH_3 n'est pas visible, car on est limité par la sensibilité de notre appareil de mesure. Les pics négatifs et très intenses dans la région 900 – 1300 cm^{-1} (dus au fait que la surface de référence est oxydée) témoignent de la moindre oxydation des surfaces greffées.

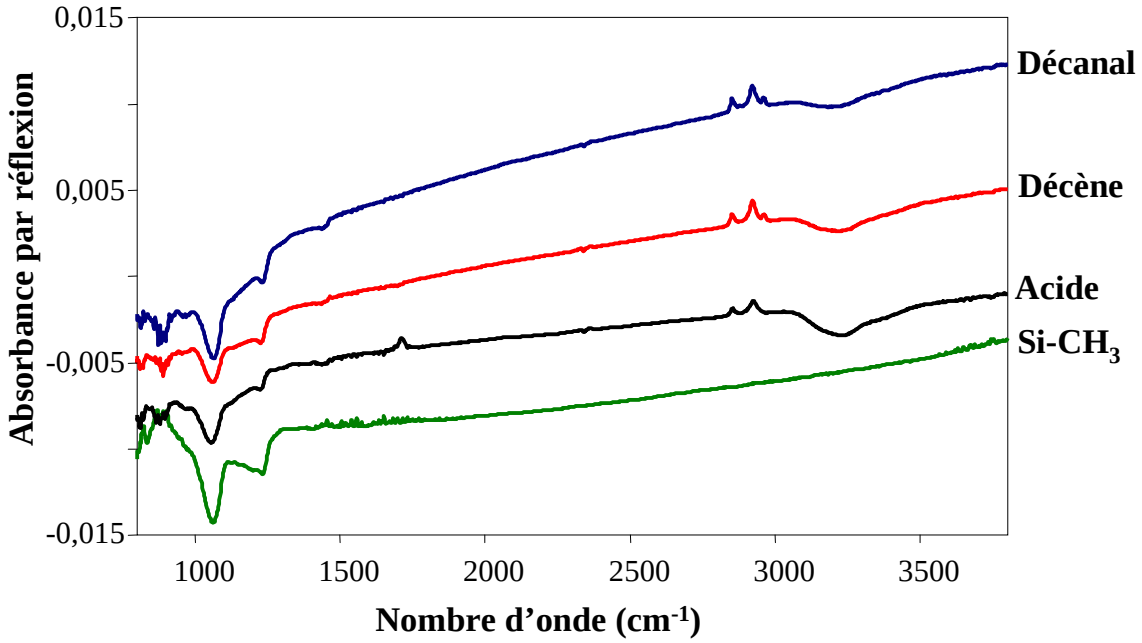


Figure 54. *Spectres infrarouges en polarisation P des surfaces greffées (avant dépôt d'oxyde) avec : décanal (courbe bleue), décène (courbe rouge), acide undécylénique (courbe noire) et surface méthylée (courbe verte). Référence = surface oxydée, avant le greffage*

Les quatre échantillons subissent un dépôt de 5 nm d'oxyde de hafnium, après lequel de nouveaux spectres infrarouges sont enregistrés. La Figure 55 présente ces spectres infrarouges en prenant comme référence la surface greffée, avant le dépôt d'oxyde. L'utilisation de cette référence nous permet de suivre l'évolution notamment des groupements organiques durant le dépôt.

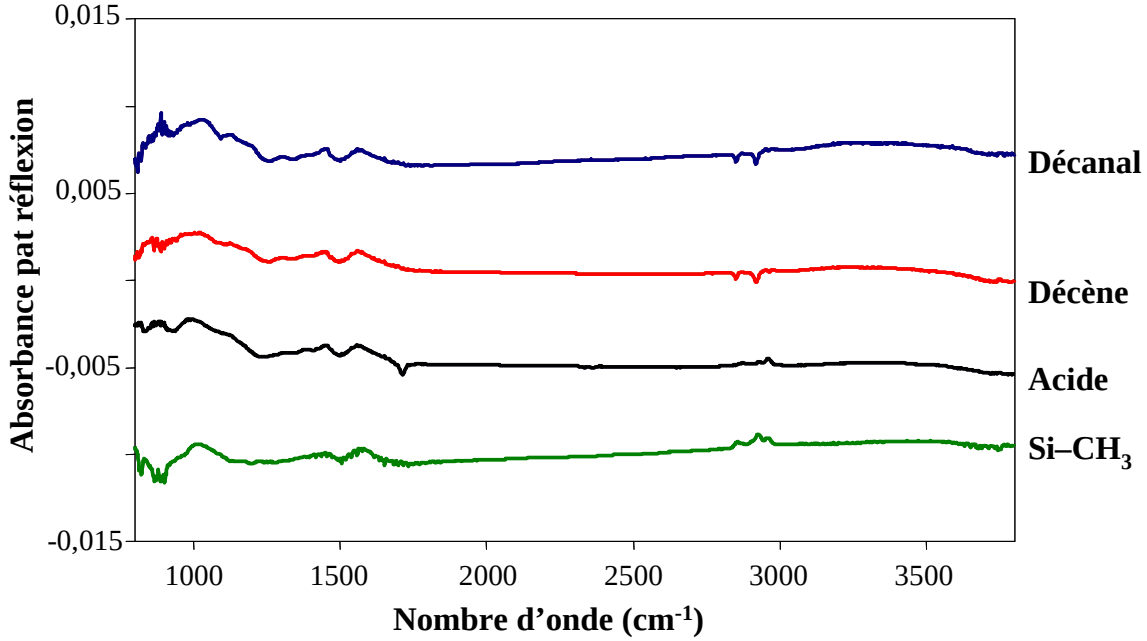


Figure 55. *Spectres infrarouges en polarisation P des surfaces après dépôt d'oxyde, initialement greffées avec : décanal (courbe bleue), décène (courbe rouge), acide undécylénique (courbe noire) et surface méthylée (courbe verte). Référence = surface greffée, avant le dépôt*

Les spectres de la Figure 55 révèlent une faible oxydation du silicium et la présence de pics caractéristiques d'espèces organiques oxydées dans la région 1300 – 1570 cm^{-1}. Les pics négatifs correspondant aux CH_x après dépôt dans le cas du décanal et du décène montrent que l'on a perdu une partie de ces groupements organiques lors du dépôt de l'oxyde. Dans le cas de l'acide, on constate une perte des liaisons C=O (pic négatif, intense à ~ 1720 cm^{-1}) mais les groupements CH_2 sont essentiellement conservés. Ceci est compatible avec des études antérieures qui ont démontré que lors d'un traitement thermique similaire les molécules d'acide greffées perdent leur groupement fonctionnel terminal [78]. On assiste alors à un processus d'appariement des chaînes qui voient ainsi leur stabilité renforcée. Sur ce même spectre correspondant à la couche provenant de l'acide, on observe un pic positif correspondant à l'apparition des groupements CH_3. Totalement absents dans la couche acide greffée, les groupements méthyles proviennent du précurseur ou du solvant ayant probablement subi une décomposition incomplète. On notera aussi la présence d'un massif CH_x positif dans le cas de la surface Si-CH_3. Ces groupements CH_2 et CH_3 proviennent, eux aussi, du précurseur ou du solvant.

Nous montrons sur la Figure 56 les spectres infrarouges de quatre échantillons ayant subi uniquement la simulation de dépôt, i.e. ayant été exposés dans l'enceinte à la même séquence de température que celle du dépôt. La référence est la surface greffée, avant l'introduction des échantillons dans l'enceinte.

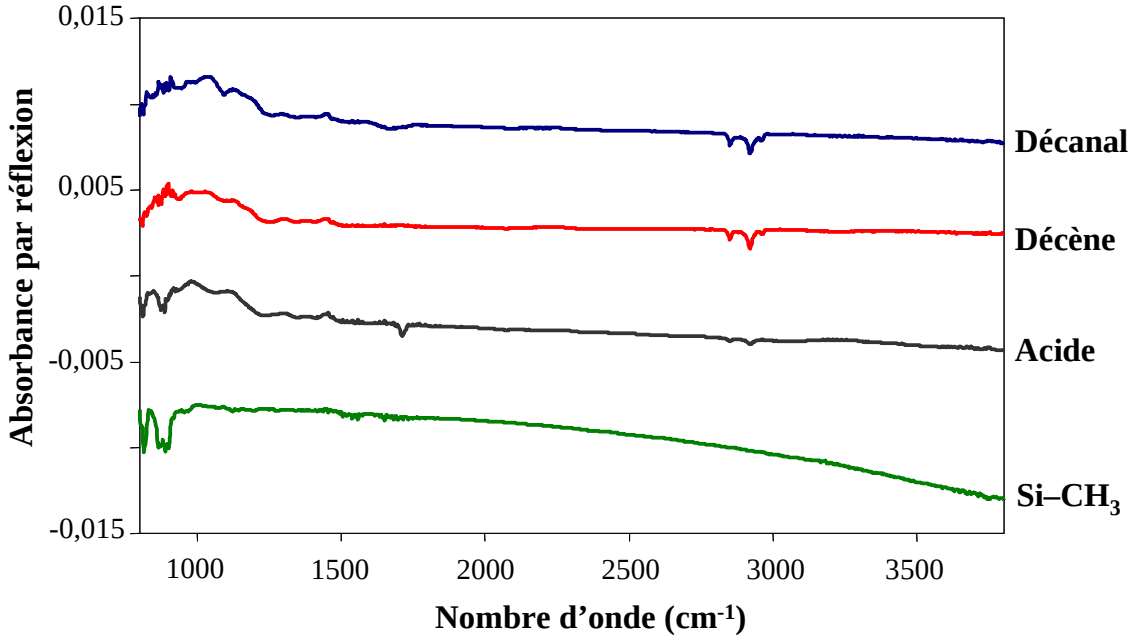


Figure 56. *Spectres infrarouges en polarisation P des surfaces ayant subi une simulation de dépôt, initialement greffées avec : décanal (courbe bleue), décène (courbe rouge), acide undécylénique (courbe noire) et surface méthylée (courbe verte). Référence = surface greffée, avant la simulation*

Les spectres de la Figure 56 révèlent essentiellement le même taux de croissance de SiO_2 que lors d'un véritable dépôt. Les pics du massif des groupements CH_x sont négatifs pour les chaînes longues. Ceci est en accord avec la désorption des chaînes organiques dans cette gamme de température, prédite par nos études antérieures de stabilité thermique. Dans le cas de la surface méthylée, aucun pic supplémentaire ne peut être observé dans la région des CH_x. Une quantité importante de ces groupements est présente sur la surface méthylée lors du dépôt d'oxyde et on constate que cette même quantité est quasiment identique à la différence, pour les chaînes longues, des massifs CH_x des Figures 55 et 56. Nous supposons donc que ces groupements sont apportés par le solvant ou par le précurseur organo–métallique, qui subit probablement une décomposition incomplète dans les conditions utilisées. Ces restes organiques sont alors incorporés dans la couche de HfO_2 déposée ou à sa surface.

Un deuxième montage (utilisé au CEA de Grenoble) équipé d'un prisme de germanium sur lequel est pressé l'échantillon de silicium permet d'accéder à des nombres d'onde plus faibles (Figure 57). La référence est la surface greffée, avant le dépôt de l'oxyde. Ces spectres confirment que le HfO_2 déposé est bien amorphe. L'échantillon correspondant au substrat Si–CH_3 présente un niveau d'oxydation remarquablement faible. Le très bon taux de greffage de la surface de silicium méthylée, sa très bonne tenue en température et la faible oxydation de cette surface lors du dépôt de HfO_2 en font un candidat prometteur pour l'approfondissement des études discutées dans le présent chapitre. Nous observons aussi que les spectres des trois autres surfaces montrent qu'une faible quantité de SiO_2 se forme lors du processus MOCVD.

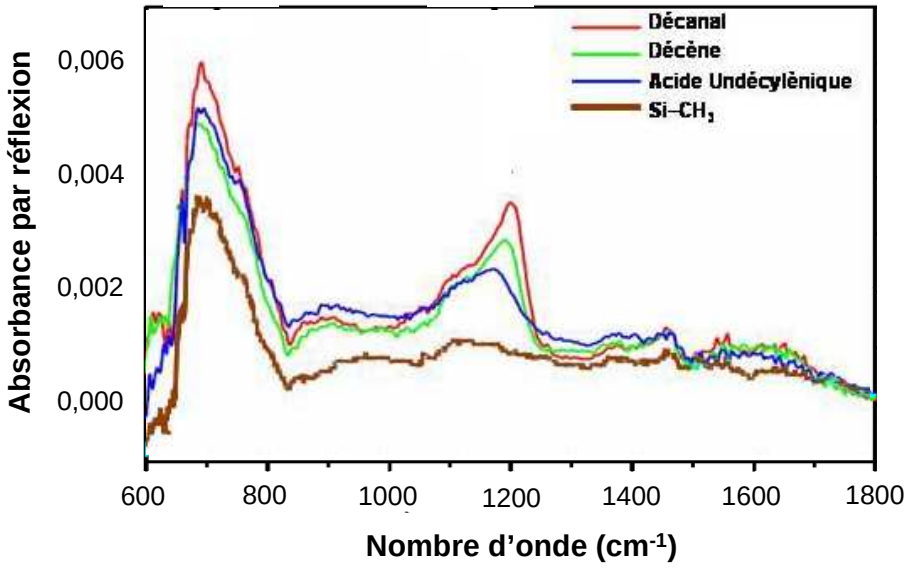


Figure 57. *Spectres infrarouges en géométrie ATR en utilisant un prisme de germanium, des surfaces ayant subi un dépôt de HfO_2 (faibles nombres d'onde).*

Les spectres de la figure 57 ne montrent pas de pics importants dans la région 1300 – 1700 cm^{-1}, on conclut donc que la contamination des films en carbone reste faible.

2.3 Mesures par XPS. Nous présentons ici un bref survol des résultats obtenus par XPS sur une série d'échantillons greffés avec les mêmes quatre substrats, sur lesquels a été déposé un film de HfO_2 (épaisseur visée : 3 nm). Sur les figures 58 – 61 qui synthétisent ces résultats, les traits pleins représentent les spectres obtenus en détection normale (pour sonder la couche en profondeur), alors que les traits en pointillés représentent les spectres obtenus en détection rasante (pour étudier essentiellement la surface des échantillons). Les spectres Hf4d, présentés sur la Figure 58, laissent apparaître pour chaque type de substrat organique des pics larges et intenses. Ceci laisse présager la présence d'une couche homogène et parfaitement couvrante de HfO_2, d'une épaisseur d'au moins 3 nm.

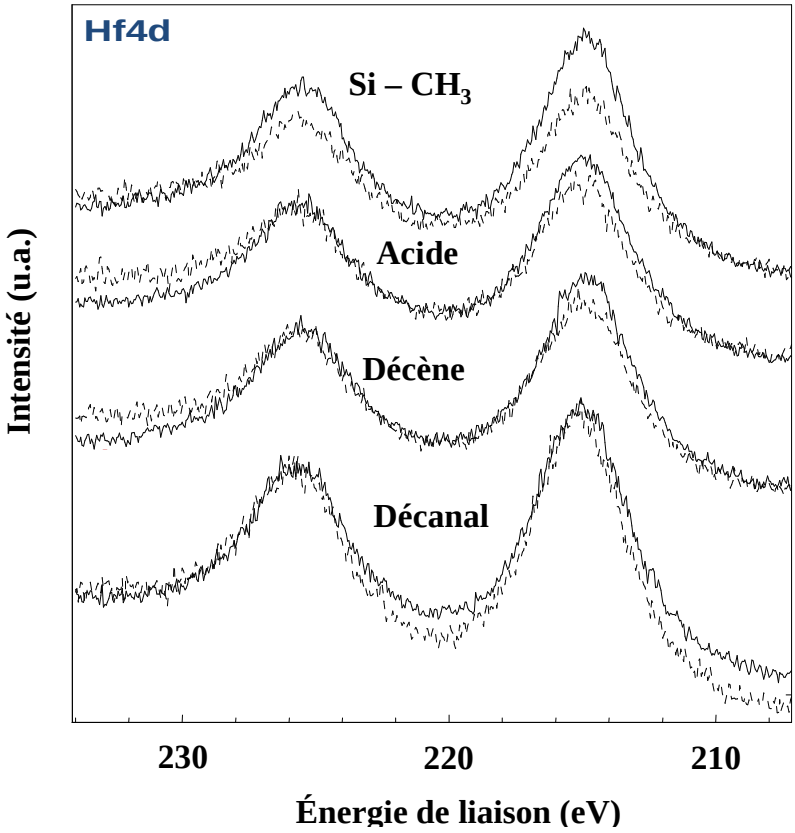


Figure 58. *Spectres XPS Hf4d, en détection rasante (pointillés) et normale (traits pleins)*

La Figure 59 représente les quatre spectres XPS Si2p de la même série d'échantillons. On y observe des pics faibles, et ceci seulement en détection normale, ce qui indique que dans chaque cas la couche d'oxyde de hafnium est continue. De plus le spectre Si2p est compatible avec du silicium massif ou faiblement oxydé (degré d'oxydation + I). Aucune conclusion ne

peut être faite quant à la présence de SiO_2 car la fenêtre de mesure analysée ici n'est pas assez large.

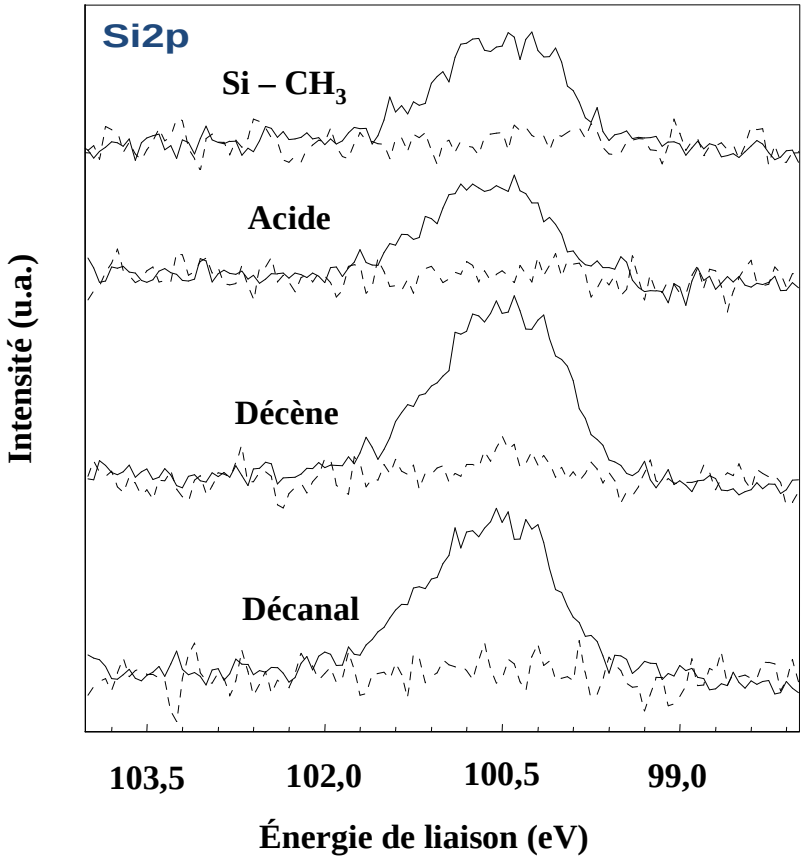


Figure 59. *Spectres XPS Si2p, en détection rasante (pointillés) et normale (traits pleins)*

Sur la Figure 60 représentant les spectres XPS Hf4s/O1s, nous constatons le déplacement chimique du pic de l'oxygène O^{2-} de sa position « habituelle » de 530,5 eV vers 531,5 eV, ce qui est dû au caractère isolant de la couche d'oxyde de hafnium. Le même déplacement est observé pour le silicium (ce qui milite pour l'attribution du Si2p à du silicium non oxydé). Nous observons aussi un épaulement du pic vers des énergies plus grandes (vers 533,5 eV), qui est plus prononcé en détection rasante qu'en détection normale. Nous attribuons cet épaulement à la présence (en surface) de groupements hydroxyles, suite à l'hydrolyse de HfO_2 au contact de l'humidité atmosphérique.

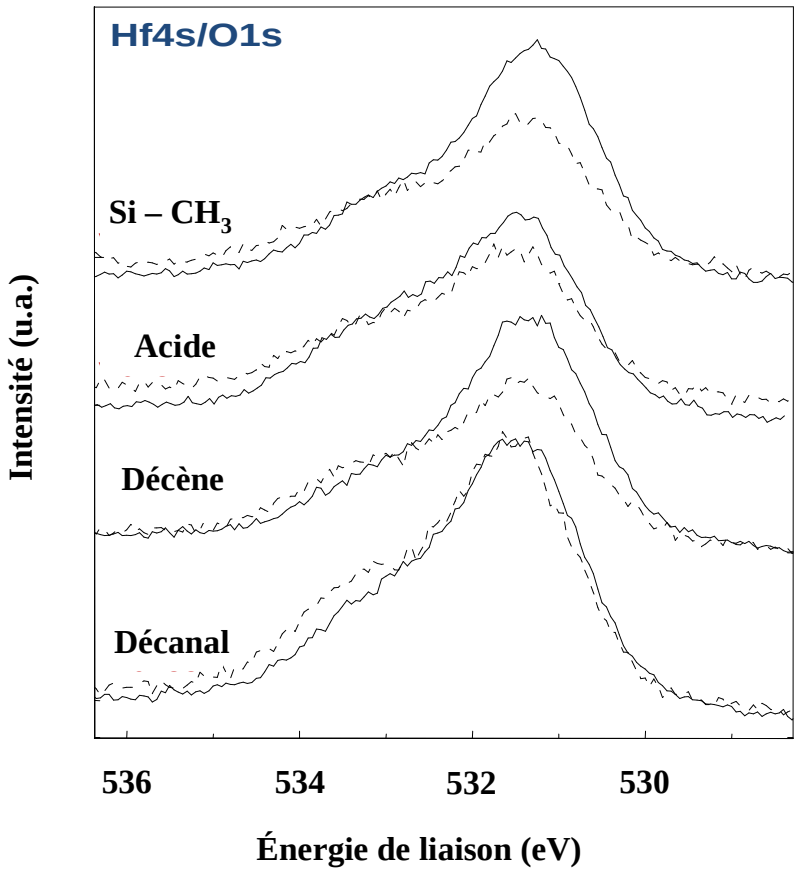


Figure 60. *Spectres XPS Hf4s/O1s, en détection rasante (pointillés) et normale (traits pleins)*

Les spectres XPS C1s (Figure 61) montrent la présence d'un pic à ~286,5 eV, qui est attribuable au carbone. Ce pic est 2 à 3 fois plus grand en détection rasante qu'en détection normale, ce qui est compatible avec une contamination en surface. L'absence de déplacement du pic entre détection rasante et détection normale suggère que le contenu en carbone de la couche dans le volume est faible.

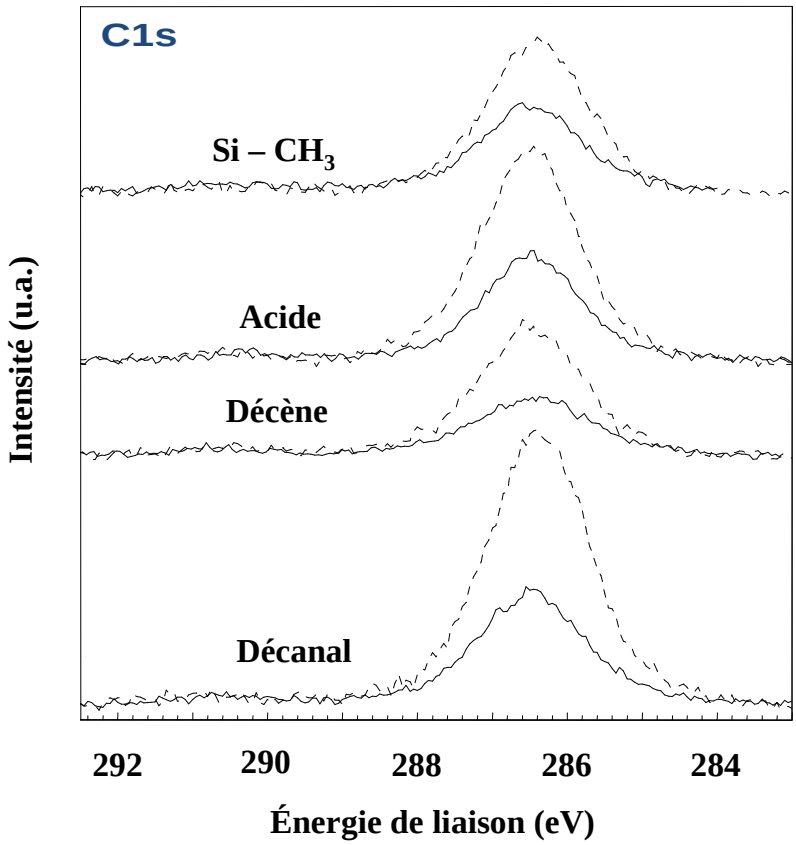


Figure 61. *Spectres XPS C1s, en détection rasante (pointillés) et normale (traits pleins)*

2.4 Réflectométrie de rayons X. Les mesures de réflectométrie de rayons X réalisées au LMGP permettent en principe de déterminer précisément les épaisseurs des films de HfO_2 déposés. La modélisation de la couche d'interface s'avère en fait difficile, car le modèle doit tenir compte de la présence de matière organique. Il nous est impossible de prédire *a priori* l'épaisseur de la couche organique restée entre le silicium et le HfO_2, car nous ne connaissons pas l'évolution d'une couche organique greffée lors du chauffage rapide et en une seule étape de la température ambiante à 350 °C. Nous présentons sur la Figure 62 la courbe de réflectométrie des rayons X correspondant au dépôt de HfO_2 sur la couche organique greffée avec le décène. L'épaisseur de HfO_2 visée lors du dépôt est de 5 nm.

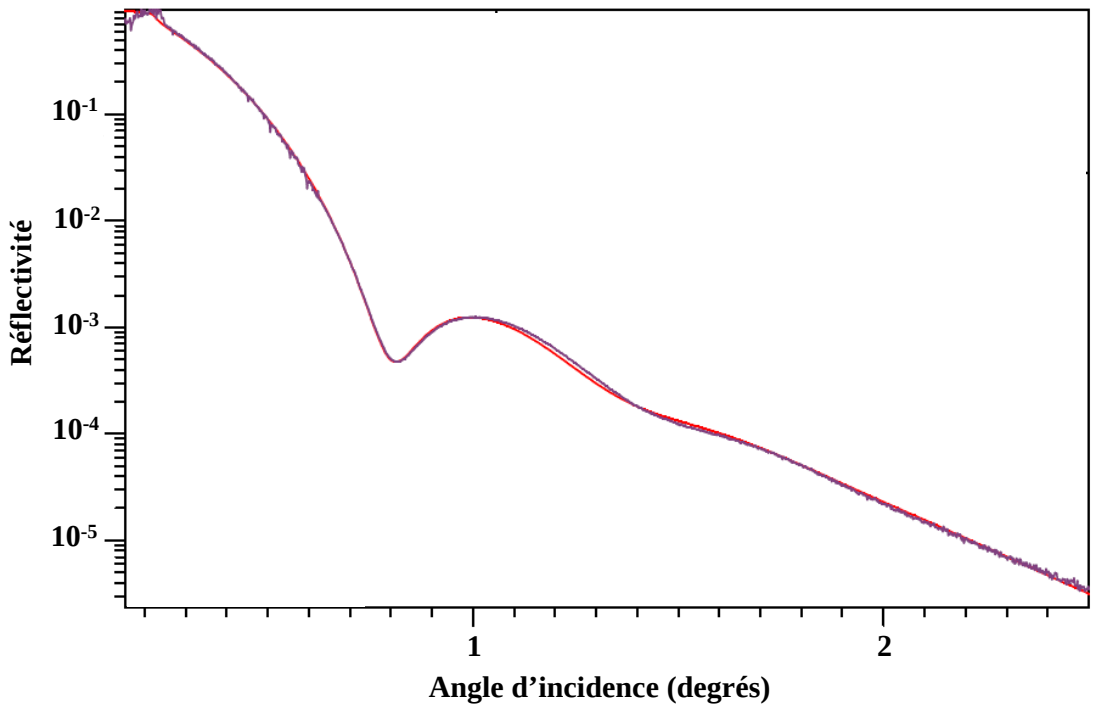


Figure 62. *Courbe de réflectométrie des rayons X (en noir) et courbe de simulation (en rouge) utilisant un modèle tri–couche SiO_2 / décène / HfO_2. Epaisseur de HfO_2 : 6,3 nm ; densité de la couche : 8,6 gcm^{-3}. Epaisseur de la couche organique : 1,5 nm, épaisseur de SiO_2 : 0,8 nm.*

Un modèle tri–couche SiO_2 / décène / HfO_2 permet de simuler convenablement la courbe de réflectométrie des rayons X expérimentale. Avec cet ajustement, nous obtenons une épaisseur de HfO_2 de 6,3 nm, la densité de l'oxyde étant de 8,6 gcm^{-3}. L'épaisseur de la couche organique est de 1,5 nm et celle de SiO_2 est de 0,8 nm environ. Il est aussi possible d'ajuster la courbe expérimentale par une courbe simulée à partir d'un modèle bi–couche SiO_2 / HfO_2. Dans ce cas, l'épaisseur de HfO_2 reste égale à ~ 6,3 nm, alors que celle de SiO_2 devient 1,6 nm. Nous avons obtenu des ajustements satisfaisants dans le cas de substrats organiques greffés à partir de molécules organiques longues (décanal, décène et acide undécylénique), et ce pour les deux modèles simulés (SiO_2 / HfO_2 et SiO_2 / couche organique / HfO_2). Nous rassemblons dans le Tableau 1 ci-dessous les données obtenues en mesurant les épaisseurs des différentes couches de ces structures dans le modèle tri–couche. Afin de faire le lien avec les propriétés électriques de ces couches, nous représentons les épaisseurs physiques des couches, mais aussi leurs épaisseurs équivalentes d'oxyde (EOT : *Equivalent Oxide Thickness*). La valeur de EOT se calcule à partir de l'épaisseur physique d'une couche $t_{matériau}$, de la constante diélectrique du matériau $\varepsilon_{matériau}$, et de la constante diélectrique de la silice ε_{Silice} (valeur communément acceptée : 3,9) :

$$\mathbf{EOT} = \frac{\varepsilon_{Silice}}{\varepsilon_{matériau}} t_{matériau}$$

La valeur de la constante diélectrique du HfO_2 amorphe a été évaluée à 26 [92], et celle d'une couche alkyle de 10 atomes de carbone à 2,3 [93]. Le Tableau 9 réunit les valeurs des épaisseurs physiques et des EOT pour les substrats organiques obtenus par greffage de décanal, décène, et d'acide undécylénique. L'épaisseur des films de HfO_2 varie entre 6,3 et 6,8 nm.

Substrat organique	Structure (couches)	Epaisseur physique (nm)	EOT calculé (nm)
Décanal	HfO_2	6,7	1
	Couche organique	3,8	6,4
	SiO_2	1,2	1,2
	Total	11,7	8,6
Décène	HfO_2	6,3	0,9
	Couche organique	1,5	2,6
	SiO_2	0,8	0,8
	Total	8,6	4,3
Acide Undécylènique	HfO_2	6,6	0,9
	Couche organique	1,2	2,1
	SiO_2	1,3	1,3
	Total	9,1	4,3

Tableau 9. *Epaisseurs physiques et EOT des différentes couches des structures utilisant les couches greffées avec le décanal, le décène et l'acide undécylénique. Ces épaisseurs ont été obtenues en ajustant les courbes de réflectométrie de rayons X.*

On remarquera dans le Tableau 9 que l'épaisseur de la couche alkyle greffée avec le décanal est anormalement élevée, ce qui donne in fine l'épaisseur physique et l'EOT les plus élevées des trois structures. Dans les deux autres cas, les épaisseurs des couches organiques apparaissent quelque peu surestimées, même dans l'hypothèse idéale où la couche aurait conservé toute son intégrité lors du dépôt. On touche là probablement une limite de la présente modélisation. Du point de vue de la minimisation de l'EOT, on s'aperçoit du rôle

handicapant joué par la couche organique. En effet, la constante diélectrique de la couche organique étant presque deux fois plus petite que celle de SiO_2, on trouve alors que sa contribution dans l'EOT de la structure est considérable (entre 50% et 75% dans les trois cas considérés).

En essayant de diminuer la contribution de l'interface organique à l'EOT, nous nous sommes orientés vers des couches organiques très minces. Ceci a été l'une des principales motivations nous conduisant à travailler avec des surfaces de silicium méthylées. Malheureusement, aucun modèle ne permet de simuler correctement la courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X pour le substrat de silicium méthylé. La trop grande dispersion des valeurs de l'épaisseur de la couche d'interface Si–CH_3 (incertitude = 0,5 nm pour une épaisseur de la couche organique de 0,4 nm) ne permet pas de considérer comme fiables les résultats obtenus dans ce cas. Cette incapacité à modéliser correctement les courbes de réflectivité peut être rapprochée de l'aspect rugueux des couches de HfO_2 déposées sur ces substrats tel que révélé par les mesures en AFM (Figure 53 b).

2.5 Mesures électriques. Des caractérisations électriques courant – tension et capacité – tension ont été réalisées sur ces échantillons au CEA – LETI, par Serge BLONKOWSKI. Le contact arrière a été réalisé par mouillage avec l'eutectique Indium – Gallium, et le contact sur l'oxyde a été réalisé par dépôt d'électrodes d'or (surface active de 70 µm × 70 µm) par évaporation au LMGP.

La Figure 63 montre une caractéristique I(V) d'une structure ayant comme substrat organique de départ la couche alkyle (greffage avec le décène). On constate qu'il existe un effet redresseur comme on peut s'y attendre. Les valeurs du courant traversant notre structure (densité de courant : 10^{-4} – 10^{-1} A/cm²) sont assez faibles, mais semblent cependant un peu plus grandes que ce qu'on pourrait attendre compte tenu des épaisseurs d'oxyde déposées. Ceci peut s'expliquer par la rugosité importante des couches d'oxyde, le courant étant dominé par les régions où l'oxyde est localement plus mince.

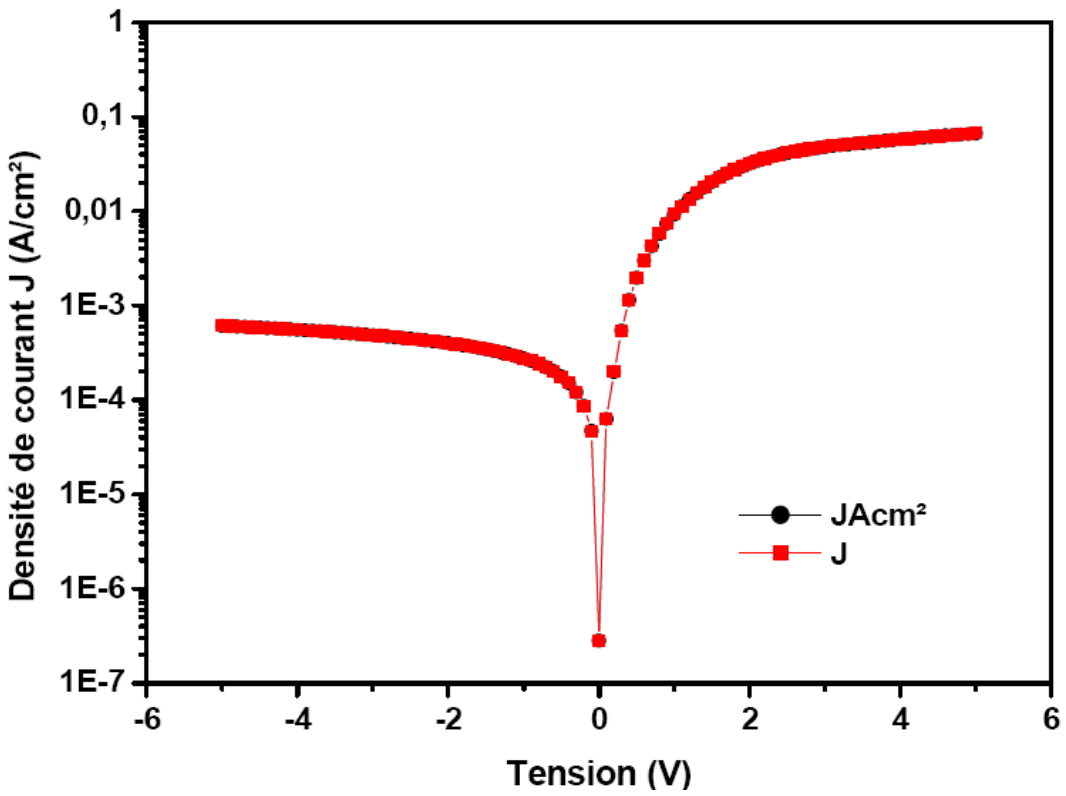


Figure 63. *Courbe I(V) pour le substrat greffé avec le décène.*

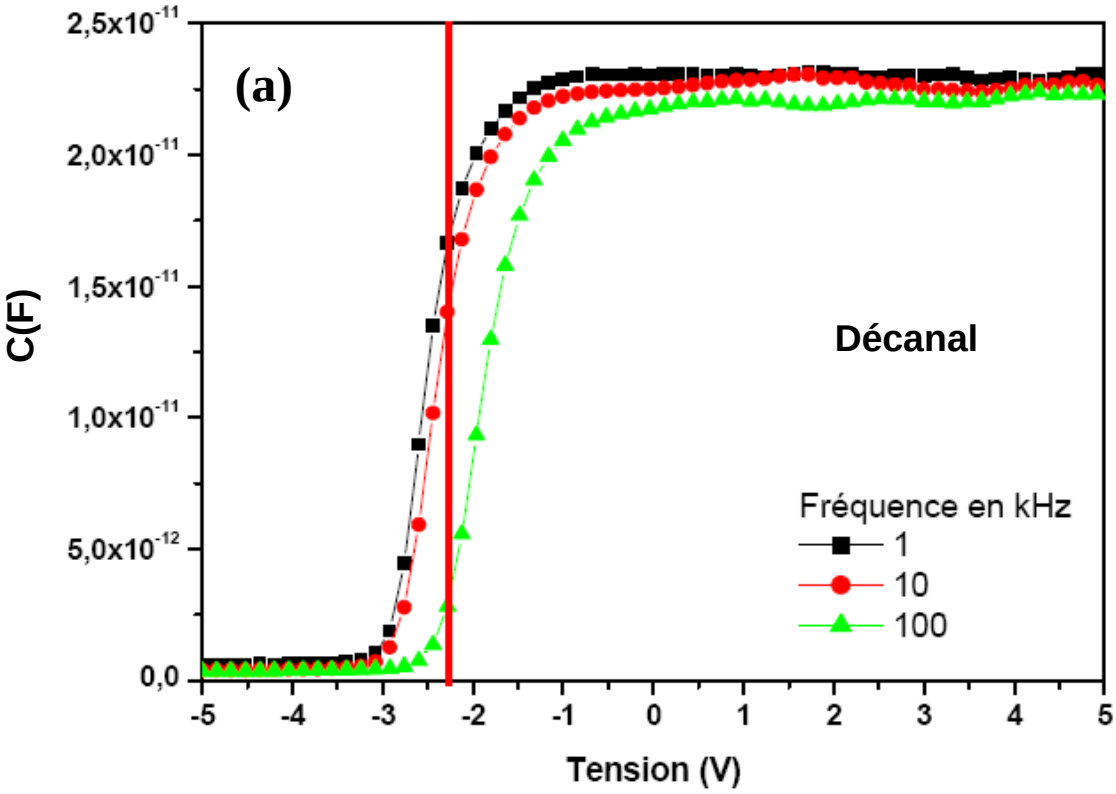
Nous allons tenter d'exploiter les courbes C(V) enregistrées pour les différentes structures et comparer les résultats ainsi extraits aux données obtenues par réflectométrie de rayons X. Cette comparaison nous aidera à mieux comprendre les propriétés des films déposés, et à conclure sur la fiabilité du modèle tri–couche. Pour des raisons évoquées ci-dessous, nous allons présenter en détail seulement les résultats relatifs aux structures utilisant des couches organiques greffées à partir de molécules organiques longues (décanal, décène et acide undécylénique).

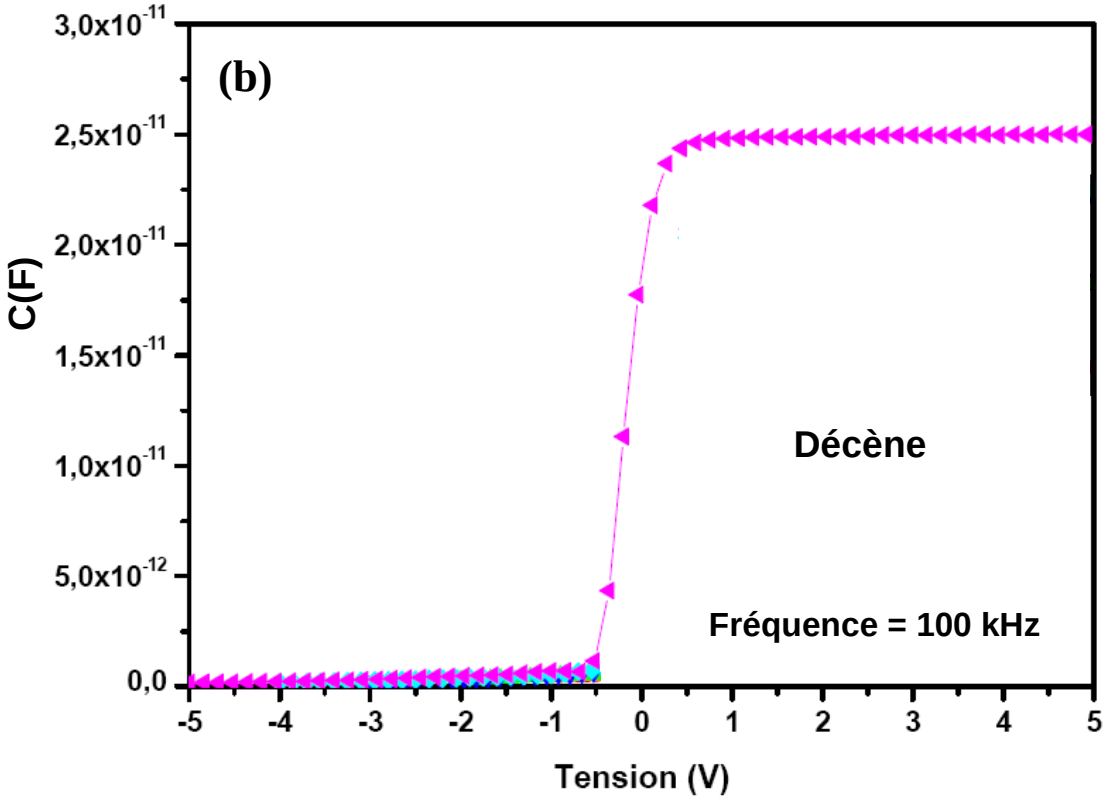
Pour chacun des trois substrats organiques considérés, nous allons extraire la valeur de la capacité en régime d'accumulation, et calculer l'EOT correspondant. Pour cela, on assimile la capacité de la structure en accumulation à celle d'un condensateur plan à armatures parallèles :

$$C = \frac{\varepsilon_{Silice}\varepsilon_0 \; S}{EOT}$$

Dans cette formule, ε_{Silice} = 3,9 ; ε_0 = 8,85 × 10^{-12} F/m, et la surface active (70µm × 70µm) $\boldsymbol{S}$ = 4,9 × 10^{-9} m². On obtient donc : C (en 10^{-10} F) = 1,69 / EOT (en nm) ou, inversement : EOT (en nm) = 1,69 / C (en 10^{-10} F).

La Figure 64 présente les caractéristiques C(V) des trois structures avec les différentes couches organiques étudiées ici. Pour le décanal, la capacité en accumulation est quasiment identique quelle que soit la fréquence du signal sinusoïdal. La valeur moyenne de la capacité est de ~$2,2 \times 10^{-11}$ F, ce qui donne un EOT de 7,7 nm. Notons que ce résultat est assez proche de celui qui a été obtenu par ajustement des courbes de réflectométrie de rayons X (Tableau 9). La courbe C(V) dans le cas du décène, obtenue avec une fréquence du signal sinusoïdal de 100 kHz, donne une capacité en accumulation de ~$2,5 \times 10^{-11}$ F. L'EOT correspondant à cette capacité est de 6,8 nm. Pour l'acide undécylénique, la capacité dépend plus fortement de la fréquence, et pour 10 kHz on a une valeur de ~$2,3 \times 10^{-11}$ F, qui donne un EOT de 7,3 nm. Nous remarquons ainsi que pour les deux derniers types de substrat organique, il n'y a plus d'accord entre les EOT des structures déterminés par réflectométrie et ceux obtenus à partir des caractéristiques C(V). Une explication possible de cela nous est suggérée par la présence possible de matière organique incorporée dans la couche de HfO_2. Les inclusions de matière organique seraient alors responsables de la diminution sensible de la « vraie » constante diélectrique de la couche de HfO_2. Avec une constante diélectrique plus petite que celle considérée pour nos calculs, l'EOT d'une telle couche serait plus grand. La même remarque vaut pour la couche obtenue à partir du décanal, mais nous avons vu que dans ce cas l'EOT déduite des mesures de réflectivité est dominée par une valeur de l'épaisseur visiblement exagérée pour la couche organique. Plutôt que de matière organique incorporée dans la couche de HfO_2 (ce qui apparaît peu vraisemblable au niveau quantitatif), il pourrait s'agir de matière organique restant à la surface de la couche de HfO_2 (non prise en compte dans les modèles de réflectométrie X). Notons enfin que les couches de HfO_2 sont assez rugueuses (rugosité de l'ordre de 1 nm pour une épaisseur physique de ~6,5 nm). Il est donc possible que localement l'épaisseur de la couche déposée varie considérablement, donnant ainsi des valeurs de capacité peu fiables (et limitant aussi la précision des modèles pour l'interprétation des mesures de réflectivité).


(a)
Décanal
Fréquence en kHz
1
10
100
C(F)
Tension (V)
2,5x10-11
2,0x10-11
1,5x10-11
1,0x10-11
5,0x10-12
0,0
-5
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5


(b)
Décène
Fréquence = 100 kHz
C(F)
Tension (V)
3,0x10-11
2,5x10-11
2,0x10-11
1,5x10-11
1,0x10-11
5,0x10-12
0,0
-5
-4
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
5

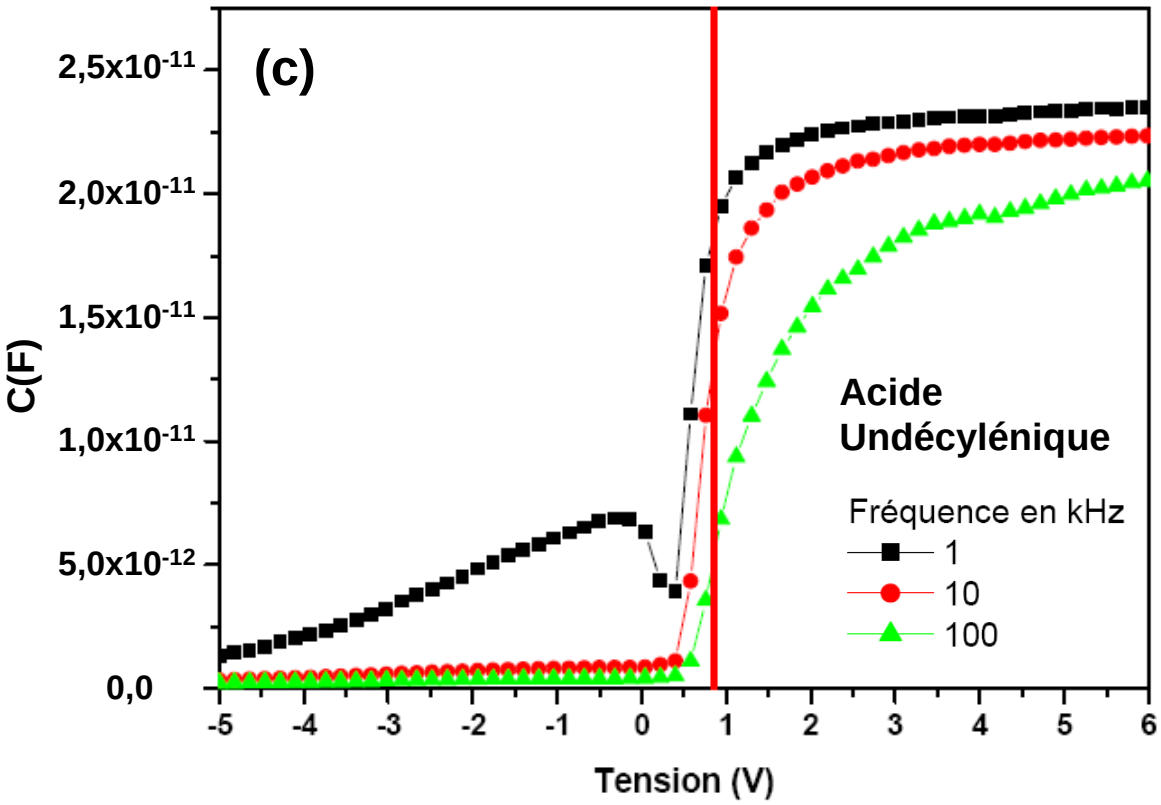


Figure 64. *Caractéristiques C(V) des structures utilisant les trois substrats organiques étudiés : décanal (a), décène (b) et acide undécylénique (c)*

Les mesures électriques effectuées sur des structures utilisant comme substrat la surface de silicium méthylée n'ont pas donné des résultats reproductibles, et dans certains cas le courant mesuré est beaucoup plus grand que pour les autres structures. Nous présentons sur la Figure 65 les caractéristiques C(V) d'une telle structure, montrant que le régime d'accumulation est fortement perturbé pour toutes les fréquences du signal sinusoïdal. Dans ces conditions, il est difficile d'en extraire une capacité. On peut supposer qu'ayant une rugosité plus importante, la surface de silicium méthylée présente un nombre significatif de courts-circuits locaux, à l'origine des fortes fluctuations de la capacité.

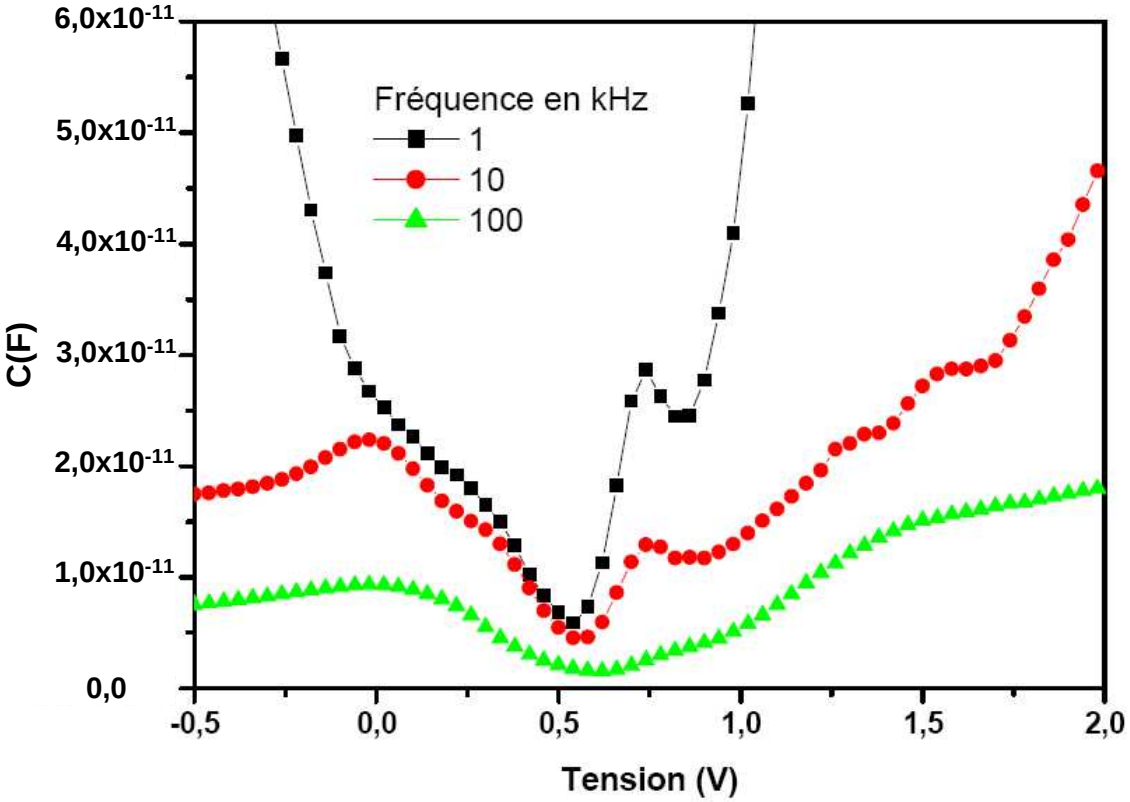


Figure 65. *Caractéristiques C(V) d'une structure avec un substrat organique Si–CH_3.*

3. Conclusions

Nous avons effectué le dépôt de films d'oxyde de hafnium sur différents substrats organiques par MOCVD.

La spectroscopie infrarouge en géométrie ATR en utilisant un prisme de germanium démontre la présence de l'oxyde de hafnium, essentiellement amorphe, et une faible oxydation du silicium. La présence de HfO_2 est également mise en évidence par des analyses XPS qui indiquent que la couche est continue, homogène et parfaitement couvrante.

L'analyse par FTIR utilisant les échantillons mêmes comme prismes permet de comparer la quantité de groupements organiques avant et après le dépôt de l'oxyde. De manière assez étonnante, la quantité de groupements CH_x est comparable avant et après le dépôt. On trouve même un massif des CH_x dans le cas du substrat de silicium méthylé, ce qui nous conduit à conclure que la couche d'oxyde n'est pas totalement exempte de contaminations organiques. La présence notable de matière organique en surface de la couche d'oxyde est confirmée par l'analyse XPS. Ces contaminations superficielles proviennent probablement de la décomposition incomplète du précurseur et/ou du solvant. L'étude en

parallèle d'échantillons témoins indique une perte partielle des chaînes greffées dans le cas des décyles et des décoxyles.

La surface des échantillons est naturellement couverte par des liaisons –OH, suite à l'hydrolyse du HfO_2 en surface. Cette analyse montre très peu d'oxydation du silicium, mais il existe toutefois des niveaux d'oxydation différents selon le substrat organique accueillant la couche d'oxyde. Ainsi, l'oxydation la plus importante apparaît dans le cas de couches organiques greffées à partir du décanal et du décène ; pour la couche greffée à partir de l'acide elle est moins évidente ; finalement l'oxydation est indétectable dans le cas de la couche méthylée.

Les images des couches d'oxyde de hafnium obtenues par AFM montrent que la structure en terrasses larges avec de longues marches rectilignes et parallèles est essentiellement préservée, mais que les couches présentent une rugosité non négligeable. Toutefois les couches déposées sur une surface méthylée présentent une rugosité nettement plus importante. Ce résultat est à première vue paradoxal, car on pourrait s'attendre à ce que la couche méthylée, ultramince et très stable, permette au contraire d'obtenir une rugosité minimale. Ce résultat révèle une difficulté de nucléation pour la couche de HfO_2 sur le substrat méthylé. Pour les autres substrats, les courbes de simulation obtenues par réflectométrie de rayons X indiquent également une rugosité assez importante, de l'ordre de 1 nm pour une épaisseur physique de 6,5 nm de l'oxyde (pour une épaisseur visée de 5 nm). Cette même technique permet, à partir d'un modèle tri–couche SiO_2 / couche organique / HfO_2, d'obtenir l'épaisseur du film de silice, ainsi que celle de la couche organique, bien que le modèle ne soit pas le seul possible. Nous utilisons ces résultats pour calculer l'EOT des structures, à partir des valeurs des constantes diélectriques des films amorphes de HfO_2 élaborées au LMGP ($k \sim 26$) et des couches alkyles (permittivités trouvées dans la littérature).

Enfin, les caractérisations électriques ont pu être exploitées pour les couches déposées sur les substrats greffés à partir du décanal, du décène et de l'acide undécylénique. Ainsi, les caractéristiques I(V) montrent que les structures sont traversées par des courants assez faibles. A partir des capacités extraites des régions d'accumulation des caractéristiques C(V), on trouve des valeurs d'EOT des structures qui sont comparables avec celles calculées à partir des mesures de réflectométrie de rayons X et des constantes diélectriques trouvées dans la littérature. Les différences résiduelles sont probablement dues à la présence de matière organique dans la couche d'oxyde et à la rugosité importante des surfaces. Le régime d'accumulation est fortement perturbé pour les couches déposées sur substrat de silicium

méthylé, ce qui est probablement attribuable à la rugosité plus importante des couches, responsable de l'apparition d'un nombre important de courts-circuits locaux.

Au total, les résultats obtenus sur des substrats greffés avec des molécules longues montrent que la protection apportée par la couche organique n'est pas suffisante pour préserver complètement la surface de silicium de l'oxydation, que la barrière organique soit greffée au silicium par des liaisons Si–C ou Si–O–C. La couche de groupements méthyles apporte cette protection, mais on fait alors face à un problème de nucléation lors de la croissance de l'oxyde HfO_2 (on ne rencontre pas ce problème sur les autres couches, probablement en raison de la désorption partielle – pour l'acide –, ou plus importante – pour le décène ou le décanal – qui permet de créer des centres de nucléation pour la croissance de HfO_2).

Compte tenu des résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales décrites dans ce chapitre, nous sommes donc amenés à penser que le dépôt de HfO_2 démarre préférentiellement sur les îlots de SiO_2 (Figure 66). Ceci explique la rugosité « anormale » des couches, ainsi que leur tendance à présenter des « courts-circuits ». La présence d'un grand nombre de ces « courts-circuits » est d'autant plus probable que le silicium est peu oxydé (ce qui explique le régime d'accumulation très perturbé dans le cas du substrat $Si–CH_3$).

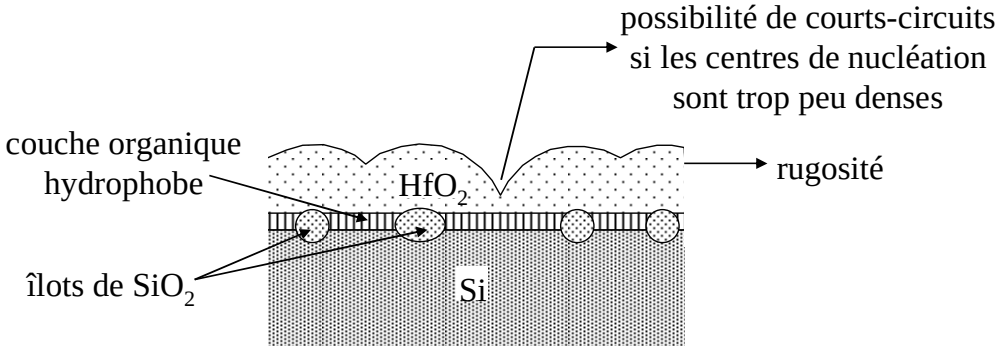


Figure 66. *Schéma de la formation de couches de HfO_2 sur les surfaces greffées.*

Nos résultats soulignent donc l'intérêt qu'il y aurait à avoir un substrat protégé par une couche ultramince et ultra stable, type méthylée, mais possédant un caractère hydrophile de nature à favoriser la croissance de HfO_2.

Conclusion

Cette thèse a suivi les deux approches envisagées initialement. Ainsi, nous avons réalisé une étude détaillée des couches alcoxyles, en étudiant les différents aspects liés à la préparation de ces couches, leur résistance au traitement thermique et le mécanisme de désorption. Afin d'utiliser les couches organiques greffées comme support pour le dépôt d'un matériau *high-k* qui empêcherait la formation de la silice, nous avons déposé des films de HfO_2 sur différentes couches organiques.

En réalisant par greffage thermique l'accrochage de monocouches alcoxyles à la surface du Si (111) par la liaison Si–O–C, nous espérions pouvoir nous affranchir des problèmes de stabilité thermique constatés pour les couches alkyles. L'analyse quantitative des spectres infrarouges des surfaces greffées nous a permis de calculer des taux de greffage d'environ 33% pour les monocouches provenant d'un alcool et de 50% pour celles provenant d'un aldéhyde. Les images AFM ont mis en évidence une surface greffée homogène, présentant une structure en terrasses et marches monoatomiques parallèles et rectilignes.

Les études de stabilité thermique des couches alcoxyles nous ont permis de constater que la désorption des chaînes alcoxyles a lieu principalement selon un mécanisme de désorption favorisant une dissociation progressive des chaînes, par rupture des liaisons C–C. Ces constatations s'appuient sur l'évolution du rapport CH_2/CH_3 au cours du traitement thermique et sa modélisation. Nous avons considéré un certain nombre de processus élémentaires de rupture des chaînes alcoxyles. Les probabilités relatives attribuées à ces processus élémentaires ont été estimées à partir de données thermodynamiques. Nous avons réalisé un programme de simulation numérique permettant de suivre l'évolution des quantités des groupements organiques tels les CH_2, CH_3, CH vinyliques et du rapport CH_2/CH_3 lorsque la désorption des molécules organiques est décomposée en ces processus élémentaires. Les évolutions prédites par la simulation ont ensuite été comparées aux données expérimentales, qui s'avèrent compatibles avec le modèle.

La désorption progressive des chaînes alcoxyles par rupture des liaisons C–C suggère que des chaînes plus courtes peuvent subsister en surface à des températures plus élevées. En supposant que les chaînes alcoxyles plus courtes pourraient être plus stables, nous avons exploré plusieurs voies de greffage et d'hydrolyse de chaînes organiques courtes sur le Si (111). Ce faisant, nous avons rencontré des difficultés diverses liées aux caractéristiques physico-chimiques des précurseurs ou des couches greffées. Ainsi, les acides courts

polymérisent dans la gamme de température utilisée pour le greffage (~100°C), et les essais de greffage de ces acides par voie électrochimique ont abouti à des surfaces fortement oxydées. Le greffage thermique des esters courts a permis de s'affranchir de cette limitation. Cependant, nos essais d'hydrolyse effectués afin de rendre ces surfaces hydrophiles n'ont pas été concluants. Nous avons également tenté de greffer un aldéhyde protégé, mais l'encombrement stérique provoqué par les molécules greffées empêche l'accès des autres molécules aux sites Si–H voisins, et ceci donne un très faible taux de greffage.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons étudié les dépôts de films d'oxyde de hafnium par MOCVD sur des surfaces de Si (111) couvertes par une couche organique ultramince. Ainsi, nous avons effectué des dépôts de HfO_2 sur des couches alkyles, accrochées au silicium par des liaisons Si–C, mais aussi sur des couches alcoxyles, qui sont liées au silicium par des liaisons Si–O–C. Nous avons aussi varié la longueur de la chaîne, ainsi que la nature hydrophile / hydrophobe des groupements terminaux des couches organiques greffées.

Les caractérisations des couches obtenues par dépôt MOCVD montrent la présence de l'oxyde de hafnium, essentiellement amorphe, et une faible oxydation du silicium. Les couches déposées sont continues, homogènes et parfaitement couvrantes. Elles contiennent des inclusions de groupements organiques, qui proviennent probablement de la décomposition incomplète du précurseur. L'étude en parallèle d'échantillons témoins indique une perte partielle des chaînes greffées dans le cas des décyles et des décoxyles. La surface des échantillons est couverte par des liaisons –OH, ce qui s'explique par l'hydrolyse du HfO_2 en surface.

Les images morphologiques des couches d'oxyde montrent une rugosité importante. Néanmoins, la structure de la surface greffée, avec des terrasses larges et de longues marches rectilignes et parallèles, est essentiellement préservée. L'épaisseur physique de l'oxyde déposé sur trois des quatre substrats organiques (couches greffées à partir du décanal, décène et acide undécylénique) est de l'ordre de 6,5 nm, pour une épaisseur visée de 5 nm. Aucun modèle simple ne permet d'ajuster convenablement les résultats obtenus dans le cas du substrat Si–CH_3. Enfin, les caractérisations électriques montrent des résultats concluants seulement pour les mêmes trois des quatre substrats organiques, elles ne s'avèrent pas reproductibles pour le substrat de silicium méthylé. Ainsi, les caractéristiques I(V) des trois premières structures montrent qu'elles sont traversées par des courants assez faibles. Les capacités extraites des régions d'accumulation des caractéristiques C(V) donnent des valeurs

des épaisseurs équivalentes d'oxyde des structures en accord avec celles calculées par d'autres méthodes. Les différences dans ces valeurs sont probablement dues à la présence de matière organique sur la couche d'oxyde et à la rugosité importante des surfaces. Le régime d'accumulation est fortement perturbé pour le substrat de silicium méthylé.

In fine, nos résultats semblent indiquer la validité de l'approche entreprise ainsi que les difficultés associées. Les couches organiques peuvent subsister à la température du dépôt et préserver ainsi, au moins en partie, le silicium de l'oxydation. Toutefois, l'obtention de couches de faible rugosité avec un EOT satisfaisant requiert des molécules ultra–courtes ayant une terminaison appropriée pour la nucléation du dépôt. La réalisation de telles couches reste à ce jour un objectif à atteindre.

Annexe 1. Calibration des mesures infrarouges pour le calcul de taux de greffage

Pour pouvoir calculer le taux de greffage de chaînes organiques sur une surface, il est nécessaire de faire une calibration permettant de déterminer les règles de calcul de la correspondance entre la concentration de l'espèce à calibrer dans un solvant et l'amplitude des pics infrarouges de cette espèce. Nous présentons d'abord les fondements théoriques d'un tel calcul, nous détaillerons ensuite une application numérique dans un cas particulier (la calibration du groupement C=O du glycolate de méthyle, dissous dans l'éthanol VLSI). Enfin, nous passons en revue les autres calibrations utilisées pour le calcul de taux de greffage.

L'absorption de la couche interfaciale existante entre le silicium et le vide (pour l'étude d'une surface greffée) se traduit par une variation de l'intensité réfléchie.

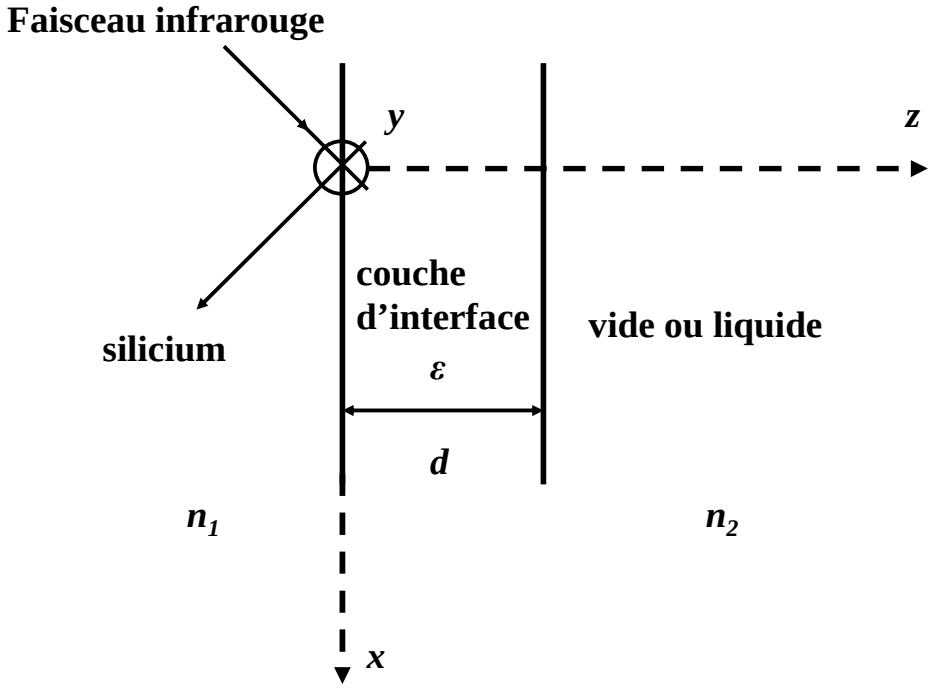


Figure 67. *Schéma de la couche absorbante entre le silicium et le vide (ou le liquide). Le faisceau infrarouge incident est atténué par cette couche d'interface. Dans cette configuration, le milieu adjacent d'indice n_2 est considéré non absorbant.*

Dans la configuration géométrique de nos expériences schématisée sur la Figure 67, nous considérons que l'épaisseur *d* de la couche absorbante est négligeable devant d'autres longueurs du problème. Il est alors possible d'obtenir l'absorption de la couche en polarisation p et s en linéarisant les expressions de la réflectivité [94] :

$$Abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y(\varepsilon_y'' d)$$

$$Abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} [I_x(\varepsilon_x'' d) + I_z \frac{n_2^4}{\varepsilon_z'^2 + \varepsilon_z''^2}(\varepsilon_z'' d)]$$

Dans ces expressions, ε' et ε'' sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ε. Les quantités I_x, I_y et I_z sont les composantes (sans dimensions) de l'intensité du champ électrique à la surface selon les trois directions de l'espace *x*, *y* et *z*. Ces coefficients se calculent à partir des équations de Maxwell [94] :

$$I_x = \frac{4n_1^2\cos^2\varphi(n_1^2 sin^2\varphi - n_2^2)}{n_2^4\cos^2\varphi + n_1^4\sin^2\varphi - n_1^2 n_2^2}$$

$$I_y = \frac{4n_1^2\cos^2\varphi}{n_1^2 - n_2^2}$$

$$I_z = \frac{4n_1^4\sin^2\varphi\cos^2\varphi}{n_2^4\cos^2\varphi + n_1^4\sin^2\varphi - n_1^2 n_2^2}$$

Ici, φ est l'angle d'incidence, qui est le même que l'angle du prisme utilisé (46°), n_1 l'indice du silicium et n_2 l'indice du milieu voisin (vide ou liquide). Notons que dans le cas de la polarisation s seule la composante I_y intervient, alors que les deux autres composantes I_x et I_z sont nécessaires pour la polarisation p.

Dans la mesure de l'absorption infrarouge du liquide adjacent, la couche interfaciale n'existe pas, mais l'indice du milieu absorbant est complexe, et s'écrit comme : $\check{n}_2 = n_2 - ik_2$. L'absorption du liquide est alors définie par la perte de l'intensité réfléchie par rapport à la réflexion totale. Pour une absorption suffisamment faible (k_2 petit), on peut négliger l'effet de la décroissance du champ électromagnétique à l'interface, et alors l'absorption est proportionnelle à la profondeur de pénétration δ du champ électrique, définie comme suit [95]:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2\sin^2\varphi - n_2^2}}$$

Dans ce qui suit, I_x, I_y et I_z sont les composantes de l'intensité du champ électrique pour l'interface silicium/vide, et I_x^0, I_y^0 et I_z^0 sont ces mêmes composantes dans le cas de l'interface silicium/liquide. L'absorption du liquide pour un milieu adjacent semi–infini en polarisation s et p est donnée par :

$$Abs_s^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y^0 2 n_2 k_2 \frac{\delta}{2}$$

$$Abs_p^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} (I_x^0 + I_z^0) 2 n_2 k_2 \frac{\delta}{2}$$

Nous supposons que l'absorption de la couche greffée superficielle a lieu de manière analogue à celle des molécules organiques dans le volume. Ainsi, les coefficients d'absorption correspondant aux vibrations νCO sont proportionnels à la concentration volumique des groupements CO dans la couche greffée comme dans le liquide.

Comme dans le corps de texte principal, pour le groupement organique analysé, nous notons N_{par} et N_{perp} le nombre équivalent d'oscillateurs correspondant à la projection de tous les dipôles dynamiques dans et, respectivement, perpendiculairement au plan de la surface. Le nombre total de dipôles dynamiques, qui va nous permettre in fine d'obtenir le nombre de groupements organiques par unité de surface, est $N_{total} = N_{perp} + N_{par}$. Notons que pour un milieu isotrope $N_{perp} = N_{total}/3$ et $N_{par} = 2 \times N_{perp}$.

$$\frac{N_{perp}/d}{C/3} = \frac{\varepsilon_z''}{\sqrt{\varepsilon_z'}} \times \frac{1}{2k_2}$$

$$\frac{N_{par}/2d}{C/3} = \frac{\varepsilon_{x,y}''}{\sqrt{\varepsilon_{x,y}'}} \times \frac{1}{2k_2}$$

Nous supposons également que : $\sqrt{\varepsilon_z'} \sim \sqrt{\varepsilon_x'} = \sqrt{\varepsilon_y'} = n_2$

En injectant la dernière expression contenant N_{par} dans la première relation de cette annexe, nous exprimons l'absorption de la couche d'interface en polarisation s de la manière suivante :

$$Abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} I_y \frac{6 n_2 k_2 N_{par}}{2C}$$

En calculant le rapport Abs_s/Abs_s^0, nous obtenons :

$$\frac{Abs_s}{Abs_s^0} = \frac{I_y}{I_y^0} \times \frac{3}{C} \times \frac{N_{par}}{\delta}$$

On peut donc exprimer N_{par} :

$$N_{par} = \frac{Abs_s}{Abs_s^0} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{C}{3} \times \delta$$

Nous recherchons maintenant une expression analogue de N_{perp}. Compte tenu des hypothèses simplificatrices que nous avons évoquées ci-dessus et du fait que la partie imaginaire de la fonction diélectrique du milieu adjacent ε_z'' est négligeable devant sa partie réelle ε_z', nous pouvons écrire l'absorption de la couche interfaciale en polarisation p :

$$Abs_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} \times \left[I_x \times \frac{N_{par}}{2} + \left[I_z \times \frac{1}{\varepsilon_z'^2} \right] N_{perp} \right] \frac{6 n_2 k_2}{C}$$

Pour éliminer le terme en $N_{par}/2$, on peut calculer :

$$I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_1 \cos\varphi} \times I_y \times \left[I_z \frac{1}{\varepsilon_z'^2} \right] \times N_{perp} \frac{6 n_2 k_2}{C}$$

On isole alors N_{perp} :

$$N_{perp} = \frac{\delta}{2} \times \frac{I_y^0}{I_y} \times \frac{C}{3} \times \frac{I_y \times Abs_p - I_x \times Abs_s}{Abs_s^0 \times \left[I_y \frac{1}{\varepsilon_z'^2} \right]}$$

Ces calculs ont été effectués pour une longueur d'onde donnée, mais ils sont transposables à l'intégrale du pic νCO, en calculant la valeur du paramètre pour le nombre d'onde correspondant au centre du pic.

Nous allons maintenant présenter une application numérique qui illustre le calcul des coefficients nécessaires pour déterminer N_{par} et N_{perp} dans le cas du glycolate de méthyle, dont la calibration a été effectuée en dissolvant ce produit dans l'éthanol VLSI. Pour cette molécule d'ester, le calcul du taux de greffage s'effectue à partir des aires du pic du groupement C=O en polarisation p et s. Les aires de ce pic sont notées Abs_p et Abs_s respectivement dans le cas de la couche greffée, et Abs_p^0 et Abs_s^0 pour la calibration dans le liquide. Pour toutes les expériences de calibration nous utilisons une cellule permettant d'être complètement remplie et vidée de liquide (Figure 68).

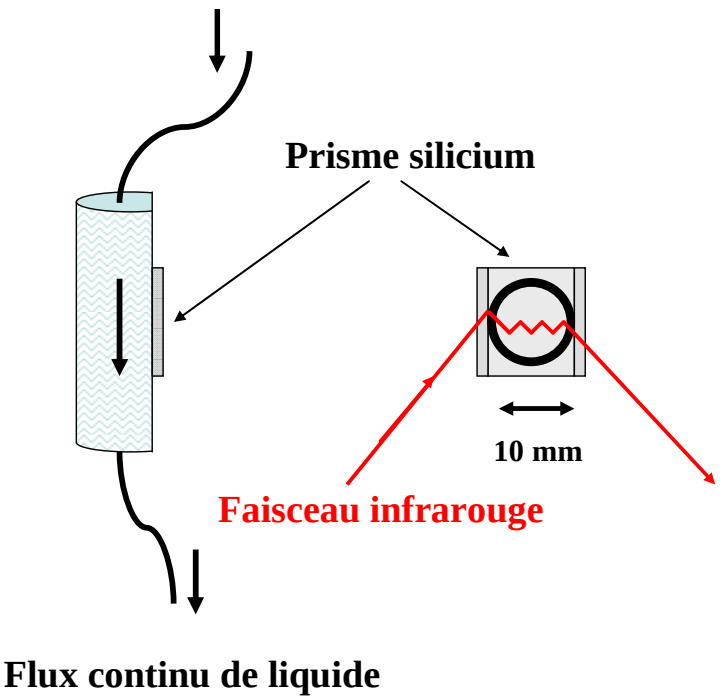


Figure 68. *Cellule en téflon pour les expériences de calibration.*

Le prisme de silicium a 10 mm de largeur environ et un angle de 46°. Durant l'expérience la cellule reste fixée et immobile dans l'enceinte purgée à l'azote, nous évitons ainsi les problèmes de ligne de base irrégulière dans les spectres infrarouges. Dans le cas particulier expliqué ici, nous préparons quatre solutions de concentrations volumiques de 2%, 3%, 5% et 10% de glycolate de méthyle dans l'éthanol. Nous avons choisi ce solvant en particulier car l'ester y est très soluble, et il ne présente pas de pic en infrarouge dans la région voisine du pic C=O de l'ester (1749 cm^{-1}).

Après une purge préalable de l'enceinte d'environ une heure, l'intérieur de la cellule est abondamment rincé par un flux continu d'éthanol VLSI pur, durant 15 minutes environ. Les spectres de référence en polarisation p et s sont enregistrés durant ce rinçage. Les solutions contenant l'ester traversent ensuite la cellule, dans l'ordre de la concentration croissante. Des spectres en polarisations p et s sont enregistrés pour chaque concentration. Nous présentons la série des quatre spectres en polarisation p, correspondant à chaque concentration d'ester sur la Figure 69.

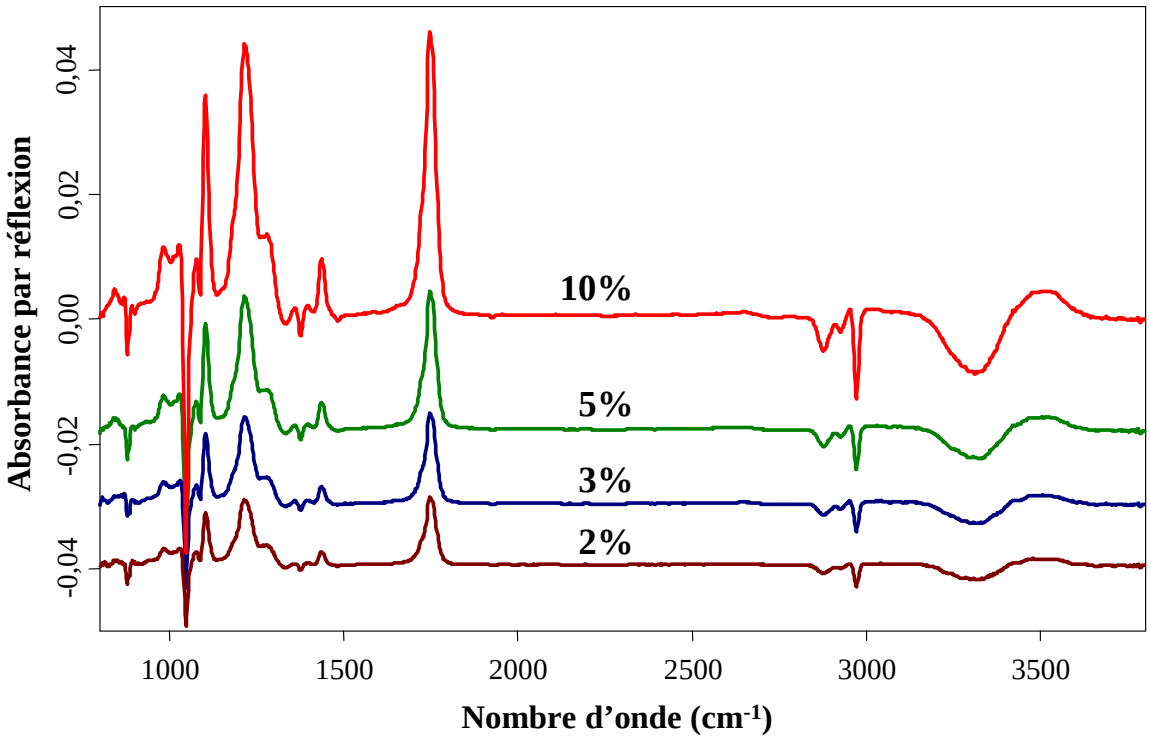


Figure 69. *Spectres infrarouges en polarisation p des solutions de différentes concentrations de glycolate de méthyle dans l'éthanol VLSI. La référence est le spectre enregistré avec l'éthanol pur.*

Sur chaque spectre infrarouge, nous mesurons l'intégrale du pic C=O, entre 1600 et 1870 cm^{-1}, et ce pour les polarisations p et s. Il existe une relation de proportionnalité entre la concentration *C* (exprimée en molécules/cm^3) des groupements C=O et la valeur de l'aire intégrale Abs_s^0 du pic C=O en polarisation s. La fonction $Abs_s^0 = f(C)$ est donc une droite, et nous calculons son coefficient directeur afin d'obtenir une valeur moyenne du rapport Abs_s^0/C. Le Tableau 10 rassemble les données obtenues.

C **(% volumique)**	***C*** **(molécules/cm^3) / 10^{20}**	Abs_s^0
2%	**1,56**	**0,2657**
3%	**2,34**	**0,3554**
5%	**3,90**	**0,5424**
10%	**7,80**	**1,1107**

Tableau 10. *Valeurs des aires intégrales du pic C=O en polarisation s, pour différentes concentrations de l'ester dans l'éthanol.*

Le coefficient directeur obtenu avec les valeurs du Tableau 10 est de $0{,}1432 \times 10^{-20}$. Nous utilisons dans la suite cette valeur pour exprimer le rapport Abs_s^0/C. Nous passons en revue les valeurs des autres paramètres :

φ = 46° ; νC=O = 1749 cm^{-1} ;

$n_{silicium}$ = 3,42 ; n_{EtOH} = 1,36 ; n_{vide} = 1 ;

I_y (pour l'interface Si / vide) = 1,92 ; I_y^0 (pour l'interface Si / EtOH) = 2,09 ;

Nous obtenons une profondeur de pénétration $\delta = 4{,}2 \times 10^{-5}$ cm

I_x (pour l'interface Si / vide) = 1,74 ; I_z (pour l'interface Si / vide) = 2,06 ;

Avec ces valeurs, nous obtenons les expressions suivantes :

$N_{perp} = 8{,}84 \times 10^{15} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$ et $N_{par} = 1{,}06 \times 10^{16} \times Abs_s$

Nous présentons maintenant dans le Tableau 11 les expressions des calibrations obtenues pour toutes les molécules calibrées à l'aide de cette technique.

Molécule	**Solvant**	**Groupement fonctionnel calibré**	
Acide Glycolique	**EtOH**	**C=O (~1740 cm^{-1})**	$N_{perp} = 6{,}58 \times 10^{15} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$
			$N_{par} = 6{,}77 \times 10^{15} \times Abs_s$
Acide Glyoxylique	**EtOH**	**C=O (~1740 cm^{-1})**	$N_{perp} = 6{,}73 \times 10^{15} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$
			$N_{par} = 7{,}12 \times 10^{15} \times Abs_s$
Glycolate de méthyle	**EtOH**	**C=O (~1749 cm^{-1})**	$N_{perp} = 8{,}84 \times 10^{15} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$
			$N_{par} = 1{,}06 \times 10^{16} \times Abs_s$
Glycolate d'éthyle	**EtOH**	**C=O (~1749 cm^{-1})**	$N_{perp} = 1{,}13 \times 10^{16} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$
			$N_{par} = 1{,}43 \times 10^{16} \times Abs_s$
Aldéhyde protégé	**EtOH**	**C–O–C (~1150 cm^{-1})**	$N_{perp} = 1{,}28 \times 10^{16} \times (1{,}92 \times Abs_p - 1{,}74 \times Abs_s)$
			$N_{par} = 1{,}62 \times 10^{16} \times Abs_s$

Tableau 11. *Valeurs des coefficients servant à calculer N_{par} et N_{perp} obtenus par la calibration des différents groupements organiques pour les molécules mentionnées au Chapitre IV.*

Annexe 2. Programme de Simulation (QBasic)

```
DIM n(1000), id(1000), x00(30, 30), x01(30, 30), x10(30, 30), x11(30, 30), xtot(2, 30)
npts = 1000

REM Mise en place de la table des probabilités de coupure
REM nombre de maillons maximum = 30
REM i=longueur de la chaîne, j=endroit de la coupure
CLS
INPUT "Prob. coupure chaîne saturée avec libération de CH4"; x1
INPUT "Prob. coupure chaîne saturée avec libération de C2H4"; x2
INPUT "Prob. de coupure chaîne insaturée avec libération C2H4"; x3
INPUT "Prob. de coupure chaîne insaturée avec libération C3H4"; x4
INPUT "Prob. de coupure chaîne insaturée avec libération C4H6"; x5
INPUT "Prob. de coupure chaîne insaturée avec libération C2H2"; x6
INPUT "Prob. de coupure avec couplage de deux voisins"; x7
FOR i = 1 TO 30: FOR j = 0 TO i - 1
x00(i, j) = 1!: x01(i, j) = 1!: x10(i, j) = 1!: x11(i, j) = 1!: NEXT j
x01(i, i - 1) = x1: x00(i, i - 1) = 0!: x11(i, i - 1) = 0!: x10(i, i - 1) = 0!
x01(i, 0) = 0!: x01(i, 1) = 0!: x11(i, 0) = 0!: x11(i, 1) = 0!: NEXT i
FOR i = 2 TO 30: x00(i, i - 2) = x2: x10(i, i - 2) = x6: x11(i, i - 2) = x3: NEXT i
FOR i = 3 TO 30: x10(i, i - 3) = x4: NEXT i: FOR i = 4 TO 30: x10(i, i - 4) = x5: NEXT i
x00(1, 0) = x7: x11(2, 0) = 0!: x11(3, 1) = 0!
PRINT
PRINT : PRINT "X00": FOR i = 1 TO 8: FOR j = 0 TO i - 1: PRINT x00(i, j); : NEXT j: PRINT : NEXT i
PRINT : PRINT "X01": FOR i = 1 TO 8: FOR j = 0 TO i - 1: PRINT x01(i, j); : NEXT j: PRINT : NEXT i
PRINT : PRINT "X10": FOR i = 1 TO 8: FOR j = 0 TO i - 1: PRINT x10(i, j); : NEXT j: PRINT : NEXT i
PRINT : PRINT "X11": FOR i = 1 TO 8: FOR j = 0 TO i - 1: PRINT x11(i, j); : NEXT j: PRINT : NEXT i

REM probabilité de coupure totale pour une chaîne donnée
REM i=longueur de la chaîne, 0/1=type de chaîne (saturée/insaturée)
FOR i = 1 TO 30: xtot(0, i) = 0!: xtot(1, i) = 0!
```

```
FOR j = 0 TO i - 1
xtot(0, i) = xtot(0, i) + x00(i, j) + x01(i, j)
xtot(1, i) = xtot(1, i) + x10(i, j) + x11(i, j)
NEXT j: NEXT i
REM FOR i = 1 TO 30: PRINT xtot(0, i), xtot(1, i): NEXT i

PRINT : INPUT "longueur de chaîne"; n0
INPUT "générateur de nombres aléatoires"; ir
INPUT "nom de fichier"; f$
OPEN f$ FOR OUTPUT AS #1
PRINT #1, "  t", "CH2sat", "CH3", "CHvinyl", "CH2sat/CH3"
REM                    Initialisation
REM n(i) donne la longueur de la chaîne en i, et id sa terminaison
REM id=0 si chaîne saturée; id=1 si double liaison a l'extrémité
FOR i = 1 TO npts: n(i) = n0: id(i) = 0: NEXT i: t = 0!

REM On va tirer au sort un point ou effectuer la coupure
REM probabilité totale de coupure sur tout l'échantillon
50 xt = 0!
FOR i = 1 TO npts: i1 = id(i): i2 = n(i): xt = xt + xtot(i1, i2): NEXT i
IF xt < .0001 GOTO 350

REM choix de l'endroit ou on coupe: xc peut varier de 0. a xt
xc = RND(ir) * xt
REM détermination du point i ou on va couper
xscan = 0!: i = 0
100 i = i + 1: IF i > npts THEN PRINT "problème"; xt, xc, xscan: GOTO 350
ist = i
i1 = id(i): i2 = n(i): xscan = xscan + xtot(i1, i2): IF xscan < xc GOTO 100

REM détermination du nombre de maillons m à conserver
sx = 0!: m = 0
IF i1 = 1 GOTO 200
REM recherche du maillon ou couper, cas d'une chaîne saturée
150 sx = sx + x00(i2, m): IF sx > xscan - xc GOTO 170
```

```
m = m + 1: IF m < i2 GOTO 150
m = 0
160 sx = sx + x01(i2, m): IF sx > xscan - xc GOTO 180
m = m + 1: IF m < i2 GOTO 160
PRINT "problème 0": GOTO 350
170 n(i) = m: id(i) = 0: GOTO 250
180 n(i) = m: id(i) = 1: GOTO 250

REM recherche du maillon ou couper, cas d'une chaîne insaturée
200 sx = sx + x10(i2, m): IF sx > xscan - xc GOTO 220
m = m + 1: IF m < i2 GOTO 200
m = 0
210 sx = sx + x11(i2, m): IF sx > xscan - xc GOTO 230
m = m + 1: IF m < i2 GOTO 210
PRINT "problème 1"; xscan, xc, sx, i2, m: GOTO 350
220 n(i) = m: id(i) = 0: GOTO 250
230 n(i) = m: id(i) = 1

REM compter les CH2 et les CH3
250 t = t + 1! / xt
CH2sat = 0: CH3 = 0: chvinyl = 0
FOR i = 1 TO npts
IF n(i) = 0 GOTO 310
CH2sat = CH2sat + n(i) - 1 - id(i)
CH3 = CH3 + 1 - id(i)
chvinyl = chvinyl + 2 * id(i)
310 NEXT i
IF CH3 = 0 THEN r = 100!: GOTO 330

r = CH2sat / CH3
330 PRINT xt, ist, m, i1, CH2sat, CH3, chvinyl, r
PRINT #1, t, CH2sat, CH3, chvinyl, r
REM PRINT : FOR i = 0 TO 19
REM FOR j = 1 TO 20: PRINT n(j + 20 * i); : NEXT j
REM PRINT : NEXT i
```

```
REM FOR i = 1 TO 10000!: NEXT i
GOTO 50
350 CLOSE #1: STOP
END
```

Références

1. K. H. Beckmann, *Surf. Sci.*, **3**, 314 (1965)
2. B.R. Weinberger, G.G. Peterson, T.C. Eschrich, H.A. Krasinski, *J. Appl. Phys.*, **60**, 3232 (1986)
3. A. Tardella, J.-N. Chazalviel, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 334 (1985)
4. H. Ubara, T. Imura, and A. Hiraki, *Solid State Commun.*, **50**, 673 (1984)
5. E. Yablonovich, D. L. Allara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 249 (1986)
6. V.A. Burrows, Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, S.B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 998 (1988)
7. G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 656 (1990)
8. P. Jakob, Y.J. Chabal, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2897 (1991)
9. H.E. Hessel, A. Feltz, U. Memmert, R.J. Behm, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 275 (1991)
10. G. Pietsch, U. Kohler, M. Henzler, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4797 (1997)
11. C.P. Wade, C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1679 (1997)
12. H. Fukidome, M. Matsumura, *Appl. Surf. Sci.*, **130-132**, 146 (1998)
13. P. Allongue, V. Kieling, H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **40**, 1353 (1995)
14. F.A. Cotton, G. Wilkinson, «Advanced Inorganic Chemistry », John Wiley&Sons, Inc., New York (1980)
15. D. Barton, W.D. Ollis, “Comprehensive Organic Chemistry”, Pergamon Press, Ltd., Oxford (1979)
16. D. Graef, M. Grundner, R. Schulz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 808 (1989)
17. O.J. Glembocki, R.E. Stahlbush, M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 145 (1985)
18. G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 504 (1990).
19. J. Kasparian, M. Elwenspoek, P. Allongue, *Surf. Sci.*, **388**, 50 (1997)
20. J. Fu, H. Zhou, J. Kramar, R. Silver, S. Gonda, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3014 (2003)
21. D.A. MacLaren, N.J. Curson, P. Atkinson, W. Allison, *Surf. Sci.*, **490**, 285 (2001)
22. M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12631 (1993)
23. M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3145 (1995)

24. J. Terry, M.R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1056 (1997)
25. A.B. Sieval, A.L. Demirel, J.W.M. Nissink, M.R. Linford, J.H. van der Maas, W.H. de Jeu, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Langmuir*, **14**, 1759 (1998)
26. A.B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Langmuir*, **15**, 8288 (1999)
27. A.B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Langmuir Lett.*, **16**, 2987 (2000)
28. A.B. Sieval, B. van den Hout, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Langmuir*, **17**, 2172 (2001)
29. J.M. Buriak, M.J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1339 (1998)
30. J.M. Holland, M.P. Stewart, M.J. Allen, J.M. Buriak, *J. Sol. State. Chem.*, **147**, 251 (1999)
31. J.M. Buriak, M.P. Stewart, T.W. Geders, M.J. Allen, H.C. Choi, J. Smith, D. Raftery, L.T. Canham, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11491 (2000)
32. K. Oertle, H. Wetter, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5511 (1985)
33. K. Yamamoto, M. Takemae, Synlett, 259 (1990)
34. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D.D.D. Wayner, *Langmuir*, **15**, 3831 (1999)
35. A. Bansal, X. Li, I. Lauermann, N.S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7225 (1996)
36. A. Bansal, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4058 (1998)
37. W.J. Royea, A. Juang, N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1988 (2000)
38. N.Y. Kim, P.E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4516 (1998)
39. M.R. Kosuri, H. Gerung, Q. Li, S.M. Han, P.E. Herrera-Morales, J.F. Weaver, *Surf. Sci.*, **596**, 21 (2005)
40. M. Woods, S. Carlsson, Q. Hong, S.N. Patole, L.H. Lie, A. Houlton, B.R. Horrocks, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 24035 (2005)
41. J. Terry, R. Mo, C. Wigren, R. Cao, G. Mount, P. Pianetta, M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **133**, 94 (1997)
42. R.L. Cicero, M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *Langmuir*, **16**, 5688 (2000)
43. F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2462 (1998)
44. L.C.P.M. de Smet, A.V. Pukin, Q.-Y. Sun, B.J. Eves, G.P. Lopinski, G.M. Visser, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 24 (2005)
45. Q.-Y. Sun, L.C.P.M. de Smet, B. van Lagen, M. Giesbers, P.C. Thüne, J. van Engelenburg, F. A. de Wolf, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2514 (2005)
46. B.J. Eves, G.P. Lopinski, *Langmuir*, **22**, 3180 (2006)

47. R. Boukherroub, D.D.M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11513 (1999)
48. A. Faucheux, A.-C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, J.-N. Chazalviel, *Langmuir*, **22**, 153 (2006)
49. M. Warntjes, C. Vieillard, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4138 (1995)
50. F. Ozanam, C. Vieillard, M. Warntjes, T. Dubois, M. Pauly, J.-N. Chazalviel, *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 1020 (1998)
51. T. Dubois, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.*, **97**, 296 (1997)
52. C. Vieillard, M. Warntjes, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Electrochem. Soc. Proc.*, **95**, 250 (1996)
53. S. Fellah, R. Boukherroub, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Langmuir*, **20**, 6359 (2004)
54. A. Fidélis, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Surf. Sci.*, **444**, L7 (2000)
55. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 201 (1997)
56. P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, J. Pinson, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, X. Wallart, *Electrochim. Acta*, **43**, 2791 (1998)
57. P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, M.-C. Bernard, *J. Electroanal. Chem.*, **550-551**, 161 (2003)
58. Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, V.A. Burrows, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 7**, 2104 (1989)
59. R.J. Bell, « Introductory Fourier Transform Spectroscopy », Academic Press, New York (1972)
60. J.-N. Chazalviel, *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 37 (1987)
61. K.-H. Li, C. Tsai, J.C. Campbell, M. Kovar, J.M. White, *J. Electron. Mater.*, **23**, 409 (1994)
62. J.A. Glass, Jr., E.A. Wovchko, J.T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **338**, 125 (1995)
63. E.J. Lee, J.S. Ha, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8295 (1995)
64. N.Y. Kim, P.E. Laibinis, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2297 (1997)
65. J.E. Bateman, R.D. Eagling, B.R. Horrocks, A. Houlton, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5557 (2000)
66. X.-Y. Zhu, V. Boiadjiev, J.A. Mulder, R.P. Hsung, R.C. Major, *Langmuir*, **16**, 6766 (2000)
67. J.A. Haber, I. Lauermann, D. Michalak, T.P. Vaid, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9947 (2000)

68. J.A. Haber, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3639 (2002)
69. D.J. Michalak, S. Rivillon, Y.J. Chabal, A. Estève, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20426 (2006)
70. M. Zharnikov, A. Küller, A. Shaporenko, E. Schmidt, W. Eck, *Langmuir*, **19**, 4682 (2003)
71. R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D.D.M. Wayner, P. Allongue, *Langmuir*, **16**, 7429 (2000)
72. C.J. Barrelet, D.B. Robinson, J. Cheng, T.P. Hunt, C.F. Quate, C.E.D. Chidsey, *Langmuir*, **17**, 3460 (2001)
73. Y. Pei, J. Ma, Y. Jiang, *Langmuir*, **19**, 7652 (2003)
74. C.A. Hacker, K.A. Anderson, L.J. Richter, C.A. Richter, *Langmuir*, **21**, 882 (2005)
75. A. Langner, A. Panarello, S. Rivillon, O. Vassylyev, J.G. Khinast, Y.J. Chabal, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12798 (2005)
76. M.M. Sung, G.J. Kluth, O.W. Yauw, R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 6164 (1997)
77. A. Faucheux, F. Yang, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 193123 (2006)
78. A. Faucheux, A.C. Gouget-Laemmel, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Langmuir*, **23**, 1326 (2007)
79. B. Jaeckel, R. Hunger, L.J. Webb, W. Jaegermann, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem.* C, **111**, 18204 (2007)
80. G.J. Kluth, M.M. Sung, R. Maboudian, *Langmuir*, **13**, 3775 (1997)
81. J. Abbot, F.N. Guerzoni, *Appl. Cat.*, **85**, 173 (1992)
82. M.V. Frash, V.B. Kazansky, A.M. Rigby, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2232 (1998)
83. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, “The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules”, Academic Press, San Diego, 1991
84. R. Boukherroub, A, Petit, A. Loupy, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13459 (2003)
85. G.D. Wilk, R.M. Wallance, J.M. Anthony**,** *J. Appl. Phys.*, **89**, 5243 (2001)
86. E.P. Gusev, V. Narayanan, M.M. Frank, *IBM J. Res & Dev.*, **50**, 387 (2006)
87. C. Dubourdieu, J.P. Sénateur, F. Weiss, dans : M. Guilloux-Viry, A. Perrin (Eds.), « Crystal Growth in Thin Solid Films : Control of Epitaxy », pp. 169 (2002), ISBN : 81-7736-095-7

88. C. Dubourdieu, H. Roussel, C. Jimenez, M. Audier, J.P. Sénateur, S. Lhostis, L. Auvray, F. Ducroquet, B.J. O'Sullivan, P.K. Hurley, S. Rushworth, L. Hubert-Pfalzgraf, *Mat. Sci. & Eng. B*, **118**, 105 (2005)
89. I.Y. Archakov, A.N. Vorob'ev, O.V. Bord, S.I. Shornikov, Y.N. Makarov, M. Reinhold, M. Schumacher, M. Heuken, *Rev. Adv. Mat. Sci.*, **7**, 126 (2004)
90. C. Dubourdieu, E. Rauwel, C. Millon, P. Chaudouet, F. Ducroquet, N. Rochat, S. Rushworth, V. Cosnier, *Chem. Vap. Dep.*, **12**, 187 (2006)
91. A.R. Teren, R. Thomas, J. He, P. Ehrhart, *Thin Sol. Films*, **478**, 206 (2005)
92. X. Zhao, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **65**, 233106 (2002)
93. Thèse de Anne Faucheux, « Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium / diélectrique pour la microélectronique », Ecole Polytechnique – Palaiseau, Chapitre 2, 48 (2005)
94. Y.J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.*, **8**, 211 (1988)
95. N.J. Harrick, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 851 (1965)