

# Table des matières

---

<b>Remerciements .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Couches moléculaires greffées et couches minces de nitrure de silicium .....</b>	<b>13</b>
1.1    Méthodes classiques de greffages covalents de molécules organiques sur des surfaces .....	14
1.2    Contraintes spécifiques de la fonctionnalisation du verre et solution proposée.....	19
1.3    Description de la couche de nitrure de silicium étudiée .....	20
1.3.1    Caractérisation spectroscopique de la couche de nitrure de silicium.....	21
1.3.2    Reproductibilité du dépôt.....	23
1.4    Conclusions.....	24
<b>Chapitre 2 : Décapage et contrôle de la composition chimique de la surface du nitrure de silicium.....</b>	<b>25</b>
2.1    Etude bibliographique du décapage de la surface du nitrure de silicium .....	26
2.1.1    Décapage avec des solutions à base d'acide fluorhydrique.....	26
2.1.2    Décapage avec une solution d'hydroxyde de potassium .....	30
2.1.3    Bilan de l'étude bibliographique du décapage du nitrure de silicium .....	31
2.2    Décapage à l'acide fluorhydrique (HF) .....	32
2.2.1    Optimisation du temps et de la concentration de la solution de décapage .....	32
2.2.2    Composition chimique de la surface .....	36
2.2.3    Stabilité de la couche décapée.....	49
2.2.4    Conclusion sur la nature chimique de la surface après un traitement HF.....	50
2.3    Comparaison avec d'autres techniques de décapage .....	51
2.3.1    Comparaison entre un traitement au fluorure d'ammonium et à l'acide fluorhydrique.....	51
2.3.2    Comparaison entre le décapage à l'hydroxyde de potassium et à l'acide fluorhydrique.....	56
2.4    Modification de la chimie de surface en modulant la stoechiométrie du matériau .....	61
2.4.1    Méthode et caractérisation de l'enrichissement de la couche .....	61
2.4.2    Modification de la surface induite par un enrichissement en azote (par rapport à la surface de référence) .....	62
2.4.3    Modification de la surface induite par un enrichissement en silicium .....	64
2.5    Modification de la composition chimique de surface de $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ après un plasma $\text{H}_2$ .....	69
2.6    Discussion .....	71
2.6.1    Concentrations de surface.....	71
2.6.2    Mécanismes de décapage.....	73
2.6.3    Stabilité chimique de surface .....	75
2.7    Conclusions.....	76
<b>Chapitre 3 : Fonctionnalisation de la surface du <math>\text{Si}_x\text{N}_4</math> par des chaînes décyles.....</b>	<b>77</b>
3.1    Etude bibliographique du greffage de molécules organiques sur le nitrure de silicium.....	78
3.1.1    Greffage par réaction avec les silanols de surface .....	78
3.1.2    Greffage par réaction avec les amines de surface.....	79
3.1.3    Greffage inspiré de l'hydrosilylation de la surface du silicium .....	80
3.2    Fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium par une chaîne alkyle .....	82

3.2.1	Caractérisation de la surface du nitrure de silicium fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures d'angle de contact .....	83
3.2.2	Caractérisation de la surface fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR.....	84
3.2.3	Caractérisation de la surface fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures de spectroscopie de photoélectrons X.....	88
3.2.4	Modification de la surface du nitrure de silicium $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ par le bromodécane .....	93
3.3	Discussion sur la fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium par le 1-décène .....	95
3.3.1	Influence de la longueur d'onde de l'activation sur la couche organique greffée .....	95
3.3.2	Influence de la stœchiométrie du nitrure de silicium sur la fonctionnalisation .....	104
3.4	Conclusions.....	108
<b>Chapitre 4 : Revêtement fonctionnel sur le nitrure de silicium.....</b>	<b>111</b>	
4.1	Vieillissement des couches organiques greffées .....	112
4.1.1	Vieillissement à l'air du nitrure de silicium fonctionnalisé.....	112
4.1.2	Vieillissement normalisé de la couche de nitrure de silicium fonctionnalisée .....	113
4.2	Greffage de molécules hydrophobes .....	116
4.3	Conclusions.....	121
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>123</b>	
<b>Bibliographie.....</b>	<b>123</b>	
<b>Annexe A : Annexe expérimentale.....</b>	<b>139</b>	
A.1	Matériel .....	139
A.1.1	Informations générales.....	139
A.1.2	Substrats .....	139
A.2	Décapage des surfaces de nitrure de silicium et de silicium .....	140
A.3	Greffage de molécules organiques sur la surface du nitrure de silicium, du silicium cristallin ou du verre.....	141
A.4	Vieillissement des couches en brouillard salin neutre .....	143
A.5	Les techniques d'analyse de surface .....	143
<b>Annexe B : Densité et cristallinité de la couche de nitrure de silicium .....</b>	<b>147</b>	
B.1	Caractérisation par diffraction des rayons X .....	147
B.2	Caractérisation par réflectométrie des rayons X .....	148
<b>Annexe C : Quantification absolue de la composition chimique de la surface .....</b>	<b>149</b>	
<b>Annexe D : Quantification des fluors de surface par XPS.....</b>	<b>151</b>	
<b>Annexe E : Quantification par spectroscopie IR-ATR .....</b>	<b>153</b>	
E.1	Reconstruction des bandes d'élongation $\nu\text{CH}$ .....	153
E.2	Quantification de groupements chimiques sur le silicium cristallin.....	154
E.3	Influence de la présence de la couche de nitrure de silicium .....	160

# Remerciements

---

La fonctionnalisation de surface est un peu comme un travail de détection, on avance étape par étape, indice par indice. Cela nécessite de la patience et la combinaison de différentes connaissances et techniques de caractérisation. Qui dit combinaison de différentes techniques, dit combinaison de trois laboratoires et la rencontre de nombreuses personnes avec lesquelles j'ai eu la joie d'échanger !

Avant de remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu interagir au cours de ma thèse, je commence par la fin : la soutenance. J'adresse donc tout d'abord mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie tout particulièrement Jean-Jacques Pireaux et Jean-Paul Chapel d'avoir bien voulu être rapporteurs de mon travail de thèse. Merci à Claire-Marie Pradier d'avoir accepté de présider ce jury de thèse. Je tiens à remercier Philippe Barboux d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, mais je voudrais également le remercier pour ce qu'il a fait avant ma thèse. Merci de ton aide à Chimie Paris, pour ton aide dans ma recherche de stage et pour tes différents conseils en école d'ingénieur.

J'adresse ensuite mes remerciements à mes quatre encadrants, directeurs, chefs, conseillers, guides, peu importe le nom : François Ozanam, Anne-Chantal Gouget, Damien Aureau et François Guillemot. Merci à tous les quatre de votre aide, votre suivi, votre soutien, votre accompagnement, vos idées... et ce, tout au long de cette thèse. J'ai vraiment apprécié d'avoir pu travailler avec vous. Je remercie Anne-Chantal du temps passé en manips, des différents conseils pendant ces trois années et des moments où l'on a un peu trop papoté. Je tiens à dire merci à François O. pour ses discussions sur un bout de papier, toutes les connaissances transmises, et sa réactivité ! Je remercie Damien pour son enthousiasme, sa motivation, sa curiosité, son intérêt pour tout sujet scientifique. Merci de m'avoir appris à apprécier un joli spectre et la présence d'un pic et de m'avoir transmis une partie de ta curiosité scientifique. Je voudrais remercier François G., merci de tous tes conseils tout au long de ma thèse, que ce soit des réflexions sur les résultats, mais aussi (et surtout) les conseils pour la suite. Merci d'avoir pris le temps d'analyser mes points faibles et de me donner des conseils constructifs pour que je puisse toujours m'améliorer. Je pense qu'un bon nombre de ces conseils me seront précieux pour la suite et vont rester dans un coin de ma tête pendant un très long moment !

Je tiens à remercier Paul Chantraine, mon tout premier stagiaire. Je te remercie de ton implication lors de ton stage, cela a permis d'obtenir de nombreux résultats manquants et complémentaires avec ce que j'avais pu obtenir avant.

Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire Physique de la Matière Condensée (PMC). Dans ce laboratoire, des sujets de recherches extrêmement variés cohabitent, je pense que cela caractérise bien l'interdisciplinarité nécessaire à la recherche. On y trouve des personnes de tout horizon, aussi bien des physiciens théoriques, des chimistes inorganiques, organiques et

même des biologistes ! Il y a un réel esprit et sentiment d'appartenance à ce laboratoire, ce que j'ai vraiment apprécié.

Je voudrais remercier mes co-bureaux qui m'ont supportée (dans les différents sens du terme) pendant ces trois années de thèse : Elodie Chaudan, Jacques Peretti, Hervé Henry, Thierry Gacoin et Aurélien Quittet. Malgré la rude bataille du chauffage, j'ai pu trouver dans ce bureau des oreilles attentives quand il le fallait. Ce bureau était le plus éloigné de ma salle de manip, mais je n'ai absolument jamais voulu en changer !

Je souhaiterais remercier ma voisine de paillasse Maria Castellano-Sanz. Merci pour le vocabulaire espagnol et pour le rayon de soleil que tu apportes en salle de manip. Merci à Anne Moraillon de son aide précieuse, toujours à l'écoute aussi bien sur le plan humain que pour les manips, toujours là pour remotiver quand il le faut. Je souhaite remercier Fouad Maroun pour ses « pourquoi tu fais ça ? », qui permettent de se remettre en question de gagner en rigueur, merci aussi pour la polisseuse, libération pour les doctorants préparant des prismes. Merci à tous les autres membres de l'équipe Electrochimie et Couches Minces.

Je voudrais remercier les doctorants et post-docs du laboratoire, qui permettent d'assurer la cohésion et qui animent la vie du laboratoire. Ils ont été un soutien essentiel pendant ces trois ans. Je voudrais particulièrement remercier Timothy Aschl, Stefan Klaes et Bon-Min Koo qui m'ont aidée plus d'une fois pour l'IR. Je remercie Godefroy Leménager de son écoute, Tapajyoti Das Gupta pour l'arrêt de mes manips quand je n'étais pas là, Maud Thiriet pour nos pauses café, mais aussi Anne, Manon, Nan, Hongjiye, Adeline, Brendan, Alexy, Yann...

Je souhaiterais remercier Lucio Martinelli de son aide pour certaines manips. Je tiens à remercier les différentes personnes de l'équipe de chimie : Khalid Lahil pour toutes les réponses sur la chimie organique, Isabelle Maurin pour sa gentillesse et son oreille attentive, Sébastien Maron, Eric Larquet, Mélanie Poggy. Je remercie également Sandrine Tusseau-Nenez pour les manips de DRX. Merci à Jong-Wook Kim de son accueil et de m'avoir permis de découvrir un bout de la Corée.

J'adresse mes remerciements aux personnes du service administratif, les mécaniciens, électriques, informaticiens et techniciens pour leur aide tout au long de ma thèse. Je tiens à remercier toutes les autres personnes du laboratoire que je n'ai pas encore citées mais avec lesquelles j'ai forcément échangé au croisement d'un couloir, en salle café, ou à un autre moment de la vie du laboratoire.

Je tiens également à remercier les personnes rencontrées à l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) et plus particulièrement les personnes de la plateforme. J'ai toujours été accueillie avec un grand sourire et un bon café, ce fut toujours un plaisir d'aller passer une journée à Versailles. Je souhaite remercier Arnaud Etcheberry de m'avoir accueilli au laboratoire et pour son expertise en XPS. Je remercie Mathieu Frégnaux et Jackie Vigneron pour les manips d'XPS, mais également Muriel Bouttemy, Anais Loubat, Hanane El Belghiti et Elise Delbos.

J'adresse mes remerciements aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer à Saint-Gobain Recherche et que je continue de croiser tous les jours maintenant.

Merci à Mathieu Joanicot, François Creuzet, Sophie Vanpoule et Hélène Lannibois-Dréan de m'avoir permis de réaliser cette thèse, pour leur suivi et leur intérêt dans mes résultats. Je voudrais remercier Pascal Naël et Anne Lelarge pour les dépôts magnétron, Hervé Montigaud et Jérémie Teisseire pour leur expertise sur les différentes techniques de caractérisation de

surface, Régine Faure et Thierry Crétin pour les analyses SIMS. Je souhaite remercier Sébastien Thomas de son soutien à la fin de ma rédaction.

Je souhaite remercier toute l'équipe RFL, les thésards de SVI et plus globalement tout le département PCRS pour leur accueil et pour m'avoir permis de me sentir pleinement intégrée !

Je voudrais bien évidemment remercier Lucie Devys et Barbara Brudieu. Merci à vous deux d'avoir fait le lien entre ces deux mondes, d'avoir toujours été disponible quand j'en avais besoin.

Je tiens à remercier mes amis qui m'ont soutenue tout au long de cette thèse, merci d'avoir été présents durant ces trois ans. Je souhaite remercier Mireille pour la relecture de ce manuscrit. Je remercie énormément ma famille, mon frère, mes parents, qui m'ont toujours soutenue lors de mes études et toujours laissée libre de choisir ma voie.

Enfin, je remercie Corentin qui a connu les joies et les désespoirs de ces travaux de thèse au quotidien, quand je rentrais déprimée parce que la couche organique était partie, quand je sautais de joie car il y avait un pic sur mes spectres, dans tous les moments du quotidien, merci d'avoir pris soin de moi, d'avoir été présent... Merci à toi !



# Introduction

Les revêtements de surface permettent d'apporter de nouvelles fonctionnalités au verre et sont au cœur des innovations majeures du domaine de l'industrie verrière. Une modification de la surface peut apporter une nouvelle propriété, tout en conservant les caractéristiques du matériau massif. Selon les fonctionnalités souhaitées, plusieurs voies de modification, régulièrement utilisées de façon complémentaires, peuvent être envisagées : le dépôt d'un empilement de couches minces, la structuration de surface ou le greffage de molécules organiques.

L'approche reposant sur le greffage de molécules organiques sur la surface est une méthode à la fois polyvalente et qui présente un large champ d'applications. En greffant des molécules organiques à la surface du verre, il est possible de modifier son énergie de surface pour fabriquer du verre antibuée [10], hydrophobe pour des applications automobiles ou pour des cabines de douche [11], d'améliorer l'adhésion entre le verre et une couche ou un composé organique [12-14]. La modification de surface par le greffage de molécules organiques peut se faire de différentes façons ; dans le cas du verre, la méthode classique repose sur une fonctionnalisation directe des groupes silanols du verre par silanisation [10-14], *via* la formation de ponts siloxanes Si-O-Si.

Cependant, les couches organiques greffées par silanisation sur une surface hydroxylée manquent de stabilité en milieu salin ou alcalin. Les liaisons Si-O-Si sont hydrolysées en milieu basique, impliquant la perte de la fonction greffée sur le verre [15-17]. Ce manque de stabilité en milieu salin ou alcalin est particulièrement problématique puisque les substrats fonctionnalisés par ces revêtements (automobile, cabine de douche...) sont régulièrement en contact avec ce type d'environnement. Pour améliorer la durabilité du revêtement, il est utile de s'affranchir de ces ponts siloxanes et de recourir à des liaisons plus stables et résistantes dans un tel environnement.

Le nitrure de silicium est un diélectrique possédant des propriétés remarquables : fort indice de réfraction [18, 19], isolant électrique [20, 21], bonne résistance chimique [20] et barrière contre la diffusion du sodium [22]. Il est donc couramment utilisé dans de nombreux domaines, particulièrement en microélectronique, où il sert d'isolant électrique et de masque contre la diffusion des impuretés [20]. Il est également utilisé comme substrat pour les biocapteurs [23-26] ou pour les pointes de microscopie à force atomique (AFM) [26-31].

Pour l'industrie verrière, le nitrure de silicium déposé en couche mince sur la surface du verre présente deux avantages majeurs. Il possède des propriétés optiques compatibles avec un dépôt sur le verre, puisqu'il est transparent aux longueurs d'onde du visible [32-34]. Sa seconde fonction utile dans le domaine verrier est sa capacité à bloquer la diffusion des ions sodium. Cette propriété, mise en évidence par Dalton et al. à la fin des années 1960 [22], permet de protéger le verre de la corrosion [34].

Le groupe Electrochimie et Couches Minces du laboratoire Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'Ecole Polytechnique est spécialisé dans le greffage de molécules organiques sur des surfaces hydrogénées de silicium cristallin, amorphe et poreux, *via* des liaisons Si-C robustes [35]. La surface du silicium décapée dans une solution fluorée a la particularité de

présenter des liaisons Si–H en surface, de façon reproductible, mais avec une réactivité suffisante pour pouvoir former cette liaison Si-C en présence de nombreuses molécules possédant une double liaison C=C. Partant du savoir-faire maîtrisé dans le laboratoire, nous proposons donc de fonctionnaliser la surface non-oxydée du nitrure de silicium afin d'obtenir une surface recouverte de molécules organiques *via* des liaisons covalentes robustes Si-C ou N-C.

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi de caractériser et contrôler la surface de nitrure de silicium puis d'optimiser et de comprendre la modification de sa surface par le greffage covalent de molécules organiques.

La collaboration étroite entre le laboratoire PMC, l'Institut Lavoisier de Versailles et Saint-Gobain Recherche a permis de mettre en commun de nombreuses techniques de caractérisation et d'obtenir des informations de natures diverses afin d'optimiser et de comprendre au mieux les systèmes préparés. Des informations très complémentaires ont pu notamment être obtenues en combinant, entre autres, la spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuee (IR-ATR), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS), l'ellipsométrie et les mesures d'angle de contact.

Un état de l'art sur les principales voies de modification des surfaces inorganiques par des molécules organiques de façon covalente, ainsi que les contraintes spécifiques liées au verre sont présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit. Selon la méthode et les paramètres de dépôt, la couche de nitrure de silicium peut être considérablement modifiée [20], notamment sa densité, la présence d'hydrogène, d'oxygène, sa stœchiométrie. Afin de pouvoir adapter au mieux la fonctionnalisation, la reproductibilité du dépôt et certaines des spécificités de la couche de nitrure de silicium utilisée (notamment sa stœchiométrie) sont caractérisées.

Toute couche de nitrure de silicium laissée à l'air libre est couverte d'un oxyde de type oxynitrule formée par la réaction des groupements de surface avec l'air environnant [36]. Le second chapitre présente l'étude et l'optimisation du retrait par voie liquide de cette couche superficielle non contrôlée et présentant une quantité importante d'atomes d'oxygène, non souhaitable pour la fonctionnalisation que nous envisageons de mettre en place. La composition chimique de la surface est caractérisée de façon quantitative, contrôlée et modulée pour favoriser certaines liaisons en surface. A partir des observations expérimentales, une proposition de mécanismes mis en jeu lors du décapage est également présentée.

A partir des surfaces maîtrisées, la question centrale de la fonctionnalisation à partir de molécules présentant comme groupements réactifs des doubles liaisons C=C ou des fonctions halogénées sera abordée dans le troisième chapitre. La connaissance et le contrôle de la composition chimique de la surface à l'issue du décapage permettent d'améliorer la compréhension et d'optimiser la fonctionnalisation, afin d'obtenir les couches les plus denses possibles, tout en assurant un contrôle de l'épaisseur de celles-ci. La modulation de la composition chimique de la surface modifie la réaction de greffage, permettant d'améliorer la densité des couches organiques.

Le quatrième chapitre représente une ouverture plus applicative des systèmes décrits dans le troisième chapitre. En effet, afin d'étudier la possibilité d'intégration de ces travaux dans un procédé industriel, il convient de considérer la durabilité des revêtements, c'est-à-dire leur durée dans le temps et la conservation de la fonctionnalité de surface. Enfin, l'intégration de couches

visant à renforcer le caractère hydrophobe est recherchée grâce à des chaînes fluorées connues pour particulièrement diminuer l'énergie de surface du substrat sur lequel elles sont greffées.



# Chapitre 1

## Couches moléculaires greffées et couches minces de nitrure de silicium

---

Les matériaux inorganiques possèdent des propriétés thermiques, électriques, optiques, mécaniques et structurelles qui leur sont propres. Un revêtement de surface permet d'ajouter une nouvelle fonctionnalité tout en conservant les propriétés apportées par le matériau lui-même. L'ajout d'une couche organique en surface peut rendre le matériau hydrophobe ou hydrophile, le protéger contre la corrosion ou l'abrasion, lui donner une affinité biologique particulière ou encore améliorer l'adhésion entre les parties inorganiques et organiques d'une matrice hybride. Ces couches organiques greffées de façon covalente sur des surfaces ont permis de nombreuses innovations dans des domaines très variés : capteurs, biopuces, photovoltaïque, électronique moléculaire. La modification de surface par le greffage de molécules organiques s'est considérablement développée depuis les trente dernières années [37]. Cet intérêt croissant est lié à l'amélioration des techniques de caractérisation de telles surfaces et la capacité d'obtenir des revêtements organiques avec un contrôle proche du niveau moléculaire.

Dans la première partie de ce chapitre, un état de l'art sur la modification de surface par le greffage de molécules organiques est présenté. Les méthodes classiques de fonctionnalisation possibles sont introduites (silanisation, hydrosilylation, réaction avec des thiols ou des sels de diazonium), puis le cas particulier du verre est exposé, notamment les contraintes spécifiques et les problèmes liés à ce substrat. L'intérêt d'avoir recours au nitrure de silicium pour fonctionnaliser la surface du verre est alors présenté. Dans une seconde partie, sont présentées différentes caractéristiques spécifiques du nitrure de silicium étudié. La connaissance de ces caractéristiques permet de mieux décrire et comprendre la fonctionnalisation de la surface du matériau. Sa stœchiométrie ainsi que les problèmes de reproductibilité rencontrés sont notamment exposés.

## 1.1 Méthodes classiques de greffages covalents de molécules organiques sur des surfaces

Diverses méthodes ont été développées pour greffer des molécules organiques sur des surfaces et sont présentées dans plusieurs revues [37-40]. Le mode de greffage et les molécules choisies dépendent à la fois des contraintes du substrat et des propriétés souhaitées.

Les molécules permettant de former une couche organique sont classiquement composées de trois parties : une fonction d'accroche, un espaceur et un groupement fonctionnel. La fonction d'accroche est l'extrémité de la molécule qui présente une affinité avec la surface et qui sert à faire le lien entre le substrat et la couche organique greffée. La liaison ainsi formée peut être covalente, semi-covalente ou ionique. Cette fonction d'accroche va définir la nature de la réaction mise en jeu et dépend fortement du substrat. L'espaceur sert à structurer et à organiser la couche organique sur la surface. L'espaceur est typiquement une chaîne alkyle plus ou moins longue ou un cycle aromatique. Enfin, le groupement fonctionnel détermine les propriétés apportées par la couche organique greffées : modification des propriétés physico-chimiques si ce groupement fonctionnel est hydrophile ou hydrophobe, fonction réactive servant de point d'accroche lors d'une fonctionnalisation multi-étapes ou pour une polymérisation... [37]

Un cas particulier de ces couches, très étudié dans la littérature, est la monocouche auto-assemblée (SAM : self-assembled monolayer) [4, 8, 26, 30, 37-47]. Elle présente la particularité d'être formée par l'adsorption de molécules à partir d'une solution ou d'un gaz sur une surface et de s'organiser spontanément de façon ordonnée sur la surface.

Le but ici n'est pas d'être exhaustif, mais de présenter succinctement le principe, les avantages et les inconvénients de quatre principales voies de greffage covalent de molécules organiques sur des surfaces inorganiques : les couches formées par réaction avec des silanes, avec des thiols, avec des sels de diazonium et enfin avec des alcènes ou alcynes.

### Couches organiques formées par silanisation

La réaction de silanisation est une fonctionnalisation par des molécules organiques très exploitée et utilisée pour de nombreuses applications [37, 38, 41]. C'est une technique importante pour la fabrication de dispositifs variés notamment dans le domaine des capteurs [26, 48, 49], des dispositifs d'optique non linéaire [42] mais aussi pour la modification de la surface du verre [15, 50].

Les silanes sont principalement greffés sur l'oxyde de silicium ou le verre [15, 16, 48-51], mais peuvent être utilisés pour la fonctionnalisation de toute surface hydroxylée (présentant des groupements  $-OH$ ), telle que le mica [7], l'alcool polyvinyle [3], l'oxyde d'aluminium [3, 43], le quartz [44], le nitrure de silicium oxydé [26, 30], l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO).

La silanisation s'effectue en présence d'organosilanes qui sont des molécules hybrides organiques-inorganiques de formule générale :  $R_nSi-X_{4-n}$  où R est groupement organique fonctionnel et X un groupement hydrolysable. Dans la plupart des cas, X est un atome de chlore (chlorosilane) ou un groupe OR' (méthoxy/éthoxysilane).

Lors d'une silanisation, la première étape consiste en l'hydrolyse du silane en silanol, silanediol ou silanetriol. Puis lors d'une étape de condensation, les silan-ols, -diols ou -triols réagissent avec les fonctions silanols de surface pour former des ponts siloxanes Si-O-Si (figure 1) [3, 52, 53].

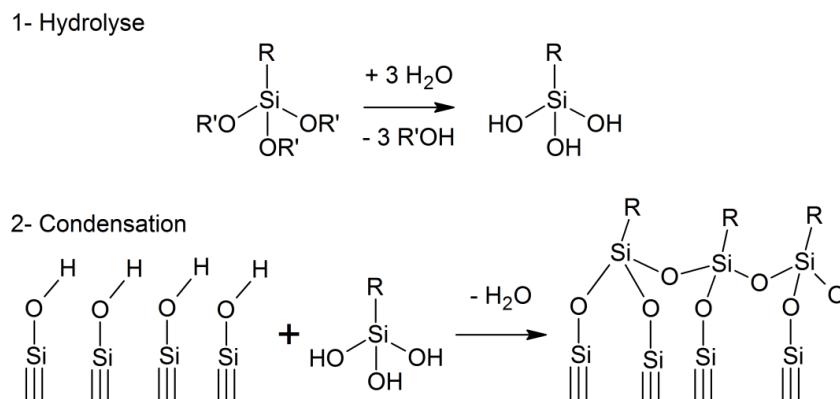


Figure 1 : Réaction de silanisation d'un alkoxy silane avec les silanols de surface, représentation adaptée de Sagiv [3] et Kessel et al. [7].

La fonctionnalisation avec des silanes est très simple à mettre en œuvre (simple immersion de la surface dans la solution ou dépôt par spin-coating). Cependant, il est difficile d'obtenir une monocouche organique bien définie de façon reproductible [51] : les silanes ont tendance à se polycondenser, conduisant à la formation de multicouches ou à être seulement physisorbés sur la surface sans greffage covalent. Cet aspect est problématique pour les applications nécessitant une monocouche bien définie. Toutefois, l'utilisation de silanes monofonctionnels [54] ou une méthode de dépôt type Langmuir-Blodgett [55] permettent de mieux contrôler la formation de la couche. Le deuxième inconvénient de la silanisation est le manque de stabilité en milieu salin ou alcalin : le greffage repose sur la formation de liaisons Si-O-Si qui ont tendance à s'hydrolyser en milieu basique [15, 16]. Ceci est dommageable pour les applications où le silane greffé est exposé sur la face extérieure d'un vitrage, par exemple. Toutefois, ces inconvénients ne sont pas forcément problématiques pour de nombreuses applications, la silanisation demeure donc une

fonctionnalisation de préférence dans divers domaines (oxyde métalliques ou de semi-conducteurs par exemple) [37].

### Couches organiques formées par réaction des alcanethiols ou des organosulfures

Les couches organiques formées avec des alcanethiols étaient déjà étudiées dans les années 1980, notamment par Nuzzo et al. [56]. Elles sont présentes dans de nombreux domaines d'applications, notamment grâce à leur compatibilité avec l'or : dispositifs optiques à base de résonnance plasmon, électrocatalyse, capteurs, nanoparticules métalliques [4, 37]... Le greffage des alcanethiols a principalement été étudié sur l'or [38, 40, 56, 57], en raison notamment de l'absence d'oxyde stable en surface, mais également sur l'argent [58], le platine [57], le palladium [45, 57], le cuivre [59], le nickel [46], le fer [60], ou certains semi-conducteurs comme le phosphure d'indium.

La réaction est très souvent réalisée avec des alcanethiols, mais elle est également possible à partir d'alcanedithiol, d'arènethiol, de diarènethiol ou de thioéther [40].

La réaction s'effectue simplement par immersion de la surface dans un gaz ou un liquide. Le groupement thiol réagit avec le substrat (métallique) pour former dans le cas de l'or, une liaison or-thiolate [38] :  $R-S-H + Au \rightarrow R-S-Au + \frac{1}{2} H_2$ . Quelle que soit la méthode de préparation choisie, la formation de la monocouche s'effectue en deux étapes principales [4, 8, 61]. Dans une première étape très rapide, la fonction thiol est chimisorbée sur la surface (figure 2-a), puis rapidement les chaînes se redressent (figure 2-b), permettant le greffage de la majorité des chaînes. Dans un second temps, la couche s'ordonne et se structure (figure 2-c), cette étape est beaucoup plus lente (plusieurs heures au moins). Plus les chaînes sont longues, plus les interactions entre les chaînes sont importantes et plus la cinétique est rapide.

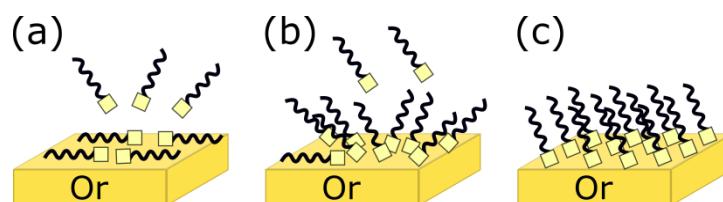


Figure 2 : Représentation adaptée des schémas de Vericat et al. [4] et de Schreiber et al. [8] des différentes étapes de la formation d'une monocouche auto-assemblée d'alcانethiol sur or : (a) chimisorption via le groupe thiol, (b) redressement des chaînes (c) organisation et structuration de la monocouche.

La fonctionnalisation avec des alcanethiols permet de facilement former une couche organique bien ordonnée et contrôlée que ce soit par voie liquide ou gazeuse. De plus, il est possible par cette méthode de former des structures complexes. Néanmoins, bien que la liaison S-Au soit covalente, elle est fortement polaire. La monocouche formée est désorbée pour des températures supérieures à 100°C [4, 39, 47]. Enfin, la monocouche présente un problème de stabilité à l'air [4] et sous irradiation UV [40].

### Couches organiques formées par réaction avec des précurseurs diazonium

Le greffage de molécules organiques à partir de précurseurs diazonium est utilisé dans de très nombreux domaines [37, 62-64]. Cette réaction permettant notamment de fonctionnaliser tout type de carbone, elle est utilisée pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone ou pour l'amélioration de la dispersibilité du noir de carbone. Les précurseurs diazonium sont également très employés en microélectronique, pour les batteries au lithium ou pour des applications biomédicales.

De très nombreuses surfaces ont été fonctionnalisées à l'aide des précurseurs diazonium : toutes les formes allotropiques du carbone (diamant, graphène, nanotubes de carbone...), les semi-conducteurs (silicium hydrogéné, arsénure de gallium, germanium...), les métaux (or, platine, argent, cuivre, nickel, fer...), les oxydes (ITO, silice, dioxyde de titane...) ou encore les polymères (polyéthylène, téflon...).

La réaction s'effectue en présence d'un sel de diazonium, de la forme  $^+N_2\text{-Ar-R}$ . Le cycle aromatique greffé présente un groupement fonctionnel R, par exemple une fonction nitro pouvant être aisément transformée en amine ou un groupe carboxylique.

Dans les années 1990, Pinson et al. [65] ont proposé un mécanisme pour cette réaction : le processus est amorcé par une réduction à un électron du sel de diazonium (figure 3). Lors de la réaction, un intermédiaire radicalaire aryle est formé par le départ du groupement  $N_2$  laissant un électron non apparié. Une liaison covalente entre ce radical aryle et l'atome de la surface peut ensuite être formée [5, 9].

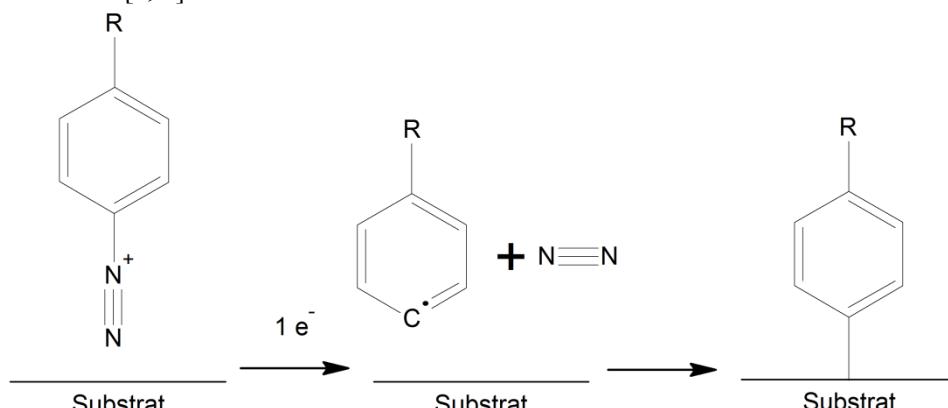


Figure 3 : Réaction du sel de diazonium sur un substrat, schéma adapté de Pinson et al. [5] et Bélanger et al. [9].

Ce greffage a principalement été réalisé par voie électrochimique ou avec un agent réducteur, mais il peut être réalisé dans des conditions réactionnelles très variées : solution aqueuse ou organique, avec ou sans potentiel appliqué...

La fonctionnalisation par un sel de diazonium permet de former des liaisons covalentes très stables entre la couche organiques et le substrat (Si-C, C-C, métal-C...) et est relativement simple à mettre en œuvre. De plus, cette réaction peut être réalisée sur un grand nombre de substrats. Cependant, il est difficile de contrôler la réaction et la formation de multicouches est courante. Il est possible de limiter ces dernières en protégeant stériquement le cycle aromatique du sel de diazonium par des groupes protecteurs suffisamment volumineux.

### Couches organiques formées par hydrosilylation

Les couches organiques formées par hydrosilylation se retrouvent principalement dans le domaine de biocapteurs [66-69]. L'hydrosilylation est par définition une réaction d'insertion d'une liaison insaturée carbone - carbone dans la liaison silicium - hydrogène, elle se fait donc principalement sur la surface du silicium hydrogéné, vierge de tout oxyde. Toutefois, une réaction semblable peut être réalisée sur la surface du germanium hydrogéné, dans ce cas, la réaction est une hydrogermylation [70].

La modification chimique par hydrosilylation permet d'obtenir des monocouches fonctionnalisées relativement compactes, très souvent à partir de 1-alcène ou 1-alcyne. Un mécanisme de greffage de type radicalaire est proposé par Linford et Chidsey (figure 4).

La réaction peut être activée par voie thermique [71-74], photochimique [75-79], catalytique [80-82] ou électrochimique [83]. Une proposition de mécanisme invoque le clivage homolytique de la liaison Si-H de surface, formant un radical silyle Si<sup>•</sup>. Ce dernier va ensuite rapidement réagir avec la liaison insaturée de l'alcène, formant une liaison covalente Si-C, le radical se déplaçant en  $\beta$  de cet atome de carbone. Ce radical, à son tour, capte un atome d'hydrogène. Le plus proche est celui porté par un atome de silicium adjacent sur la surface. Cela permet de créer un nouveau radical silyle qui produit une réaction en chaîne, propageant ainsi le greffage sur la surface [84].

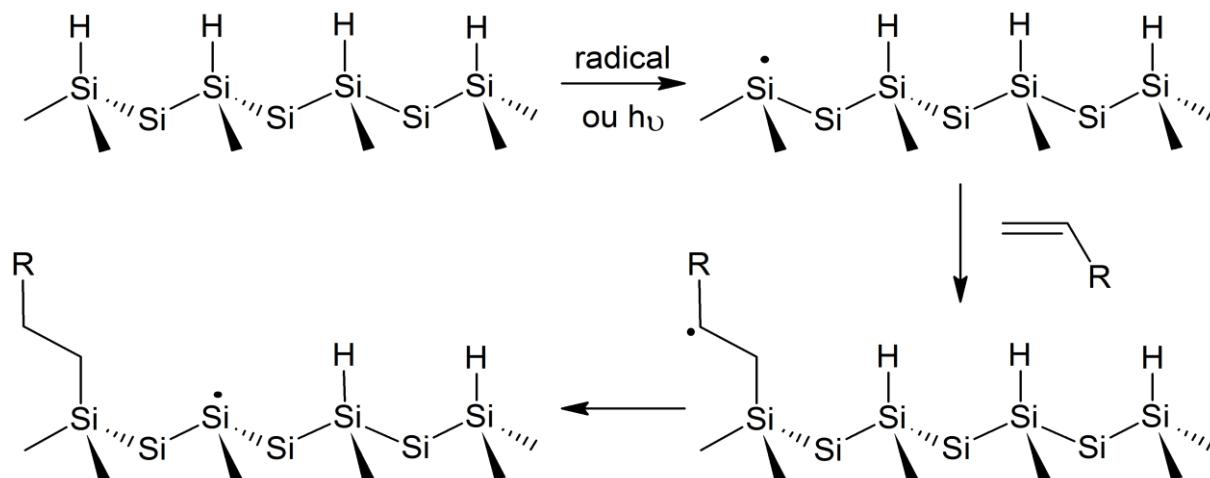


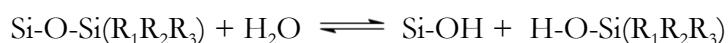
Figure 4 : Mécanisme proposé par Chidsey et al. [2] du greffage des alcènes sur une surface de silicium hydrogéné, en présence d'un initiateur radicalaire.

L'hydrosilylation permet de former des monocouches compactes, généralement sans formation de multicouches. La liaison covalente entre la surface et la couche organique est une liaison Si-C présentant une grande stabilité, en raison de sa très faible polarité. Les liaisons Si-C sont notamment connues pour être résistantes à l'hydrolyse en milieu alcalin (jusqu'à pH 11) [35, 80, 85, 86]. Cependant, afin d'éviter toute oxydation de la surface, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte. L'oxydation de la couche détériore la qualité de celle-ci, la stabilité du revêtement organique est dans ce cas diminuée.

## 1.2 Contraintes spécifiques de la fonctionnalisation du verre et solution proposée

Le greffage de molécules organiques à la surface du verre est un processus bien maîtrisé chez Saint-Gobain et qui est réalisé depuis de nombreuses années [10, 13]. Habituellement, le greffage est effectué directement sur les groupements Si-OH de surface du verre par silanisation [10-14], via la formation de ponts siloxanes Si-O-Si.

Cependant, un des inconvénients majeurs de la fonctionnalisation par silanisation est le manque de durabilité du revêtement, particulièrement en milieu salin ou alcalin. Les liaisons Si-O-Si entre la couche organique et la surface sont hydrolysées en milieu basique, impliquant la perte de la fonction greffée sur le verre [15-17] :



Parmi les méthodes classiques de fonctionnalisation de surfaces inorganiques par des molécules organiques *via* des liaisons covalentes qui ont été décrites dans la partie précédente, celle qui semble conduire à des surfaces stables en milieu alcalin est l'hydrosilylation sur la surface du silicium *via* des liaisons Si-C [35, 80, 85, 86]. Le greffage de molécules organiques *via* de telles liaisons sur le verre pourrait améliorer la stabilité de la couche organique greffée.

Il est cependant difficile d'obtenir les liaisons Si-H nécessaires pour une hydrosilylation directement sur la surface du verre. Une façon d'obtenir de telles liaisons est de déposer une couche ultramince de silicium amorphe (a-Si:H) quasi-transparente sur le verre et d'effectuer ensuite la réaction. Des travaux ont déjà été effectués en collaboration entre le laboratoire (PMC) et Saint-Gobain Recherche afin d'explorer cette voie. Différentes molécules organiques ont pu être greffées (chaînes alkyles, fonctions acides, molécules perfluorées hydrophobes) *via* des liaisons Si-C sur de telles couches. Cependant, les surfaces obtenues ne présentaient pas une bonne résistance lors des tests de vieillissement, notamment aux tests industriels en brouillard salin, en raison d'une dégradation de la couche de silicium amorphe.

Le nitrate de silicium est un matériau bien connu chez Saint-Gobain, il est transparent, peut être déposé sur verre et résiste aux différents tests de vieillissement. La solution envisagée est donc de greffer des molécules organiques sur cette surface du nitrate de silicium (figure 5). Le but est de transférer la chimie robuste, bien connue sur silicium, maîtrisée à PMC sur le nitrate de silicium, afin de greffer des molécules organiques en surface du verre.

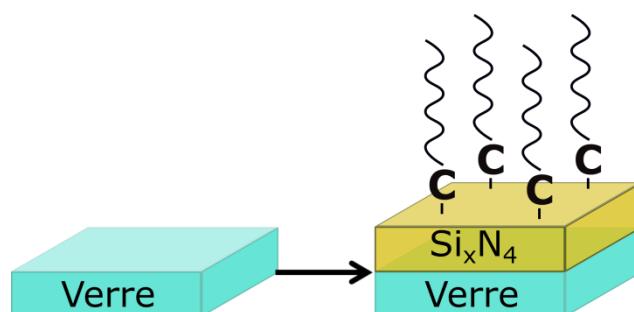


Figure 5 : Greffage de molécules organiques sur le nitrate de silicium  $\text{Si}_x\text{N}_4$  déposé sur le verre.

De plus, les propriétés remarquables du nitre de silicium (fort indice de réfraction [18, 19], isolant électrique [20, 21], bonne résistance chimique [20] et barrière contre la diffusion du sodium [22]) favorisent son utilisation dans d'autres domaines, particulièrement en microélectronique.

Le greffage de molécules organiques sur le nitre de silicium serait donc intéressant pour d'autres domaines que l'industrie du verre, particulièrement dans le domaine des biocapteurs, puisque cela permettrait de combiner ses propriétés optiques intéressantes à une fonction de détecteur biologique.

### 1.3 Description de la couche de nitre de silicium étudiée

Les couches de nitre de silicium peuvent être déposées par voie chimique, principalement par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou par voie physique [20]. Les avantages et les inconvénients des principales méthodes de dépôt sont présentés dans le tableau suivant :

Technique	Avantages	Inconvénients
Chimique en phase vapeur (CVD)	➤ Couche uniforme avec peu de défauts et d'impuretés	➤ Utilisation de gaz toxique, explosif ou corrosif ➤ Température de dépôt élevée
Transport chimique	➤ Dépôt rapide ➤ Contrôle de la composition et de la pureté	➤ Substances corrosives ➤ Thermochimie et cinétique de la réaction chimique complexes
Décharge luminescente	➤ Température de dépôt basse	➤ Grande porosité des couches
Pulvérisation cathodique	➤ Température de dépôt basse ➤ Peu de contraintes mécaniques entre la couche et le substrat	➤ Difficulté de contrôler la stœchiométrie de la couche (souvent riche en silicium) ➤ Densité plus faible
Evaporation sous vide	➤ Dépôt à température ambiante	➤ Nombreux défauts dans la couche

Dans l'industrie verrière, le nitre de silicium est déposé par pulvérisation cathodique assistée magnétron depuis de nombreuses années. Les couches étudiées dans cette thèse sont donc déposées par cette méthode, bien maîtrisée à Saint-Gobain Recherche. Pour faciliter les caractérisations spectroscopiques, elle est déposée sur silicium cristallin, présentant un oxyde natif en surface. Les détails concernant les conditions de dépôt sont décrits en annexe A.

Les caractéristiques, telles que la densité ou la stœchiométrie de la couche dépendent fortement de la méthode et des paramètres de dépôt. Afin d'adapter au mieux la fonctionnalisation, il est crucial de connaître ces propriétés pour le nitre de silicium étudié.

La composition chimique du matériau étudié, ainsi que les variations de composition éventuelles d'un dépôt à l'autre sont donc évaluées dans cette partie. Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées et ont montré que la couche de nitre de silicium est amorphe (détails en annexe B).

### 1.3.1 Caractérisation spectroscopique de la couche de nitrure de silicium

#### Profil d'analyse en épaisseur par spectroscopie de photoélectrons X

Le profil de composition est obtenu à partir de la quantification des signaux XPS enregistrés à différentes étapes au cours de l'abrasion par un bombardement ionique. L'évolution de la concentration XPS des différents éléments de la couche de nitrure de silicium déposée sur *waffer* de silicium sans aucun traitement préalable est présenté en figure 6-a.

La composition change fortement dès les premières secondes d'abrasion. En surface, la couche d'oxynitrite natif est aisément identifiable par son niveau d'oxygène élevé (25 %). Celui-ci diminue rapidement, mais se stabilise à environ 4 % loin des interfaces (valeur moyenne entre 120 et 300 s d'abrasion). La quantité de carbone chute rapidement et est à peine détectable dans la couche. Ce carbone est dû à des contaminations organiques présentes en surface, rapidement éliminées lors du bombardement par le faisceau d'ion argon.

La couche d'oxynitrite natif est naturellement moins riche en azote que la couche déposée. Le rapport N/Si est proche de 1,0 en surface et atteint 1,2 dans la couche (valeur moyenne en dehors des interfaces, entre 120 et 300 s d'abrasion, sur la figure 6-b). Ce résultat est cohérent avec les résultats de la littérature [6, 36, 87], montrant une diminution de la quantité d'azote en surface, s'expliquant par un remplacement des atomes d'azote par des atomes d'oxygène lors de la formation de l'oxynitrite natif.

L'interface  $\text{Si}_x\text{N}_4/\text{waffer}$  de silicium est facilement identifiable : elle est marquée par une augmentation de la quantité de silicium et d'oxygène, accompagnée d'une chute de la quantité d'azote. Pour des temps de profil plus longs, la couche a été totalement abrasée et le substrat est atteint (présence uniquement de silicium).

Dans la couche (entre 120 et 300 s d'abrasion), les niveaux d'azote et de silicium sont stables. Le rapport N/Si est de 1,2, ce qui correspond à une stœchiométrie  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . Dans la suite, la couche sera donc écrite de cette manière ( $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ ). Environ 5% d'aluminium est présent dans la couche. Cela est dû à l'utilisation d'une cible Si : Al. Cet ajout d'aluminium permet à la fois d'améliorer les propriétés mécaniques de la cible, facilitant sa fabrication et d'améliorer la conductivité de la cible, permettant de faire le dépôt en courant direct [88, 89].

En prenant en considération la présence d'aluminium et d'oxygène dans le matériau, la composition peut être considérée comme quasi-stœchiométrique.

Le spectre XPS dans la zone Si2p après 120 s d'abrasion (dans la couche, lorsque les niveaux d'azote et de silicium sont stables) est présenté en figure 6-c. Le pic est centré à 101,9 eV, ce qui est caractéristique des atomes de silicium liés à des atomes d'azote. Aucun épaulement à basse énergie (99,0 eV), qui correspondrait aux atomes de silicium liés entre eux, n'est présent. Bien qu'une quantification précise soit difficile, cela signifie que les atomes de silicium de la couche sont très majoritairement liés à des atomes d'azote et confirme que la couche est couvrante et peut être considérée comme quasi-stœchiométrique.

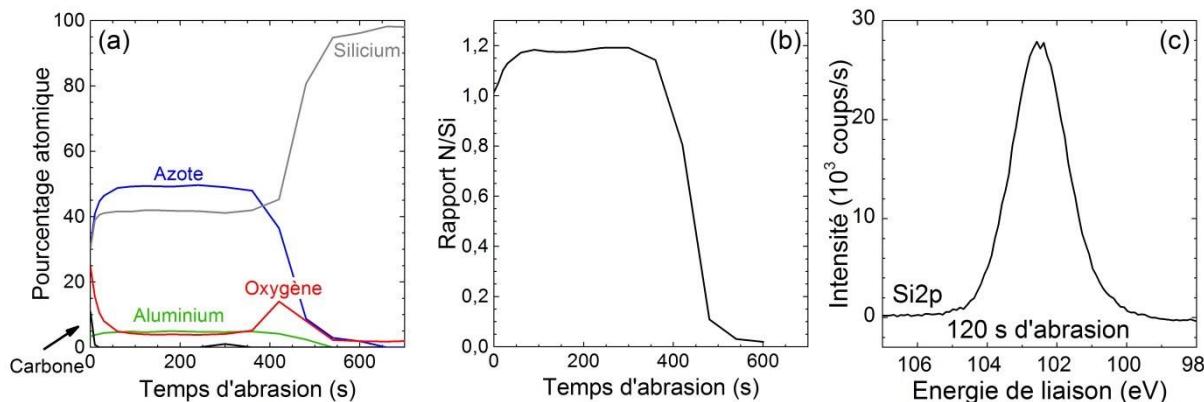


Figure 6 : Profil de composition XPS (a), rapport N/Si (b) et spectre XPS de la zone Si<sub>2p</sub> après 120 s d'abrasion ionique argon (c) de la couche de nitrure de silicium Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> déposée sur *wafer* de silicium, sans aucun traitement préalable. L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

#### Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en transmission

Les mesures XPS ne permettent pas de renseigner sur la présence d'hydrogène dans la couche. Des mesures de spectroscopie infrarouge en transmission (faisceau incident à 45°) d'une couche de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> sont effectuées afin de connaître les liaisons présentes dans la couche. Le spectre correspondant est présenté en figure 7, la référence utilisée est le *wafer* de silicium avant dépôt du nitrure de silicium.

Les deux bandes positives vers 840 cm<sup>-1</sup> (mode de vibrations transverse TO) et 1120 cm<sup>-1</sup> (mode de vibrations longitudinal LO) sont associées à la vibration Si-N-Si [6, 90, 91]. Les deux bandes d'absorption correspondant à la vibration Si-O-Si et situées vers 1070 cm<sup>-1</sup> (mode transverse TO) et 1230 cm<sup>-1</sup> (mode longitudinal LO) [92] sont superposées à la large bande associée à la vibration Si-N-Si dont elles sont difficiles à séparer.

La large bande positive vers 3310 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des vibrations N-H, met en évidence la présence d'hydrogène lié à l'azote au sein de la couche (figure 7-b) [6, 93-95]. La bande à 2190 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'elongation Si-H [6, 93]. Cette bande est à plus haut nombre d'onde que sur silicium cristallin, en raison de l'environnement local des atomes de silicium dont les liaisons arrières sont échangées avec des atomes d'azote [91]. La couche présente donc une quantité d'hydrogène non négligeable. Il a été montré dans la littérature que la présence d'hydrogène accélère la réaction de décapage dans les solutions à base de HF [1, 96-98].

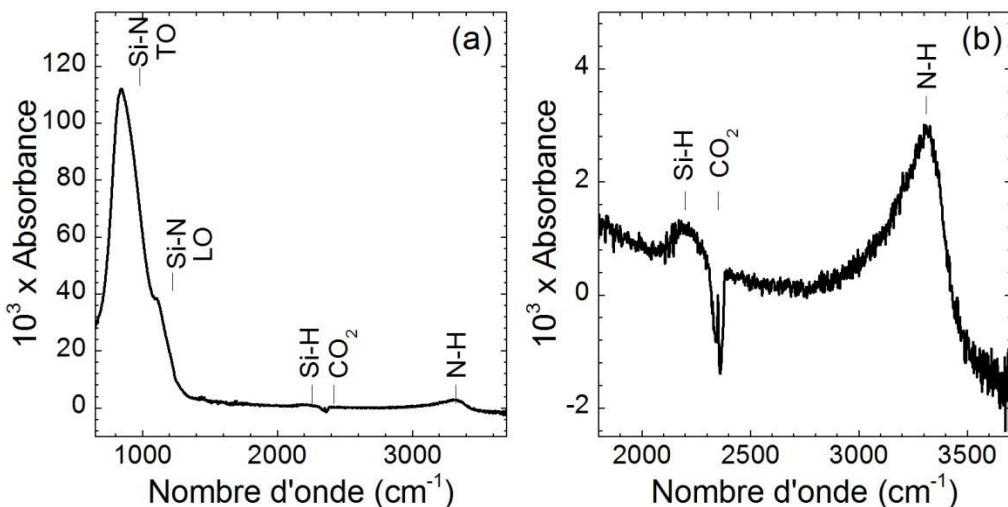


Figure 7 : Spectre infrarouge en transmission d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  : de 650 à 3700 cm<sup>-1</sup> (a) et zone des bandes d'absorption des vibrations Si-H et N-H de 1800 à 3700 cm<sup>-1</sup>. La référence est le *wafer* de silicium sur lequel la couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  a été déposée.

### 1.3.2 Reproductibilité du dépôt

Des dépôts ont été réalisés à des dates différentes dans des conditions identiques : même flux de gaz, puissances identiques, *wafer* de silicium de mêmes caractéristiques. Cependant, des différences de composition de couches plus ou moins importantes sont observées d'un dépôt à l'autre : le dépôt n'est pas totalement reproductible.

Le rapport Si/N déterminé par XPS sur des couches de nitrure de silicium déposées dans les mêmes conditions à des dates différentes est présenté en figure 8-a. Il apparaît que ce rapport varie de 0,92 à 0,83 soit plus de 10 %. Pour les mêmes échantillons, la quantité d'oxygène déterminée par XPS au cœur de la couche est présentée en figure 8-b. Celle-ci varie entre 2 et 6 %. Ces différences de stœchiométrie et de quantité d'oxygène dans la couche montre bien la difficile reproductibilité des dépôts. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces observations. En effet, la cible est régulièrement changée et peut également évoluer au cours du temps. De plus, la nature des supports des échantillons a été changée au cours de ce travail de thèse (mai 2014). Des supports en céramique ont été installés afin de limiter le dégazage (du support métallique) et donc la quantité d'oxygène dans les couches. Enfin, les ouvertures du bâti et l'activité de la machine de dépôts influent de façon non négligeable sur la qualité du vide et donc la quantité d'oxygène au sein de l'enceinte.

Pour toutes les analyses du chapitre suivant, il faudra donc veiller à vérifier la quantité d'oxygène de la couche elle-même avant de conclure sur l'amélioration de l'efficacité de la méthode de décapage (notamment pour l'optimisation des concentrations, des temps et de la nature des solutions de décapage).

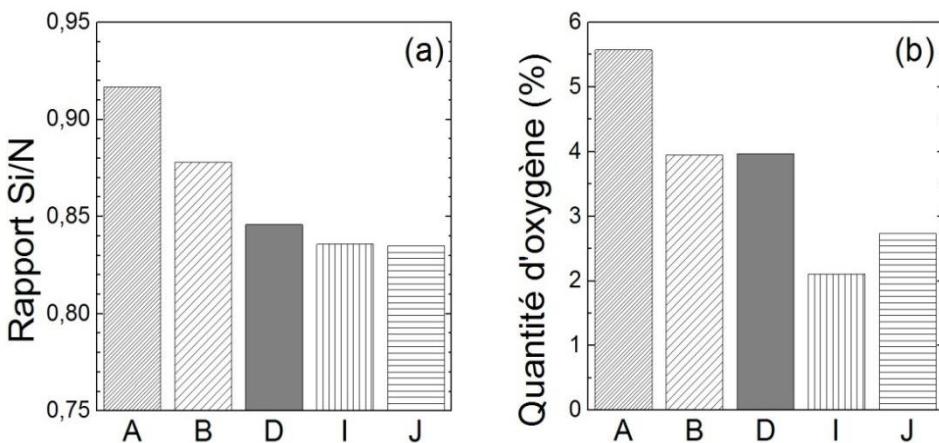


Figure 8 : Rapport Si/N (a) et quantité d'oxygène (%) (b) dans la couche déduits du profil XPS en profondeur pour des couches de nitrure de silicium déposées dans des conditions expérimentales identiques à différentes dates. A : 12/2013, B : 05/2014, D : 11/2014, I et J : 12/2014.

## 1.4 Conclusions

La modification de surface par le greffage de molécules organiques permet de conférer diverses propriétés à un matériau, tout en conservant celles qui lui sont propres : modification de l'énergie de surface, protection du matériau, affinité biologique... Dans le cas du verre, le greffage de molécules organiques en surface est bien connu et permet notamment l'obtention de verre hydrophobe ou l'amélioration de l'adhésion entre le verre et une couche organique. Toutefois, cette fonctionnalisation se faisant actuellement par silanisation, elle conduit à la formation de ponts siloxanes ayant tendance à s'hydrolyser en milieu alcalin. D'autres méthodes de greffage sont envisagées. Les plus courantes ont été présentées dans ce chapitre. L'approche reposant sur l'hydrosilylation permettrait d'apporter une meilleure stabilité au revêtement *via* la formation de liaisons Si-C. Afin d'évaluer sa faisabilité, une couche de nitrure de silicium est déposée à la surface du verre. Le procédé de dépôt est maîtrisé par St Gobain et la stabilité de la couche a déjà été étudiée et validée.

Néanmoins quelques spécificités du nitrure de silicium étudié sont à retenir. Le dépôt des couches n'est pas tout à fait reproductible, il faut donc veiller à comparer les surfaces d'un même dépôt entre elles. La couche étudiée est amorphe, elle contient de l'hydrogène et elle est quasiment stœchiométrique.

D'une façon plus générale, le nitrure de silicium est utilisé dans d'autres domaines, ce qui rend très valorisable l'étude de la fonctionnalisation de cette couche.

La démarche suivie dans cette thèse est la suivante. Le nitrure de silicium est déposé par pulvérisation cathodique. Le décapage de la couche d'oxynitrite natif qui se forme dès que la surface du nitrure de silicium est exposée à l'air fera l'objet du deuxième chapitre. La fonctionnalisation de la surface pour former des couches organiques modèles sera étudiée dans le troisième chapitre.

## Chapitre 2

# Décapage et contrôle de la composition chimique de la surface du nitrure de silicium

---

Dès les années 1970, Raider et al. [36] ont montré que lorsque le nitrure de silicium est exposé à l'air, sa surface s'oxyde. Afin d'éviter une fonctionnalisation reposant sur des liaisons Si-O-Si hydrolysables, une étape préalable de décapage chimique de cette couche d'oxynitrule natif apparaît nécessaire. De plus, afin de mettre au point différentes stratégies de fonctionnalisation, il est également crucial de caractériser, connaître et quantifier la chimie de la surface obtenue.

Dans cette optique, ce chapitre présente différentes méthodes efficaces pour décaper la couche d'oxynitrule natif en maîtrisant la chimie de surface par une caractérisation de la composition chimique de la surface après décapage.

Ce chapitre débute par un état de l'art des différentes méthodes de décapage par voie liquide du nitrure de silicium. Puis, l'efficacité du décapage à l'acide fluorhydrique ainsi que la composition chimique de la surface obtenue seront approfondies (cette connaissance étant cruciale pour une fonctionnalisation ultérieure). Une comparaison avec les autres méthodes de décapage par voie liquide (fluorure d'ammonium et hydroxyde de potassium) sera ensuite présentée. Enfin, les effets sur la composition chimique de la surface après décapage du changement de la stœchiométrie initiale de la couche de nitrure de silicium seront étudiés. Une modification de la composition chimique de la surface par plasma d'hydrogène sera également étudiée. Ces connaissances cruciales permettront d'obtenir un point de départ fiable pour une fonctionnalisation ultérieure.

## 2.1 Etude bibliographique du décapage de la surface du nitre de silicium

Dès les années 1960, le nitre de silicium en couche mince a connu un grand intérêt [21, 22, 36, 99-111], particulièrement dans le domaine de la microélectronique [21, 22, 36, 100-113]. La découverte de propriétés particulières, comme sa capacité à bloquer la diffusion des ions sodium par Dalton et al. en 1968 [22], a amplifié le phénomène. Différentes méthodes de dépôt ainsi que les propriétés résultantes ont été largement étudiées. Une des propriétés mises en évidence est sa réactivité dans diverses solutions de décapage. En effet, la couche de nitre de silicium présente une grande stabilité chimique et est principalement décapée par deux familles de solutions [102]. Elle peut être décapée dans l'acide phosphorique chaud ( $> 140^{\circ}\text{C}$ ), qui présente l'avantage d'une grande sélectivité vis-à-vis du  $\text{SiO}_2$  [103] ; ce résultat est fondamental dans la fabrication de dispositif en microélectronique. Elle peut également être dissoute dans des solutions à base d'acide fluorhydrique concentré (48 - 49 %) [99, 104-108] ou dilué (8 %) [22] que dans un mélange  $\text{NH}_4\text{F-HF}$  [109, 110, 114]. Ce décapage dans une solution fluorée sera étudié plus en détail dans la première partie de cet état de l'art.

L'hydroxyde de potassium est une solution couramment utilisée comme solution de gravure du silicium en microélectronique [115]. Ce type de décapage pouvant être éventuellement transféré sur nitre de silicium, un bref état de l'art du décapage du nitre de silicium dans une solution d'hydroxyde de potassium sera présenté.

### 2.1.1 Décapage avec des solutions à base d'acide fluorhydrique

#### Mise en évidence du retrait de l'oxynitre natif par une solution à base d'acide fluorhydrique

Les premiers travaux sur l'efficacité d'une solution à base d'acide fluorhydrique pour retirer la couche oxydée présente en surface du nitre de silicium datent des années 1970. Raider et al. ont montré que le décapage du nitre de silicium avec une solution diluée HF -  $\text{NH}_4\text{F}$  permet de diminuer la quantité d'oxygène présente en surface, mais que celle-ci augmente de nouveau lorsque la surface est laissée à l'air. Lors de cette étape d'oxydation, favorisée en présence d'eau ou si la couche de nitre de silicium contient des atomes d'hydrogène [116-118], les ponts silazanes ( $\text{Si-N-Si}$ ) de surface sont remplacés par des ponts siloxanes ( $\text{Si-O-Si}$ ), conduisant à un enrichissement en oxygène et un appauvrissement en azote de la surface [36]. Quinze ans plus tard, Loewenstein et al. [111] ont confirmé indirectement ce résultat. En effet, l'oxynitre natif présent sur le nitre de silicium réduit l'efficacité du décapage du nitre de silicium à l'acide phosphorique. Le décapage sélectif du nitre de silicium dans l'acide phosphorique, sans attaquer le *wafer* de silicium, a été possible par l'action préalable d'une solution diluée de HF ou une solution tampon de HF. La sélectivité du décapage du nitre de silicium par l'acide phosphorique a ainsi été confirmée. L'utilisation d'une solution à base de HF leur a donc permis de retirer efficacement la couche d'oxynitre natif.

#### Paramètres influençant la vitesse de décapage du nitre de silicium

Selon la méthode et les paramètres de dépôt, les propriétés de la couche de nitre de silicium obtenue peuvent fortement différer. La couche obtenue peut être plus ou moins dense, cristalline, stœchiométrique ou encore riche en hydrogène. De nombreuses études ont établi que

ces propriétés influençaient la vitesse de décapage du nitre de silicium. Les couches amorphes sont décapées plus lentement que les couches polycristallines dans une solution d'acide fluorhydrique diluée [22]. Plus la taille des nano-cristaux est grande, plus la vitesse de décapage augmente. La stœchiométrie de la couche est un paramètre crucial dans la vitesse de décapage. Un enrichissement en silicium de la couche favorise une diminution de la vitesse de décapage [109, 114]. A l'inverse, un enrichissement en azote accélère le décapage, particulièrement si le rapport Si/N est inférieur à 0,75 [95]. La densité joue également un rôle : moins la couche est dense, plus elle se dissout rapidement [105, 114]. Enfin, il a été montré que la quantité d'hydrogène dans la couche modifie fortement la vitesse de décapage : plus la couche est riche en hydrogène, plus le décapage est rapide [96, 97].

Différentes vitesses de décapage ont également été observées en fonction du pH de la solution fluorée. Deckert et al. [119] ont montré que la vitesse de décapage est maximale pour une solution HF/NH<sub>4</sub>F dont le pH est compris entre 1 et 2,5. Sur la base de ces résultats, il a été déduit que la vitesse de décapage est corrélée à la concentration en [HF] et [HF<sub>2</sub>], mais est indépendante de la concentration en [F]. Cette dépendance en fonction du pH a également été observée plus tard par Rathi et al. [114], qui montrent que l'ajout de NH<sub>4</sub>F (10 % - 3 M) à la solution d'acide fluorhydrique (2 à 12 %) permet d'augmenter la vitesse de décapage.

#### Composition chimique de la surface obtenue et mécanisme du décapage

La composition chimique de la surface du nitre de silicium obtenue après décapage HF a été étudiée plus récemment. En 1999, Sung et al. indiquent la présence de fluor après décapage HF sur leurs spectres XPS [120]. Différentes études ont ensuite été réalisées, aboutissant à différentes compositions chimiques de surface indiquant la présence de diverses liaisons chimiques : Si-NH<sub>x</sub> [1, 6, 121-123], Si-F [6, 121, 124, 125], Si-OH [6, 123, 125, 126] ou encore Si-H [122, 123].

En 2001, Knotter et al. ont commencé à discuter de la chimie de surface du nitre de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CVD) après décapage dans une solution à base de HF et ont proposé un mécanisme réactionnel [1]. Ils s'appuient sur une étude cinétique de la réaction d'attaque du HF à différents pH. En s'inspirant du décapage de l'oxyde de silicium dans l'acide fluorhydrique et en considérant que la couche du SiO<sub>2</sub> est similaire à celle du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (les atomes d'oxygène sont simplement remplacés par des atomes d'azote), ils proposent un procédé de décapage couche par couche, donc le principe est le suivant : quatre liaisons Si-N sont remplacées par quatre liaisons Si-F, permettant le départ de groupements SiF<sub>4</sub>.

Une fois qu'une première liaison Si-F est formée, l'énergie d'activation des étapes ultérieures de substitution nucléophile S<sub>N</sub>2 permettant la formation de nouvelles liaisons Si-F est plus faible. En effet, la présence de la liaison fortement polarisée Si-F rend l'atome de silicium plus enclin à subir une attaque nucléophile. La rupture de la première des quatre liaisons Si-N conduisant à la formation de la première liaison Si-F serait donc l'étape cinétiquement déterminante.

Selon ce mécanisme, la couche décapée présenterait principalement des liaisons Si-NH<sub>2</sub> en surface.

A partir d'une étude du décapage à l'acide fluorhydrique et du rinçage à l'eau par spectroscopie infrarouge en mode ATR *in-situ*, Bermudez [126] propose plutôt que la surface décapée du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LPCVD) est recouverte d'une couche ultrafine d'oxyde formée par hydrolyse lors du rinçage à l'eau. L'espèce de surface prédominante serait  $\text{N}_3\text{SiOH}$ . Il n'observe ni la présence de liaisons  $\text{Si}-\text{H}_x$ , ni la présence de groupements  $\text{N}-\text{H}_x^+$ . Le fait que les liaisons  $\text{Si}-\text{H}$ , si elles se forment, sont très rapidement hydrolysées en liaisons  $\text{Si}-\text{OH}$ , est mis en évidence. Pour l'absence de liaisons  $\text{NH}_x^+$ , espèce dominante en surface selon Knotter et al. [1], l'hypothèse est faite que l'attaque des sites  $\text{NH}_x^+$  est trop rapide pour permettre la formation d'une concentration suffisamment élevée pour être détectée.

Ces résultats sont complétés quelques années plus tard à partir de calculs DFT (Density Functional Theory) pour la réaction de l'acide fluorhydrique sur les liaisons de surface du nitrure de silicium cristallin ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) [125]. La surface modèle utilisée est une surface de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , terminée par des groupements O et OH pour modéliser l'oxyde natif. Dans les différents cas étudiés, l'attaque directe du HF sur la liaison Si-N n'est pas favorable. Le retrait de l'oxyde natif dans une solution de HF diluée conduirait à des liaisons Si-F ou Si-OH en surface.

Pour des couches de nitrure de silicium légèrement enrichi en silicium ( $\text{Si}_x\text{N}_4$  avec  $3,5 < x < 4,5$ , déposées par LPCVD), l'équipe de Zuilhof et al. met en avant la formation de liaisons N-H, résultat cohérent avec celui de Knotter et al. [1], de liaisons Si-H et éventuellement d'une faible quantité de liaisons Si-OH par spectroscopie infrarouge IRRAS [122, 123]. Par spectroscopie de photoélectrons X, ils observent la présence d'une faible quantité d'oxygène mais aussi de fluor (3%) sur la surface décapée. Ce résultat est peu exploité et il est seulement considéré comme résultant de l'inclusion de fluor à la surface du nitrure de silicium lors de l'exposition à l'acide fluorhydrique.

Très récemment, Chabal et al. ont étudié en détail le décapage du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (de composition stoechiométrique, déposé par CVD) dans une solution diluée de HF [6, 124]. Ils mettent en évidence qu'après décapage à l'acide fluorhydrique, le nitrure de silicium stoechiométrique  $\text{Si}_3\text{N}_4$  étudié présente principalement en surface des liaisons Si-F et dans une plus faible mesure des liaisons Si-OH et quelques liaisons Si-NH<sub>2</sub>. La composition chimique de la surface est résumée par le schéma suivant :

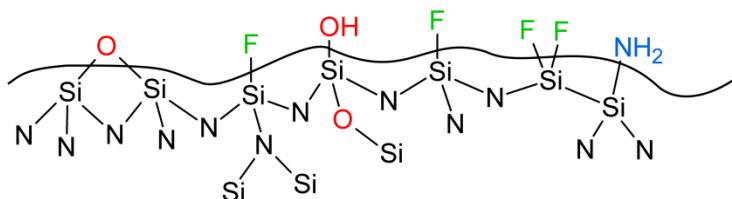


Figure 9 : Schéma de la surface du nitrure de silicium après décapage dans l'acide fluorhydrique, adapté de Chabal et al. [6].

Aucun pic attribuable aux liaisons N-F n'étant détecté, cette possibilité est écartée. Les mesures de rétrodiffusion d'ions lents (LEIS - Low Energy Ion Scattering) montrent que les fluors ne sont pas intégrés dans la matrice du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mais que les groupements Si-F se trouvent en surface. La liaison Si-F formée est une liaison covalente stable jusqu'à au moins 500°C, dont l'hydrolyse est lente : plusieurs heures sont nécessaires pour substituer les fluors à température

ambiante dans l'eau. La présence en plus faible quantité de liaisons Si-OH est également mise en évidence par des mesures XPS et LEIS, confirmant les résultats de Bermudez et al. [125, 126]. Deux environnements différents sont présents pour l'oxygène indiquant la présence de Si-OH en extrême surface et de Si-O-Si légèrement plus en profondeur. La présence en très faible quantité de liaisons Si-NH<sub>2</sub> est montrée par spectroscopie infrarouge, où une bande à 1550 cm<sup>-1</sup> est observée.

Une semi-quantification des différents groupements de surface (Si-F, Si-OH et Si-NH<sub>2</sub>) est effectuée et est donnée en fraction d'une monocouche de référence. Néanmoins, il convient de noter que pour chacune des liaisons étudiées, la monocouche de référence est différente.

➤ Pour les liaisons Si-F, la référence utilisée pour la calibration est une surface hydrogénée de Si(111) atomiquement plane (décapée au fluorure d'ammonium), pour laquelle un tiers des Si-H est remplacé par des Si-F. La quantification est déduite des mesures de spectroscopie XPS. En comparant les pics de la zone du fluor, la densité surfacique en Si-F du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> décapé au HF est de 70 ± 2 % de la monocouche de référence.

➤ Pour quantifier les silanols de surface, la référence utilisée est une surface d'oxyde de silicium. La couverture de surface des liaisons Si-OH sur Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est évaluée par la signature infrarouge de la disparition de liaisons Si-OH après réaction avec un monochlorosilane et comparée avec la même quantité lorsque la réaction est faite sur SiO<sub>2</sub>. La valeur trouvée correspond à 37 ± 16 %\* de celle de la monocouche de référence.

➤ Pour la quantification des Si-NH<sub>2</sub>, la surface de référence est une couche d'oxyde de silicium fonctionnalisée avec des groupements -(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>2</sub> à l'issue d'une silanisation avec l'aminooctadécyltriéthoxysilane. La concentration superficielle en groupements NH<sub>2</sub> est évaluée en mesurant par spectroscopie infrarouge le signal associé à la réaction de la surface du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> décapée au HF avec l'undécanal. Ce signal est ensuite comparé avec celui obtenu en effectuant la même réaction sur la surface de référence. La couverture de surface des liaisons Si-NH<sub>2</sub> obtenue vaut 17 ± 5 % de la densité surfacique obtenue sur la surface de référence.

Selon les auteurs, la surface du nitrure de silicium décapée au HF serait donc composée majoritairement de Si-F et dans une moindre mesure de Si-OH, de Si-NH<sub>2</sub> et de liaisons Si-O-Si légèrement plus en profondeur.

A partir de ces résultats expérimentaux et des travaux de Knotter et al. [1], une proposition de mécanisme du décapage du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est décrite. Deux étapes distinctes conduisent à la chimie de surface observée : le décapage à l'acide fluorhydrique permet la formation des liaisons Si-F et Si-NH<sub>2</sub> de surface et l'étape de rinçage dans l'eau conduit à une hydrolyse de certaines liaisons Si-N, à la formation des liaisons Si-OH et à l'oxydation de liaisons arrières. Dans ces deux étapes, le contrôle de la réaction est imposé par des contraintes stériques dues à la géométrie de la couche en surface.

Le mécanisme de formation de liaisons Si-F et Si-NH<sub>2</sub> dans la solution de HF est le même que celui présenté par Knotter et al., et est résumé dans le schéma de la figure 10. Néanmoins, contrairement à ce que Knotter et al. ont proposé, l'étape limitante ici n'est pas la conversion des Si-NH<sub>2</sub> en Si-F. En effet, la surface après décapage est principalement recouverte de liaisons Si-F

---

\* La bande infrarouge des vibrations Si-OH utilisée pour la semi-quantification étant de faible intensité, l'erreur sur la valeur de la densité surfacique des Si-OH est relativement élevée.

et ne présente que très peu de liaisons Si-NH<sub>2</sub>. Les formes C et D présentent une gêne stérique importante, particulièrement si la protonation des azotes de surface est prise en considération. Cet encombrement stérique ralentit l'attaque des liaisons Si-N arrières par l'acide fluorhydrique. La forme stable est donc la forme B, l'étape cinétiquement limitante est celle de B à C, celle conduisant à la formation des groupements SiF<sub>2</sub>.

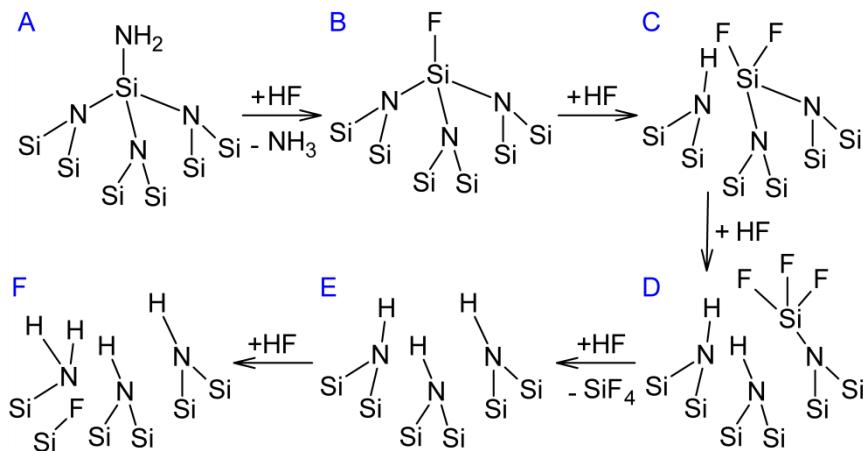


Figure 10 : Mécanisme du décapage du nitrure de silicium dans une solution d'acide fluorhydrique, adapté de Chabal et al. [6] : formation des liaisons Si-NH<sub>2</sub> et Si-F.

L'étape de rinçage dans l'eau permet l'hydrolyse des liaisons Si-N-Si du réseau et la formation de groupements silanols Si-OH, comme schématisé en figure 11. Lors d'un décapage avec une solution HF diluée, les deux étapes ont lieu simultanément. Par ailleurs, la présence en faible quantité d'amines primaires est justifiée par des considérations de gênes stériques : la liaison Si-N des groupements Si-NH<sub>2</sub> serait protégée de l'hydrolyse pour des raisons d'encombrement stérique dû à la présence de NH<sub>2</sub> et des silanols voisins.

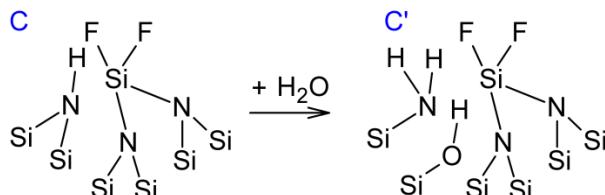


Figure 11 : Mécanisme de formation des silanols dans l'acide fluorhydrique dilué ou lors du rinçage dans l'eau, adapté de Chabal et al. [6].

## 2.1.2 Décapage avec une solution d'hydroxyde de potassium

L'hydroxyde de potassium est connu pour décaper très efficacement le silicium cristallin [115, 127]. Il décape également l'oxyde de silicium mais l'attaque est de 10 à 1000 fois plus lente selon la nature de l'oxyde [115]. L'oxyde de silicium est donc régulièrement utilisé comme masque protecteur en microélectronique lors d'une attaque à l'hydroxyde de potassium. Néanmoins, lorsqu'un temps long est nécessaire pour certaines gravures, l'oxyde de silicium n'est pas suffisant. Il est dans ce cas remplacé par le nitrure de silicium [128-135], pour lequel une grande résistance à l'hydroxyde de potassium a été montrée [115]. Cette stabilité est exploitée pour la fabrication de membranes en nitrure de silicium [136]. Déposé sur un *wafer* de silicium cristallin qui peut être décapé dans de l'hydroxyde de potassium, il permet l'obtention de fines membranes de nitrure de silicium.

Cependant, la nature du nitre de silicium est fondamentale pour l'efficacité du masque. Il a notamment été observé par le passé que le nitre de silicium pauvre en N (donc riche en Si) est un moins bon masque pour la gravure KOH [98].

### 2.1.3 Bilan de l'étude bibliographique du décapage du nitre de silicium

Les paramètres influençant la cinétique de décapage du nitre de silicium dans des solutions à base de HF ont été largement étudiés : un enrichissement en silicium, une forte densité ou une faible quantité d'hydrogène ont notamment tendance à réduire la vitesse de décapage [95-97, 105, 109, 114]. Des compositions chimiques de surface ont été proposées plus récemment, mais cette composition semble dépendre de la nature du nitre de silicium étudié et notamment de sa stœchiométrie [6, 122-124]. L'hypothèse a été émise que la formation de liaisons Si-H en surface est liée à la stœchiométrie de la couche, mais aucune étude formelle n'a été effectuée [126]. De plus, les études portent uniquement sur des surfaces de nitre de silicium déposé par voie chimique : à notre connaissance, il n'y a pas d'étude de la composition chimique de la surface décapée pour le nitre de silicium déposé par pulvérisation cathodique magnétron. A partir de ces études sur le nitre de silicium stœchiométrique déposé par voie chimique, des mécanismes de décapage ont été proposés [1, 6].

Une évaluation semi-quantitative de la composition chimique de la surface n'a été proposée que très récemment (en 2016) par Chabal et al. [6] et seulement de manière relative à une surface de référence, référence qui diffère d'un groupement étudié à l'autre. De ce point de vue, il serait souhaitable d'obtenir un ordre de grandeur en quantification absolue des valeurs fournies par Chabal et al. [6]. Le tableau 1 présente un tel essai en s'appuyant sur la littérature pour estimer le nombre de sites de surface de chacune des références utilisées par Chabal et al. (détails en annexe C). Dans leurs travaux, la surface du nitre de silicium décapée serait donc quantitativement composée des fonctions chimiques suivantes :

Fonctions de surface	Pourcentage de monocouche	Quantification absolue ( $\text{cm}^{-2}$ )
Si-F	70	$5,5 \cdot 10^{14}$
Si-OH	37	$1,7 \cdot 10^{14}$
Si-NH <sub>2</sub>	17	$0,8 \cdot 10^{14}$

Tableau 1 : Densité surfacique des groupes Si-F, Si OH et Si-NH<sub>2</sub> obtenue à partir des valeurs de pourcentage de monocouche fournies par Chabal et al. [3].

Les valeurs obtenues demeurent discutables et représentent à ce stade des indications plus qu'une mesure absolue. Elles seront discutées dans la suite de ce travail. A titre de comparaison, le nombre maximum de site hydrogénés présents sur la surface du silicium (111) est de  $7,8 \cdot 10^{14} \text{ Si-H.cm}^{-2}$  [137]. Il sera donc intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues sur le nitre de silicium que nous allons étudier.

L'influence du pH de la solution à base de HF sur la cinétique de décapage a déjà été étudiée [114, 119], mais ce n'est pas le cas de la composition chimique de la surface obtenue.

Enfin, il a seulement été mis en évidence que le nitre de silicium riche en silicium est décapé dans une solution de KOH, ce qui en fait un moins bon masque.

En conséquence, l'optimisation et l'étude de l'efficacité du décapage du nitre de silicium déposé par magnétron dans différentes solutions (HF, NH<sub>4</sub>F et KOH) sera présenté, avec un soin particulier accordé à l'étude et la quantification de la nature chimique de la surface après décapage.

## 2.2 Décapage à l'acide fluorhydrique (HF)

### 2.2.1 Optimisation du temps et de la concentration de la solution de décapage

Comme évoqué dans l'étude bibliographique, il est possible de favoriser le décapage de l'oxyde de silicium vis-à-vis du nitre de silicium en jouant sur la concentration ou la température de la solution de décapage [1] : une solution concentrée à température ambiante décape plus rapidement le SiO<sub>2</sub>. Cependant, les mesures XPS sur la couche sans traitement préalable ont montré que la couche oxydée de surface est un oxynitre de silicium (25% d'oxygène, 31 % d'azote et 31 % de silicium). Ceci rend l'attaque moins sélective. Il faut donc jouer sur les concentrations et les temps de décapage pour retirer correctement l'oxynitre natif, sans décaper une épaisseur trop importante de nitre de silicium.

Plusieurs concentrations et temps de décapage à l'acide fluorhydrique ont été étudiés (0,02 %, 0,2 %, 2 % ou 5 % - 0,01 M, 0,12 M, 1,2 M ou 2,9 M, 15 s ou 30 s). Diverses techniques ont été combinées pour mettre en évidence un retrait efficace de l'oxynitre natif qui n'attaque pas trop rapidement la couche de nitre de silicium : la spectroscopie infrarouge en transmission, la spectroscopie de photoélectrons X et l'ellipsométrie.

#### Caractérisation du décapage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en transmission

Les spectres infrarouges en transmission de surfaces décapées dans différentes concentrations de HF sont présentés en figure 12 ; la référence est la surface oxydée avant décapage (nettoyée au moins 10 minutes dans une solution de « piranha » chaud).

Les deux bandes négatives vers 1070 cm<sup>-1</sup> (mode transverse TO) et 1230 cm<sup>-1</sup> (mode longitudinal LO) sont associées à la vibration Si-O-Si [92, 126]. Ces bandes mettent en évidence la perte des ponts siloxanes de l'oxynitre pour une solution de HF de concentration supérieure à 0,2 %.

La bande d'absorption négative à 840 cm<sup>-1</sup> (mode transverse TO) est caractéristique de la vibration Si-N-Si [6, 91, 126]. La bande d'absorption du mode LO correspondant se situe à 1120 cm<sup>-1</sup> ; elle est superposée à la bande associée à la vibration Si-O-Si, et donc difficile à séparer de cette dernière. Ce mode de vibration LO Si-N est observé pour les différentes concentrations en HF. Sa présence lorsque la solution de HF est diluée (0,02 %) confirme le résultat de la littérature [36, 87] : l'oxyde présent à la surface du nitre de silicium présente des liaisons Si-N, c'est un oxynitre de silicium. Mais les ponts silazanes sont également présents dans la couche de nitre elle-même. Or, plus la concentration de la solution de HF augmente, plus cette bande IR négative, caractéristique de la disparition de vibrateurs Si-N, est importante. Il n'y a pas stabilisation de cette bande à partir d'une certaine concentration de solution de HF. Le décapage

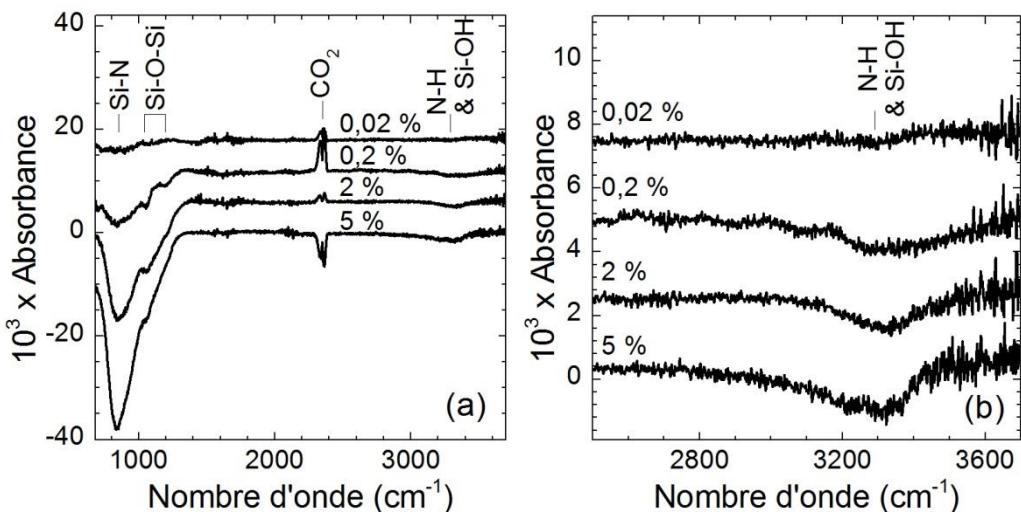


Figure 12 : Spectres infrarouges en transmission d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée 30 s dans une solution de HF de différentes concentrations : de 700 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  (a) et dans la zone de la bande d'absorption des vibrations N-H de 2500 à 3700  $\text{cm}^{-1}$  (b). La référence est la surface oxydée (nettoyée dans une solution de « piranha »). Les spectres sont décalés en absorbance pour faciliter la lecture.

à l'acide fluorhydrique n'est donc pas sélectif : il attaque à la fois la couche d'oxynitre natif et la couche de nitrure de silicium située en dessous.

Une bande large négative vers 3310  $\text{cm}^{-1}$  est mesurée (figure 12-b). Elle est à la fois due aux liaisons N-H présentes dans toute la couche et aux liaisons Si-OH au sein de la couche d'oxynitre natif de surface [6, 93-95]. Aucune bande correspondant aux vibrations Si-H n'est détectée dans la gamme 2100-2200  $\text{cm}^{-1}$ . Les liaisons Si-H peuvent être présentes, mais dans une quantité inférieure au seuil de détection de l'infrarouge en transmission.

#### Mise en évidence de l'efficacité du décapage par spectroscopie de photoélectrons X

La zone O1s du spectre XPS d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  avant et après décapage dans une solution de HF est comparée à celle du profil en profondeur (après 120 s d'abrasion) de cette même surface et est présentée en figure 13. La faible augmentation de l'intensité du pic après traitement dans une solution de « piranha » (28,5 % vs 29,7 %) montre que la couche native d'oxynitre est déjà presque complètement formée avant ce traitement oxydant.

Après traitement dans une solution de HF, la quantité d'oxygène diminue drastiquement (29,7 % à 7,0% pour un échantillon type « A »), prouvant que le décapage de cette couche d'oxynitre est efficace, quelle que soit la concentration de la solution de HF. Le pic ne disparaît néanmoins pas totalement, ce qui suggère qu'une faible quantité d'oxygène est toujours présente en surface. Les profils XPS en profondeur ont montré que la couche de nitrure de silicium contient également de l'oxygène (environ 5,6 % pour l'échantillon étudié ici). Il n'apparaît donc pas possible de diminuer la quantité d'oxygène en-dessous de cette valeur.

La quantité d'oxygène après décapage à l'acide fluorhydrique est légèrement supérieure à celle obtenue par le profil (7,0 % contre 5,6 %). Deux interprétations peuvent expliquer ce résultat. D'une part, comme suggéré par Chabal et al. [6], il est possible que le rinçage suite au décapage à l'acide fluorhydrique produise quelques groupements silanols en surface. D'autre part, l'abrasion ionique par bombardement argon utilisée lors du profil a tendance à réduire les espèces analysées [91, 138] ; la quantité d'oxygène obtenue au cours du profil peut être ainsi légèrement sous-

évaluée. La proportion d'oxygène mesurée après traitement à l'acide fluorhydrique semble donc assez proche de celle du cœur la couche, ce qui suggère que le décapage dans une solution de HF permet de retirer correctement la couche d'oxynitrite natif.

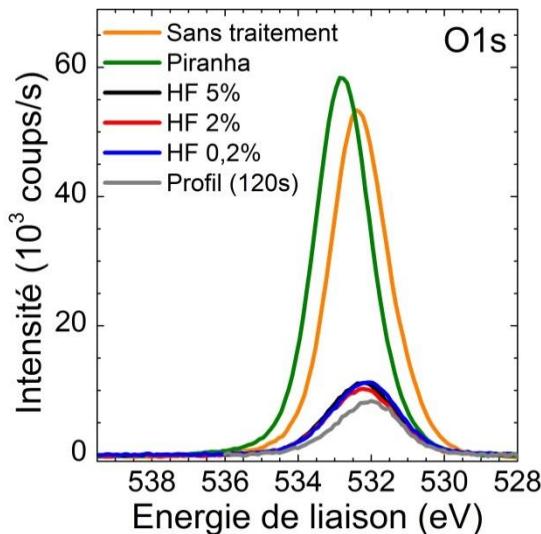


Figure 13 : Spectres XPS dans la zone O1s d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans traitement, après traitement dans une solution de « piranha » et après 30 s de décapage dans une solution de HF de différentes concentrations (0,2 à 5 %). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

La figure 14 présente la zone Si2p du spectre XPS d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  avant et après décapage dans une solution de HF (0,2 % 30 s). La présence d'une contribution à haute énergie (103,8 eV) avant décapage (figure 14-a) indique la présence d'atomes de silicium liés à des atomes d'oxygène. Elle confirme que le pic intense dans la zone O1s correspond bien en majorité à des atomes d'oxygènes liés à des atomes de silicium et non pas à de la simple contamination de surface (molécules physisorbées).

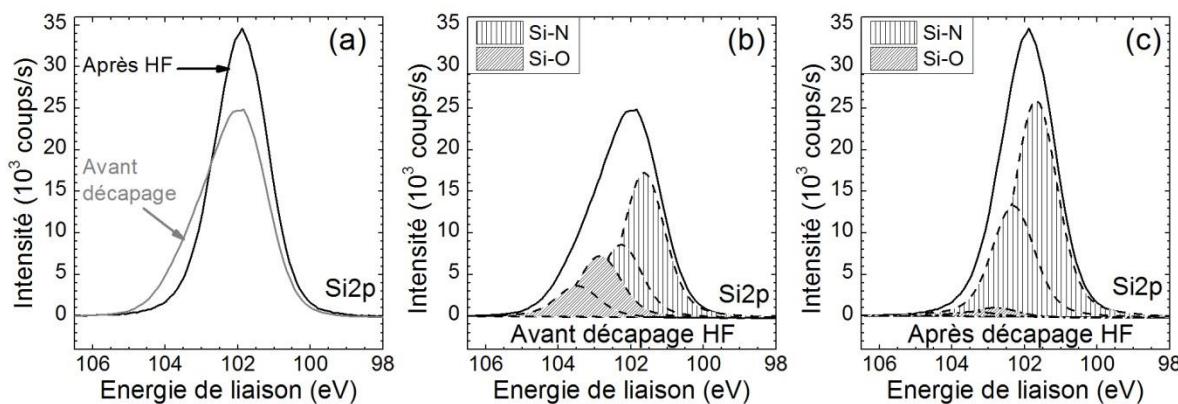


Figure 14 : Spectres XPS dans la zone Si2p d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , nettoyée dans une solution de « piranha » avant et après décapage dans une solution de HF (0,2 % 30 s) (a) et leurs reconstructions avant décapage (b) et après décapage (c). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

La perte de cet épaulement après décapage confirme que l'attaque à l'acide fluorhydrique est une technique efficace pour retirer l'oxynitrite natif superficiel.

Une reconstruction expérimentale des spectres obtenus est réalisée afin de quantifier cette perte de la composante à haute énergie. La reconstruction est effectuée à l'aide de quatre

fonctions de Voigt [139]. A cause du couplage spin-orbite d'un niveau 2p, chaque contribution apparaît sous forme d'un doublet, séparé de 0,62 eV, avec un rapport d'intensité de 2 [140]. Les deux pics de ce doublet sont centrés à 101,8 eV et 102,4 eV et sont attribués aux atomes de silicium reliés aux atomes d'azote. Pour ajuster correctement le signal expérimental, il est nécessaire d'ajouter un doublet supplémentaire. Les pics de ce doublet ont la même largeur à mi-hauteur que les pics associés aux liaisons Si-N et sont décalés à plus haute énergie de 1,2 eV par rapport à ces derniers. Ils sont attribués aux atomes de silicium reliés majoritairement à des atomes d'oxygène.

Les atomes de silicium ne sont pas liés uniquement à des atomes d'azote ou uniquement à des atomes d'oxygène, mais à x atomes d'azote et y atomes d'oxygène (avec  $0 \leq x, y \leq 4$  et  $x + y = 4$ ). Pour reconstruire plus précisément le pic, un nombre plus important de doublets devrait être utilisé, ce qui rendrait la reconstruction difficilement lisible. Pour simplifier la discussion, seuls deux doublets sont donc utilisés.

Avant traitement « piranha », la contribution à haute énergie, associée aux liaisons Si-O est importante. Le rapport d'intensité d'aire de la contribution Si-O 3/2 sur celle de la contribution Si-N 3/2 est de 0,4, ce qui signifie que la surface est oxydée. Après décapage dans une solution de HF, ce rapport d'intensité d'aire chute à 0,04, montrant bien la désoxydation de la surface.

L'analyse XPS a donc permis de confirmer l'efficacité du traitement à l'acide fluorhydrique pour le retrait de la couche d'oxynitrure natif du nitrure de silicium quelle que soit la concentration.

#### Caractérisation de la perte d'épaisseur par ellipsométrie et par spectroscopie infrarouge en transmission

La couche d'oxyde native n'étant pas une couche d'oxyde de silicium mais un oxynitrure de silicium, il est difficile de la décaper sélectivement uniquement en modulant les paramètres habituels, telles que la concentration ou la température de la solution [1]. La solution de décapage doit donc être choisie selon deux critères. En plus d'être efficace, le décapage doit également retirer une épaisseur de nitrure de silicium la plus faible possible. La perte d'épaisseur en fonction de la concentration de la solution de HF est contrôlée par ellipsométrie et par spectroscopie infrarouge en transmission, à l'aide de la mesure de l'aire de la bande infrarouge associée à la superposition des bandes de vibrations TO (à  $840 \text{ cm}^{-1}$ ) et LO (à  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ) des Si-N-Si et TO (à  $1070 \text{ cm}^{-1}$ ) et LO (à  $1230 \text{ cm}^{-1}$ ) des Si-O-Si.

Les résultats sont présentés dans la figure 15. Une très bonne corrélation est trouvée entre les mesures de spectroscopie infrarouge et d'ellipsométrie, montrant que plus la concentration en HF est élevée, plus la vitesse de décapage est grande.

La vitesse de décapage de l'oxynitrure natif est plus élevée que celle de la couche de nitrure de silicium elle-même. Il est néanmoins possible de donner une vitesse moyenne pour chaque concentration étudiée :  $8 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  à 0,2 % (0,12 M),  $14 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  à 2 % (1,2 M) et  $20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  à 5% (2,9 M). A titre de comparaison, Bermudez et al. observent une vitesse de  $0,14 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$  pour une solution de 0,087 M [126]. Il semble donc que le nitrure de silicium étudié ici soit décapé beaucoup plus rapidement que celui étudié par Bermudez et al.. Cette variation peut s'expliquer par une différence de méthode de dépôt, de densité ou encore de quantité d'hydrogène, puisqu'il a été montré que les vitesses de décapage dépendaient fortement de ces paramètres.

Les résultats les plus proches de l'objectif recherché sont obtenus pour un décapage avec une solution de HF de 0,2 % pendant 30 s, puisqu'ils conduisent au retrait complet de la couche d'oxynitre natif tout en limitant la perte d'épaisseur à 3-4 nm sur le nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ .

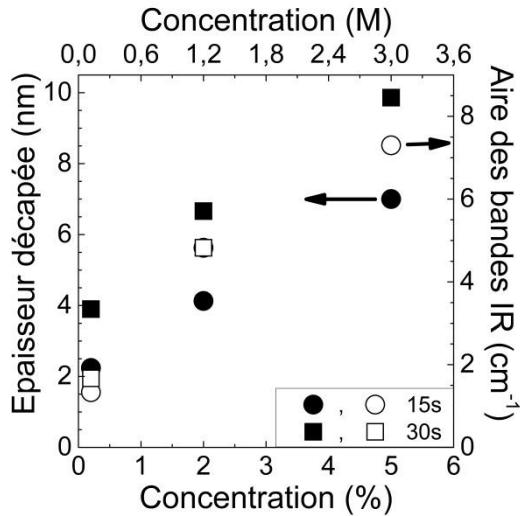


Figure 15 : Epaisseur décapée mesurée par ellipsométrie (marqueurs pleins) et aire des bandes Si-N-Si et Si-O-Si mesurée par spectroscopie infrarouge en transmission (marqueurs vides) après 15 s (disque et cercle) ou 30 s (carré) de décapage à l'acide fluorhydrique d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . La concentration de l'acide fluorhydrique est indiquée en abscisse. Pour les mesures d'infrarouge, l'aire est calculée entre 650 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la superposition des bandes de vibrations LO et TO des Si-N-Si et de LO et TO des Si-O-Si.

## 2.2.2 Composition chimique de la surface

Dans la littérature, différentes liaisons chimiques ont été trouvées en surface après un décapage à l'acide fluorhydrique : Si-H [122, 123], N-H [1, 121-123], Si-OH [6, 123, 125, 126], Si-F [6, 121, 124, 125]. Afin de pouvoir contrôler au mieux la fonctionnalisation ultérieure de la couche, il est crucial d'avoir une connaissance fine et de quantifier la composition chimique de la surface obtenue pour notre nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . Différentes techniques de caractérisations ont donc été combinées pour pouvoir répondre à cette exigence.

### Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR)

Le spectre infrarouge de la surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée à l'acide fluorhydrique (30 s, 0,2 % et 2 %) de la figure 16, enregistré en polarisation  $p$ , confirme les résultats de l'infrarouge en transmission. Les bandes négatives associées aux vibrations Si-O-Si longitudinales LO et transverses TO sont clairement identifiables à 1248  $\text{cm}^{-1}$  et 1068  $\text{cm}^{-1}$  lors du décapage du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . La bande négative associée aux vibrations Si-N-Si TO à 840  $\text{cm}^{-1}$  étant large, elle est identifiable après traitement dans une solution de HF 2 % 30 s. Elle se superpose à la bande de vibration Si-O-Si. La bande large positive ou négative à 3200  $\text{cm}^{-1}$  provient d'une interférence expérimentale due à la condensation d'eau dans le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Cette bande large est localisée dans la zone des vibrations Si-OH ou N-H, mais ces vibrations avaient pu être observées en infrarouge en transmission.

L'utilisation du mode ATR améliore le rapport signal sur bruit des mesures effectuées ce qui apporte des informations complémentaires. Après le décapage à l'acide fluorhydrique du

nitrure de silicium, une bande négative à  $3740\text{ cm}^{-1}$  est présente et est associée aux vibrations Si-OH [141] présentes initialement dans la couche décapée (figure 16-b). Cette bande est caractéristique d'une liaison Si-OH isolée, sans liaison hydrogène avec son environnement immédiat. La présence de cette bande négative peut éventuellement masquer une bande positive de faible intensité, il n'est donc pas possible de l'utiliser pour évaluer la quantité totale de groupes Si-OH présents en surface.

Après un décapage dans une solution HF 0,2 %, une bande positive de très faible intensité est observée à  $1550\text{ cm}^{-1}$ , similaire à celle détectée par Chabal et al. [6]. Elle peut être associée à la formation de liaisons Si-NH<sub>2</sub> en surface. L'intensité de cette bande étant faible, il faudra recourir à d'autres méthodes que la spectroscopie infrarouge pour confirmer la présence de groupement NH<sub>2</sub> en surface et les quantifier. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

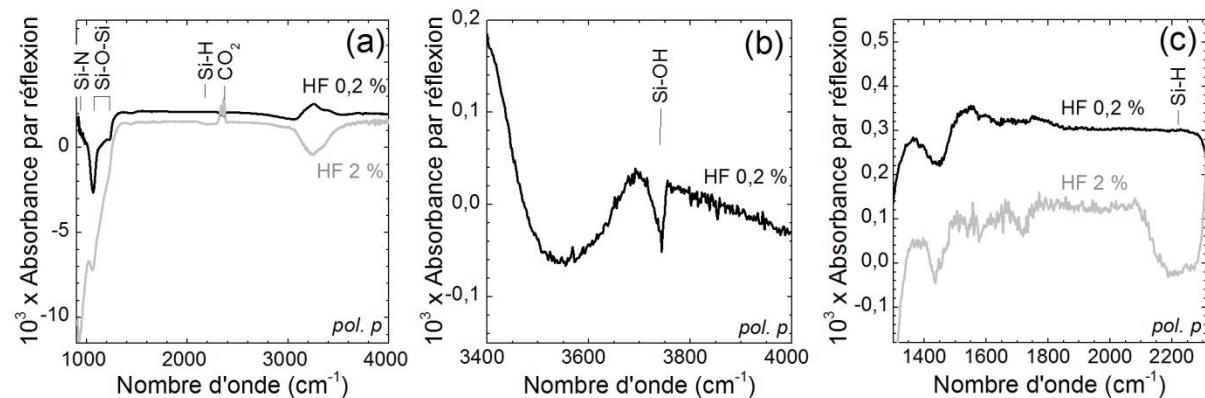


Figure 16 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de 900 à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (a), de 3400 à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (b) et de 1300 à  $2300\text{ cm}^{-1}$  (c) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée 30 s dans une solution de HF 0,2 % ou 2 %. La surface de référence est la même surface avant décapage.

Une bande négative à  $1440\text{ cm}^{-1}$  est également observée. Des bandes de vibrations à ces nombres d'onde ont été observées dans des composés organiques présentant des azotes protonés, tel que R<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> ou R<sub>3</sub>NOH<sup>+</sup> [126, 142]. Ces composés peuvent être formés lors du nettoyage dans la solution de « piranha », laissant à la surface des composés acides et ensuite éliminés lors du décapage à l'acide fluorhydrique.

Après un décapage dans une solution de HF 2 %, une bande négative à  $2210\text{ cm}^{-1}$  est observée. Elle peut être associée à la perte des liaisons Si-H présentes dans la couche. Contrairement à ce que Zuilhof et al. ont observé [123], aucune bande d'absorption positive associée aux liaisons Si-H entre 2000 et  $2300\text{ cm}^{-1}$  (figure 16-c) n'est mesurée. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat : soit le décapage à l'acide fluorhydrique ne conduit pas à la formation de liaisons Si-H, soit la formation de liaisons Si-H en surface est compensée par la perte de liaisons Si-H présentes dans la couche.

L'eau lourde est souvent utilisée pour la mesure des spectres FTIR. L'échange entre les hydrogènes de l'eau et les deutériums de l'eau lourde permet de décaler les pics correspondants vers une autre région du spectre. Dans le cas présent, l'usage d'une solution de décapage deutérée permettrait d'obtenir des Si-D à la place des Si-H, et donc de décaler la bande d'absorption correspondante de  $2170\text{ cm}^{-1}$  à  $1515\text{ cm}^{-1}$  [143], permettant de distinguer les liaisons Si-H de la couche et les liaisons Si-D éventuellement formées en surface.

Le spectre infrarouge en mode ATR d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée dans une solution de HF diluée soit dans de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , soit dans de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  est présenté sur la figure 17. Une surface de Si(111) a également été décapée dans une solution de HF diluée dans de l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  afin d'obtenir une référence. Une bande d'absorption à  $1512 \text{ cm}^{-1}$ , associée aux vibrations  $\text{Si-D}_x$  est clairement détectée uniquement sur la surface de Si(111).

Aucune bande n'est présente autour de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  dans cette zone pour le nitre de silicium : il n'y a donc pas formation de liaisons Si-D lors du décapage dans une solution de HF deutérée et donc pas formation de liaisons Si-H lors du décapage dans une solution de HF à 0,2 %.

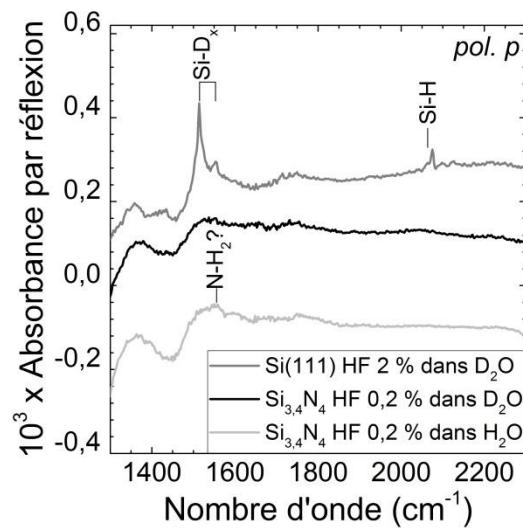


Figure 17 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de  $1300$  à  $2300 \text{ cm}^{-1}$  d'une surface de Si(111) décapée 2 min par une solution de HF 2 % diluée dans  $\text{D}_2\text{O}$  et d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée 30 s dans une solution de HF 0,2 % diluée dans  $\text{D}_2\text{O}$  ou dans  $\text{H}_2\text{O}$ . La surface de référence est la même surface après nettoyage dans une solution de « piranha ».

La bande de faible intensité à  $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$ , associée aux liaisons  $\text{Si-H}_x$  est due à la faible quantité de protons H présents dans la solution de décapage. En effet, à la concentration étudiée, le rapport H/D dans la solution est d'environ 3 % et la section efficace infrarouge des liaisons Si-H est augmenté d'un facteur environ 5 par rapport aux liaisons Si-D [143].

Ainsi, les mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR permettent d'affirmer qu'il n'y a pas formation de liaisons Si-H en surface lors de l'étape de décapage dans la limite de sensibilité de la technique ( $< 0,1 \cdot 10^{14} \text{ Si-H.cm}^{-2}$ ). Une bande de faible intensité pouvant être due à la formation des liaisons  $\text{Si-NH}_2$  a été observée. Pour confirmer ce résultat et obtenir une estimation quantitative du nombre d'espèces  $\text{NH}_2$  formées, un dosage chimique de ces liaisons de surface a été effectué. Pour les autres liaisons éventuellement formées (Si-F, Si-OH), d'autres techniques de caractérisation seront mises en œuvre, telle que la spectroscopie de photoélectrons X ou des méthodes plus indirectes telles qu'une détection après réaction de ces groupements avec un réactif spécifique.

### Dosage chimique des amines de surface

Différents dosages chimiques des amines ont été mis au point pour la quantification des protéines : la méthode BCA (BiCinchoninic acid Assay) [144-146], le dosage à l'aide du bleu de bromophénol [146-148], la méthode de Bradford (dosage au bleu de Coomassie) [149-152]. Cette dernière méthode, couramment utilisée, relativement simple de mise en œuvre, peu coûteuse, non destructive et sensible ( $0,03$  à  $40 \cdot 10^{14} \text{ NH}_x^+ \cdot \text{cm}^{-2}$  [152]), a été choisie pour le dosage des amines de surface.

Le protocole expérimental du dosage est détaillé en annexe A. Le principe du dosage est décrit en figure 18-a [152]. Tout d'abord, la surface étudiée est protonée dans une solution acide acétique/eau/méthanol afin de former des groupements  $-\text{NH}^+$ ,  $-\text{NH}_2^+$  ou  $-\text{NH}_3^+$  en surface (1). Le bleu de Coomassie (CBB), dont la structure est décrite en figure 18-b [150] est ensuite mis en contact avec la surface. Les groupements  $-\text{SO}_3^-$  du CBB sont ainsi immobilisés par les  $-\text{NH}_x^+$  de surface par des forces électrostatiques (2). Le CBB en excès est ensuite éliminé par des rinçages successifs (3). Enfin, le pH est augmenté pour déprotoner les groupements azotés de surface et supprimer les interactions entre le CBB et la surface. Le CBB repasse alors en solution (4). Finalement, la concentration en CBB de cette dernière solution est mesurée par spectroscopie UV-Visible (5). Grâce à une solution étalon, il est possible de lier l'absorbance mesurée (à 610 nm) à la concentration en CBB, et ainsi d'en déduire la quantité initiale de groupements  $-\text{NH}_x$  se trouvant à la surface et qui ont immobilisé les molécules de CBB.

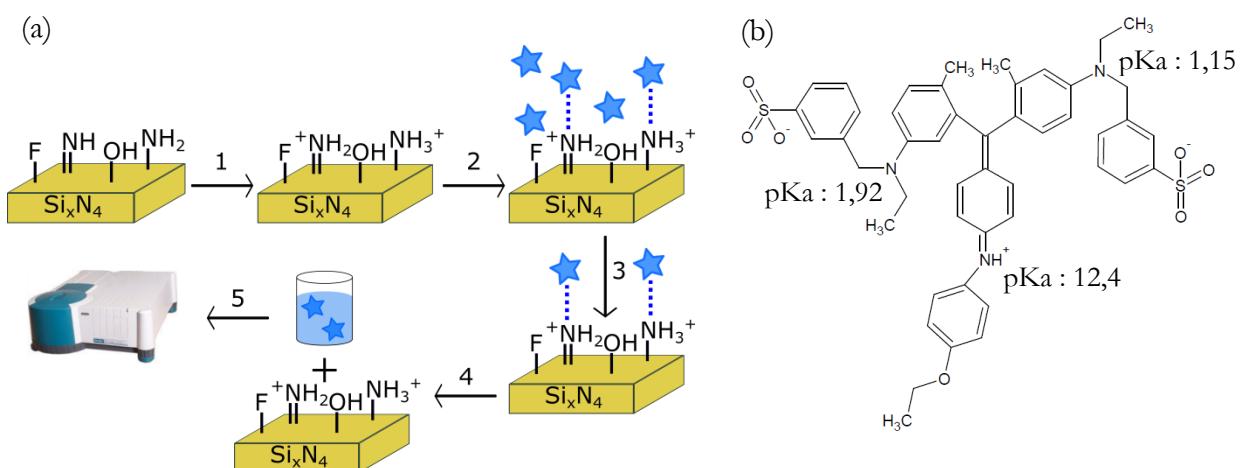


Figure 18 : (a) Principe du dosage au bleu de Coomassie (CBB) : 1 - Protonation, 2 - Coloration, 3 - Rinçage, 4 - Passage du CBB en solution et 5 - Mesure UV-Visible. (b) Molécule du bleu de Coomassie avec ses  $pK_a$ .

Le pH de la solution de CBB et de la solution utilisée lors de la protonation est de 2,4. Les  $pK_a$  des amines proches des ions sulfonates étant de 1,15 et 1,92, ces derniers ne sont pas protonés. Seuls les groupements sulfonates peuvent ainsi réagir avec la surface. Sur la surface du nitrate de silicium, les amines ayant un caractère basique et un acide fort étant nécessaire pour protoner les silanols, seules les amines sont protonées à un tel pH.

Cet essai de dosage colorimétrique est réalisé plusieurs fois sur des surfaces de nitrate de silicium avant et après décapage dans une solution de HF 0,2% ou 2% pendant 30 s.

Les absorbances des solutions réalisées avant et après décapage du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  dans l'acide fluorhydrique sont présentées en figure 19. Avant décapage, sur l'oxynitre natif, l'absorbance à 610 nm est nulle, aucune liaison  $\text{NH}_x$  n'est détectée. Au contraire sur la surface décapée dans une solution de HF (0,2% ou 2%), l'absorbance est non nulle et des liaisons  $\text{NH}_x$  sont donc présentes. Afin de quantifier le nombre de fonctions amines, une courbe de calibration a été obtenue à l'aide de solutions de CBB de concentration connue.

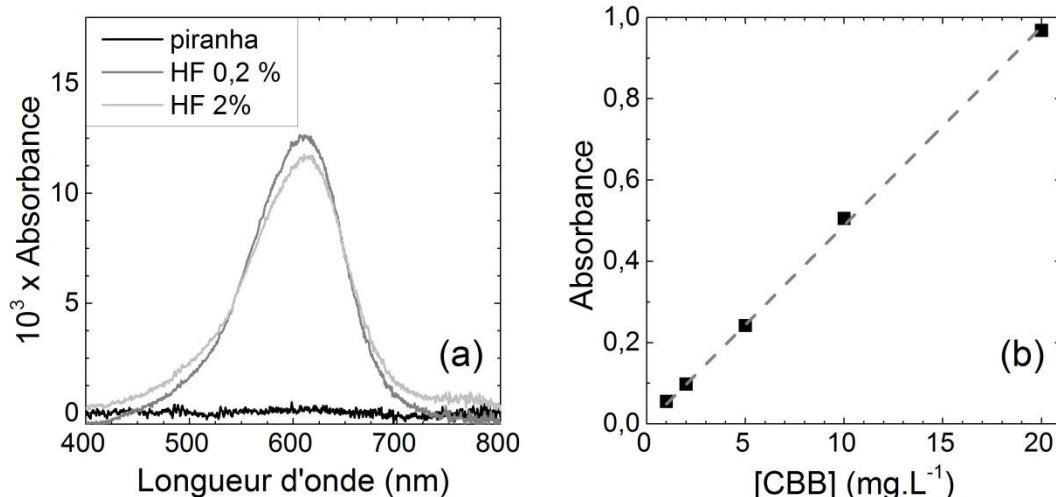


Figure 19 : (a) Spectres UV-Visible de la solution de CBB après rinçage de la surface lors du test au bleu de Coomassie. Avant ce test, la surface est nettoyée dans une solution de « piranha » (noir), puis décapée 30 s avec une solution de HF 2 % (gris) ou 0,2 % (gris clair) et (b) courbe de calibration du CBB.

La courbe de calibration permet de déterminer la concentration en CBB ( $\text{g.L}^{-1}$ ) des solutions obtenues lors des essais :

$$[\text{CBB}] = \frac{\text{Abs}}{48,9}$$

En supposant que chaque groupe  $\text{NH}_x^+$  de surface capture une molécule de CBB lors de l'essai, on obtient la concentration de surface de groupements  $\text{NH}_x$  suivante :

$$d (\text{NH}_x/\text{cm}^2) = \frac{[\text{CBB}] \times V \times N}{M_{\text{CBB}} \times S}$$

où Abs est l'absorbance des solutions d'essais, [CBB] est la concentration massique en CBB ( $\text{g.L}^{-1}$ ), V est le volume de solution lors du dosage (L), N est le nombre d'Avogadro,  $M_{\text{CBB}}$  est la masse molaire du CBB ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et S est l'aire de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ).

La valeur moyenne sur plusieurs dosages des densités surfaciques de groupements amines est de  $0,5 \cdot 10^{14} \text{ NH}_x \cdot \text{cm}^{-2}$  après traitement HF (0,2 % ou 2 %).

### Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X de la surface décapée

Les mesures de spectroscopie XPS permettent de déterminer la stœchiométrie de la couche de nitride de silicium et d'étudier l'évolution du rapport Si/N avec le décapage à l'acide fluorhydrique. Les rapports avant et après décapage HF sont présentés en figure 20. Aucune différence de stœchiométrie n'est observée en fonction de la concentration de la solution de HF. En revanche, la couche est moins riche en azote avant décapage. Ce résultat est cohérent avec les résultats de la littérature [36, 87, 123] montrant une diminution de la quantité d'azote dans la couche d'oxynitrite natif due au remplacement des atomes d'azote par des atomes d'oxygène.

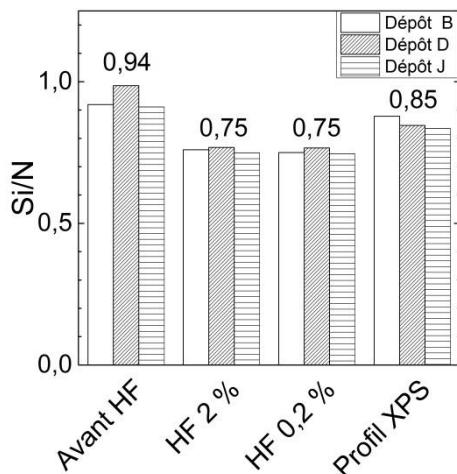


Figure 20 : Comparaison du rapport Si/N (pourcentage atomique de silicium sur le pourcentage atomique d'azote) déduits des pics Si2p et N1s des mesures XPS sans aucun traitement, après un décapage de 30 s dans une solution de HF 2 % ou 0,2 % et la valeur moyenne au sein de la couche lors d'un profil en profondeur. Les résultats sont donnés pour trois échantillons déposés dans des conditions identiques. Les valeurs indiquées sont les moyennes des trois échantillons.

Le rapport Si/N moyen au sein de la couche déduit du profil XPS en profondeur apparaît plus élevé que celui déterminé après un décapage à l'acide fluorhydrique. Cet effet pourrait provenir du bombardement d'ions argon utilisé pour réaliser le profil en profondeur XPS [138]. La valeur obtenue par le profil peut en effet sous-évaluer la quantité réelle d'azote et donc surestimer le rapport Si/N. Réciproquement, la mesure du rapport Si/N pourrait aussi être affectée par le processus de décapage. La valeur du rapport Si/N en surface peut ainsi être plus élevée que dans le volume de la couche si le silicium est décapé préférentiellement lors du traitement HF.

Quoi qu'il en soit, les valeurs moyennes déduites du profil en profondeur XPS permettent de fournir une valeur de Si/N afin de comparer les couches entre-elles sans influence du traitement préalable du nitride de silicium. Ces valeurs seront donc celles utilisées pour mentionner les rapports Si/N.

Les mesures XPS mettent en évidence la présence de fluor sur la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  après décapage dans une solution d'acide fluorhydrique (figure 21-a). La présence du pic du fluor, ainsi que sa forme et son intensité sont indépendantes de la concentration de la solution de HF. Le pic n'étant pas totalement symétrique, une reconstruction expérimentale est réalisée en fixant les mêmes largeurs à mi-hauteur pour les deux composantes. Cette reconstruction montre que les atomes de fluor ont majoritairement deux environnements différents en surface (figure 21-b). La composante principale à 686,5 eV suggère que les atomes de fluor sont majoritairement liés à un

atome de silicium [93]. La présence de fluor a tendance à induire d'importants décalages en énergie sur les autres éléments, mais les décalages sur le pic F1s lui-même sont faibles [153]. Les composantes associées aux groupements Si-F, Si-F<sub>2</sub> et Si-F<sub>3</sub> ont donc tendance à se superposer. Une composante peu intense à 684,8 eV qui représente 4 % de la quantité totale du fluor détecté semble présente.

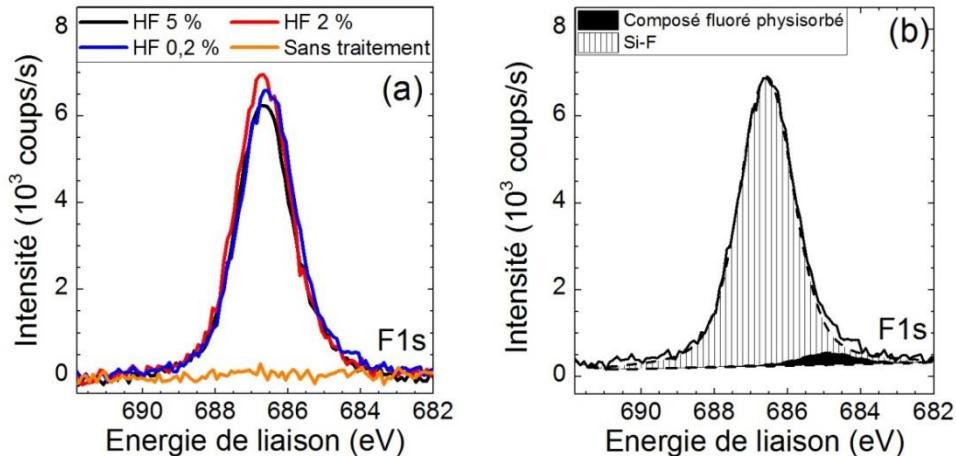


Figure 21 : Spectres XPS dans la zone F1s d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , sans traitement et après décapage dans une solution de HF 30 s de différentes concentrations (0,2 % à 5 %) (a) et les reconstructions après décapage HF 0,2 % (b). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

La figure 22 présente le spectre XPS dans la zone N1s ainsi qu'un agrandissement de la zone 400-407 eV. L'absence de composante à 404,5 eV indique l'absence de liaisons N-F [94]. La composante à 402,0 eV est présente à la fois avant et après le décapage en milieu fluoré et ne peut donc pas être attribuée à la présence d'atomes de fluor. Son attribution sera discutée en partie 2.4.

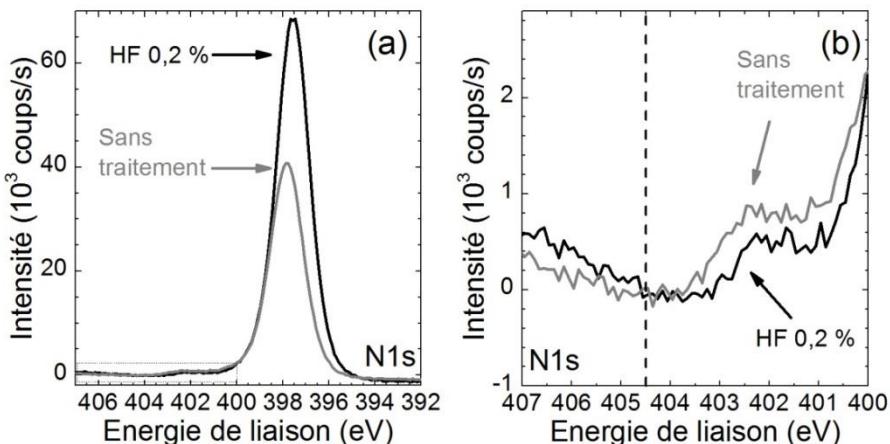


Figure 22 : Spectres XPS dans la zone N1s d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , sans traitement et après 30 s de décapage dans une solution de HF 0,2 % de 407 à 392 eV (a) et de 407 à 400 eV (b). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

Des mesures XPS résolues en angle et des profils réalisés par abrasion avec un cluster ionique d'argon sont effectués pour étudier la répartition en profondeur relative des différentes espèces (détails en annexe A).

L'évolution des pourcentages atomiques des différents éléments déduite des mesures AR-XPS est résumée en figure 23. L'angle reporté en abscisse est donné par rapport à la normale à la surface. Ainsi, les plus grands angles correspondent à une détection plus rasante et donc provenant majoritairement d'éléments plus surfaciques qu'aux petits angles qui correspondent à une détection plus proche de la normale à la surface. Il apparaît que les pourcentages de fluor, d'oxygène et de carbone augmentent à ces angles rasants. Le carbone (contaminant de surface) et le fluor se trouvent donc principalement en extrême surface et au moins une partie de l'oxygène également. Cet oxygène de surface peut être attribué soit aux contaminants de surface, soit à la présence de Si-OH en extrême surface. Le reste de l'oxygène provient probablement de la couche elle-même et se situe plus en profondeur. Les proportions des atomes de silicium, d'aluminium et d'azote, principaux éléments de la couche sont soit stables, soit diminuent pour les angles plus rasants : ils se trouvent donc plus en profondeur.

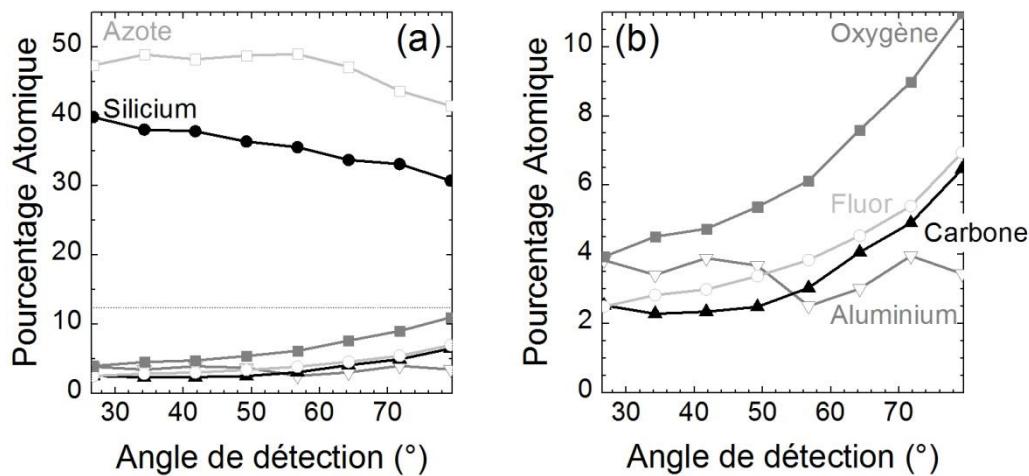


Figure 23 : Evolution des pourcentages atomiques déduits des mesures d'AR-XPS des différents éléments de la couche : azote et silicium (a) et oxygène, fluor, carbone et aluminium (b) en fonction de l'angle de détection des photoélectrons par rapport à la normale à la surface.

Pour les mesures d'AR-XPS, le pic de la zone du fluor F1s est ajusté de la même façon que précédemment et le rapport de la composante à basse énergie sur la composante principale en fonction de l'angle de la mesure est présenté en figure 24. Plus l'angle de détection est rasant (entre 50 et 70°), plus la proportion de la composante à basse énergie est grande. Au contraire, pour un angle de détection proche de la normale à la surface (25 à 40°), la faisceau pénètre plus en profondeur dans la couche et la proportion de cette contribution est plus faible. La composante à basse énergie de liaison du pic F1s correspond donc bien à une espèce physisorbée qui se trouve en extrême surface.

Les mécanismes proposés dans la littérature suggèrent que le décapage au HF implique la formation de tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$ . L'ion fluorosilicate  $\text{SiF}_6^{2-}$  se forme lors de la dissolution du silicium dans l'acide fluorhydrique par l'action du HF sur le tétrafluorure de silicium  $\text{SiF}_4$ :



Cette espèce fluorée physisorbée peut donc être un sel fluoré tel qu'un composé de l'ion fluorosilicate  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

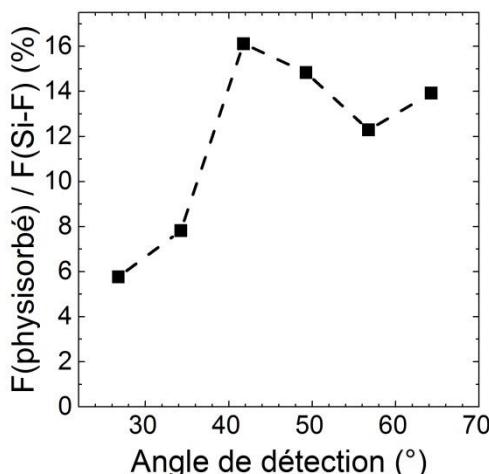


Figure 24 : Evolution du rapport des pourcentages atomiques du fluor physisorbé et du fluor sous forme de Si-F selon l'angle de détection des photoélectrons par rapport à la normale à la surface déduit des spectres XPS d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée dans une solution de HF (30 s 0,2%).

Ces résultats sont renforcés grâce à l'analyse par une abrasion par cluster ionique réalisée sur une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée à l'acide fluorhydrique 0,2 %. Les reconstructions du pic F1s sont présentées en figure 25. La composante à basse énergie attribuée à un sel fluoré diminue plus rapidement que la composante associée au fluor lié de manière covalente à la surface (figure 25-d). Ce résultat confirme que l'espèce à basse énergie se situe en extrême surface et est probablement associée à une contamination.

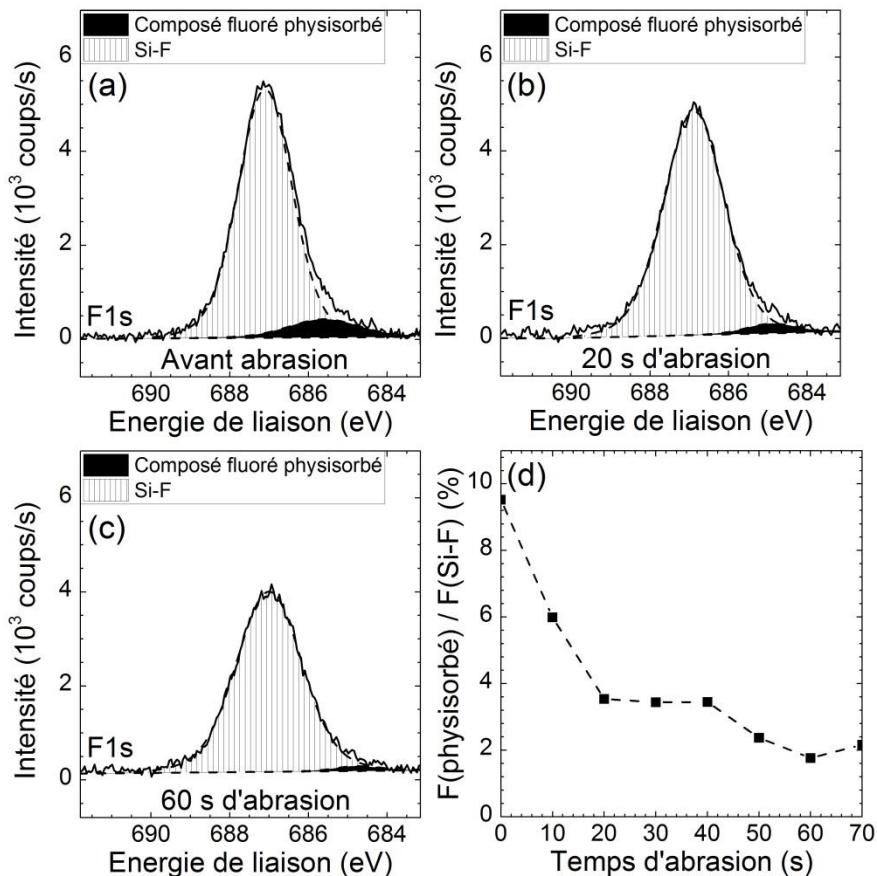


Figure 25 : Reconstructions de spectres XPS dans la zone F1s d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée dans une solution de HF (30 s 0,2 %) avant (a) et après 20 s (b) et 60 s (c) d'abrasion avec un cluster d'argon ionique. L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV. Evolution des pourcentages atomiques du fluor physisorbé et du fluor sous forme de Si-F au cours de l'abrasion par un cluster ionique pour cette même surface.

La comparaison du signal du fluor et de celui du silicium lors de l'abrasion avec le cluster ionique d'argon permet aussi de préciser la distribution relative des deux éléments au sein de la couche. Le rapport fluor (lié à des atomes de silicium) sur silicium diminue au cours de l'abrasion (figure 26-a). Ceci montre que les atomes de fluor engagés dans la liaison Si-F sont abrasés préférentiellement et tendent à disparaître plus vite que les atomes de silicium qui sont présents dans toute l'épaisseur de la couche. De même lors des mesures d'AR-XPS, les pics associés aux atomes de fluor type Si-F sont en proportion de plus en plus importante vis-à-vis des atomes de silicium lorsque la détection est faite en incidence de plus en plus rasante (Figure 26-b). Ces deux résultats montrent que les atomes de fluor liés à des atomes de silicium se trouvent eux aussi principalement en surface, c'est-à-dire, qu'ils ne s'insèrent pas de façon significative dans la couche lors du décapage à l'acide fluorhydrique.

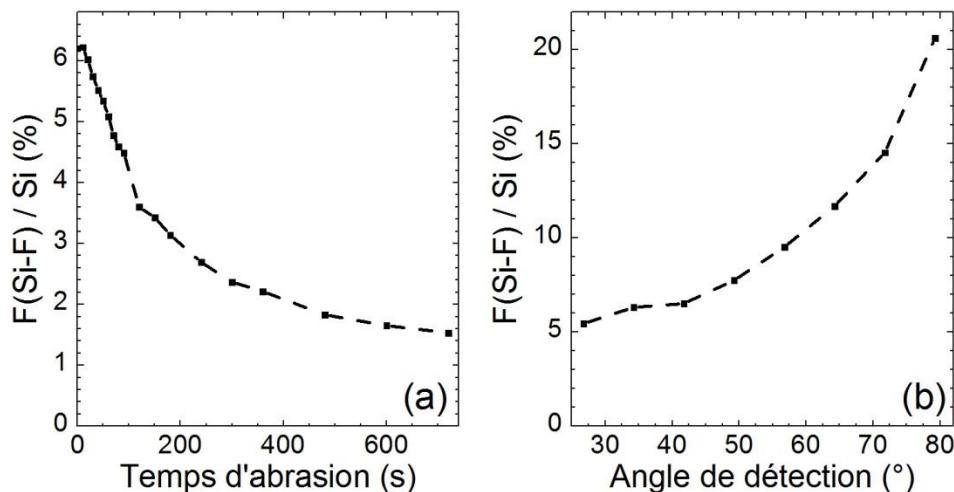


Figure 26 : Evolution du rapport des pourcentages atomiques du fluor sous forme de Si-F et du silicium au cours de l'abrasion cluster (a) et en fonction de l'angle de détection des photoélectrons par rapport à la normale à la surface (b).

D'un point de vue plus quantitatif, sur une épaisseur correspondant à la profondeur d'échappement de l'XPS, la couche après décapage (pour un échantillon type « J ») est composée de 50 % d'azote, de 37 % de silicium, de 3,5 % d'aluminium, de 4 % d'oxygène, de 3 % de fluor et de 2,5 % de carbone. Comme le fluor est uniquement en extrême surface, 3% de fluor représente une proportion beaucoup plus importante à la surface proprement dite de la couche. Une quantification du fluor par unité de surface a donc été effectuée pour estimer la quantité de groupements Si-F recouvrant la surface.

Les atomes de fluor sondés par XPS se situent en surface du matériau. Les atomes de silicium sont sondés par XPS sur une certaine profondeur, correspondant à la profondeur d'échappement des photoélectrons. Les formules sont explicitées plus en détail en annexe D.

Le nombre d'atomes de silicium sondés par unité de surface peut s'exprimer par la formule suivante :

$$N_{\text{Si}} = \frac{d_{\text{Si}} \times \lambda}{M_{\text{Si}}} \times N$$

$N_{\text{Si}}$  est le nombre d'atomes de silicium sondés par unité de surface,

$d_{\text{Si}}$  est la densité du silicium dans la couche,

$\lambda$  la profondeur d'échappement (le libre parcours moyen) des photoélectrons du silicium dans le nitre de silicium.

$N$  le nombre d'Avogadro,

$M_{\text{Si}}$  la masse molaire du silicium.

Le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique du photoélectron détecté, de la bande interdite, de la masse molaire et de la densité du matériau. La densité de la couche a été mesurée par réflectométrie des rayons X (annexe B). Elle ne varie que légèrement d'un dépôt à l'autre et est comprise entre 2,9 et 3,1. Pour le nitre de silicium, la valeur de la bande interdite est de 5,25 eV et la masse molaire de 140,29 g/mol. Pour une excitation par la raie Al K $\alpha$ ,

l'énergie cinétique des électrons du pic Si2p vaut 1386 eV. Avec ces valeurs, le libre parcours moyen  $\lambda$  est compris entre 3,13 et 3,15 nm [154].

La densité du silicium au sein de la couche peut être déduite de la densité de la couche et de sa stœchiométrie :

$$d_{Si} = \frac{d}{\left(1 + \frac{\%N}{\%Si} \times \frac{M_N}{M_{Si}} + \frac{\%Al}{\%Si} \times \frac{M_{Al}}{M_{Si}} + \frac{\%O}{\%Si} \times \frac{M_O}{M_{Si}}\right)}$$

$d$  est la densité de la couche de nitrure de silicium, mesurée par réflectométrie, %N, %Si, %Al et %O les pourcentages atomiques des différents éléments présents dans la couche déduits des mesures XPS

$M_N$ ,  $M_{Si}$ ,  $M_{Al}$ , et  $M_O$  sont les masses molaires des éléments considérés.

Donc le nombre d'atomes de fluor par unité de surface peut s'exprimer par :

$$N_F = \frac{d_{Si} \times \lambda}{M_{Si}} \times N \times \frac{\%F}{\%Si}$$

En utilisant ce modèle, le nombre moyen de fluor par unité de surface est de  $8,4 \cdot 10^{14}$  atomes.cm $^{-2}$ . Comme 4% de ces atomes sont associés à une contamination, le nombre d'atomes de fluor engagés dans la liaison Si-F à la surface du nitrure de silicium est de  $8,1 \cdot 10^{14}$  atomes.cm $^{-2}$ .

A titre de comparaison, le nombre d'atomes de silicium sur la surface (111) du silicium (plan dense) est de  $7,8 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$  [137]. La majorité des atomes de silicium de surface sont donc reliés à des atomes de fluor. Dans ce cas, même si les concentrations mesurées semblent légèrement trop importantes, cette première estimation donne l'image de la surface où la quasi-totalité des atomes de silicium sont terminés par des liaisons Si-F.

### Dosage chimique des silanols Si-OH de surface

Les mesures d'XPS montrent qu'une petite quantité d'oxygène provenant de la couche reste présente en surface après le décapage. A priori, cet oxygène peut se trouver principalement sous deux formes : des groupements silanols Si-OH ou des ponts siloxanes. Les groupes silanols sont, par exemple, produits par l'hydrolyse d'une liaison Si-N, comme schématisé en figure 11. Les ponts siloxanes peuvent éventuellement être formés par la condensation de groupements silanols. Un dosage chimique caractérisé par spectroscopie infrarouge ATR de la surface fraîchement décapée est réalisé afin d'évaluer la concentration des groupements silanols. Ce dosage repose sur une réaction de silanisation entre les silanols de surface et l'hexaméthyldisilazane (HMDS) pour former des ponts siloxanes (figure 27) [6, 155-157]. Le protocole expérimental du dosage est détaillé en annexe A.

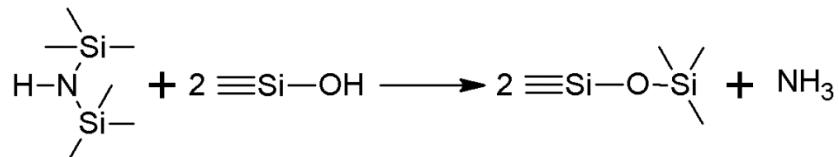


Figure 27 : Réaction de silanisation entre les silanols de surface et l'hexaméthyldisilazane (HMDS)

Le spectre infrarouge (ATR) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée à l'acide fluorhydrique (2 %, 30 s) ayant réagi avec le HMDS est présenté en figure 28. Trois bandes d'absorption positives correspondant à la formation des groupes triméthyl-silyloxy sont présentes : la bande LO et TO des Si-O-Si à 1070 et 1230  $\text{cm}^{-1}$ , la bande d'elongation antisymétrique des  $\text{CH}_3$  vers 2960  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de déformation des  $\text{CH}_3$  à 1260  $\text{cm}^{-1}$ . C'est l'absorbance en polarisation p et s de cette dernière bande qui est utilisée pour la quantification des groupes triméthyl-silyloxy formés et qui permet de remonter au nombre de silanols présents sur la surface. Pour calibrer cette bande, une solution d'hexaméthyldisiloxane est utilisée. Le détail du calcul de la calibration est décrit en annexe E.

La densité surfacique de Si-OH obtenue est de  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ Si-OH.cm}^{-2}$  lors d'un traitement dans une solution de HF 2 % et de  $1,2 \cdot 10^{14} \text{ Si-OH.cm}^{-2}$  dans une solution à 0,2 %.

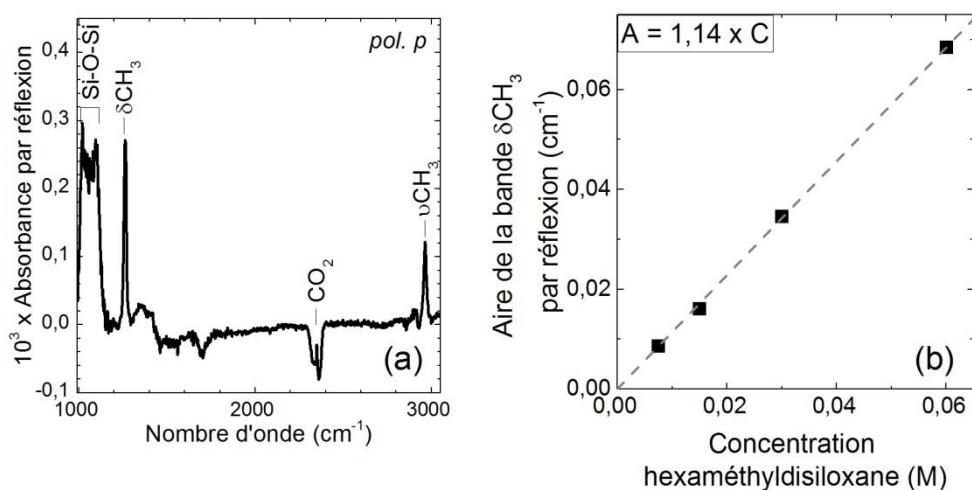


Figure 28 : Spectre infrarouge, en géométrie ATR, en polarisation *p*, de 980 à 3080  $\text{cm}^{-1}$  d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , décapée dans une solution de HF 2 % 30 s après réaction avec l'HMDS. La surface de référence est la même surface avant exposition à l'HMDS (a) et courbe de calibration de l'hexaméthyldisiloxane (b).

### 2.2.3 Stabilité de la couche décapée

La littérature montre que la présence d'espèces hydrogénées, telles que des liaisons N-H, favorise l'oxydation du nitrure de silicium [87, 116-118, 158]. Le nitrure de silicium décapé à l'acide fluorhydrique présentant des fonctions amines en surface et des N-H dans la couche, il est intéressant d'étudier le temps de réoxydation de la surface.

L'oxydation de la surface est suivie par spectroscopie infrarouge en mode ATR et est présentée en figure 29. Après une heure à l'air ambiant, la surface ne s'est pas encore oxydée : les bandes positives à  $1248\text{ cm}^{-1}$  et  $1070\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations Si-O-Si longitudinales LO et transverses TO ne sont pas présentes. Après 3h d'exposition, une contribution sous la forme d'un massif large commence à être détectable, la surface commence à s'oxyder, même si l'oxydation demeure limitée. Après plus de 26 h, une couche d'oxyde plus importante est reformée. Une séparation du massif large précédent, en deux contributions distinctes attribuables aux modes LO et TO des ponts siloxanes, est observable. L'apparition de cette séparation n'implique pas nécessairement la formation d'une couche continue, mais montre que la densité de vibrateurs Si-O-Si a déjà atteint une valeur notable.

En conclusion, pendant la première heure, à l'échelle de sensibilité de la spectroscopie infrarouge, la surface demeure vierge d'oxyde et il faut attendre plusieurs heures pour observer une oxydation significative de la surface. Ces heures nécessaires avant de reformer une couche d'oxynitrite natif sont intéressantes pour une application potentielle, puisqu'elles permettent de bénéficier d'une durée pratique pour pouvoir effectuer une fonctionnalisation ultérieure.

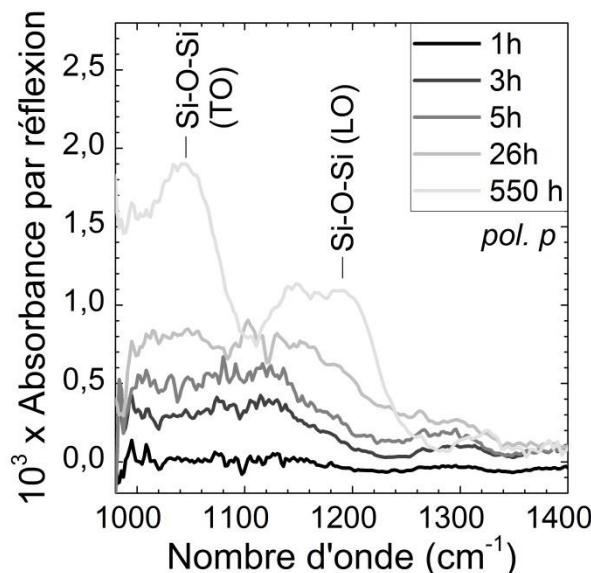


Figure 29 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de 950 à  $1400\text{ cm}^{-1}$  d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée (HF 0,2%, 30s) et laissée à l'air ambiant pendant 1 h, 3 h, 5 h, 26 h et 550 h. Le spectre de référence est celui de la surface après décapage.

## 2.2.4 Conclusion sur la nature chimique de la surface après un traitement HF

L'acide fluorhydrique retire efficacement l'oxynitrite natif du nitrure de silicium, quelle que soit la concentration de la solution de HF. Il permet de réduire très rapidement la quantité d'oxygène en surface. La couche d'oxynitrite natif n'étant pas une couche d'oxyde de silicium pur, il est difficile de la décapier sélectivement. Une optimisation du temps et de la concentration de décapage est donc nécessaire et les meilleurs résultats sont obtenus pour un décapage avec une solution de HF de 0,2 % pendant 30 s, puisqu'ils conduisent au retrait complet de la couche d'oxynitrite natif tout en limitant la perte d'épaisseur à 3-4 nm sur le nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ .

La composition chimique de la surface est à ce stade bien caractérisée. Les mesures d'infrarouge en mode ATR permettent d'affirmer que les groupements Si-H ne sont pas formés lors du traitement. Les fonctions chimiques présentes en surface sont majoritairement des liaisons Si-F ( $8,1 \cdot 10^{14}$  atomes.cm $^{-2}$ ), en plus faible proportion des groupements Si-NH $_x$  ( $0,5 \cdot 10^{14}$  NH $_x$ .cm $^{-2}$ ) et des groupements Si-OH ( $1,2 \cdot 10^{14}$  à  $1,4 \cdot 10^{14}$  Si-OH.cm $^{-2}$ ). La chimie de surface peut être résumée par le schéma suivant :

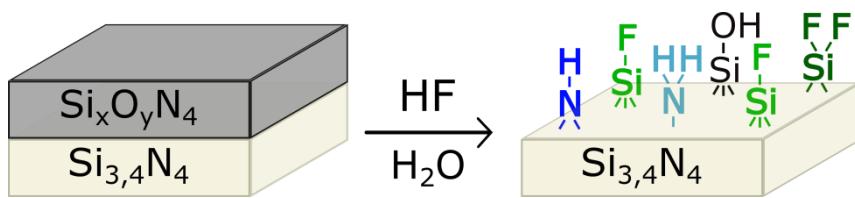


Figure 30 : Composition chimique de la surface de nitrure de silicium après un décapage dans une solution d'acide fluorhydrique.

Cependant, quelques questions se posent. Tout d'abord, la concentration totale en espèces de surface ( $9,8 \cdot 10^{14}$  Si-F, Si-OH ou N-H $_x$ .cm $^{-2}$ ) après HF et NH $_4$ F excède la concentration d'un plan dense d'atomes de silicium. Comment comprendre cet excès apparent ? Cet excès est beaucoup moins manifeste, voire inexistant, dans l'étude de Chabal et al. [6], lorsque ses résultats sont convertis en chiffre absolu selon les hypothèses formulées en annexe C. Quel crédit accorder aux différentes déterminations quantitatives ? Y-a-t-il un moyen de les réconcilier complètement ? Comment, d'autre part, concilier l'absence de liaison Si-H de surface, résultat de Chabal et al. que nous confirmons, avec les résultats de Zuilhof et al. [123] qui suggèrent la présence de telles liaisons après décapage ? Finalement, quelle vision donner précisément de la surface après décapage de l'oxynitrite natif, et quelles sont les implications pour le mécanisme de décapage ? Avant de discuter toutes ces questions, des résultats complémentaires acquis en changeant la solution de décapage ou la composition de la couche initiale du nitrure de silicium seront présentés.

## 2.3 Comparaison avec d'autres techniques de décapage

### 2.3.1 Comparaison entre un traitement au fluorure d'ammonium et à l'acide fluorhydrique

Il a été montré dans la littérature [1, 114, 119] que le pH de la solution à base d'acide fluorhydrique ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) influençait considérablement la vitesse de décapage : la vitesse de décapage est maximale pour une solution HF/ $\text{NH}_4\text{F}$  de pH entre 1 et 2,5, puis diminue considérablement au-delà de cette valeur. Le décapage dans le fluorure d'ammonium est donc plus lent que dans l'acide fluorhydrique. Ici, des solutions de fluorure d'ammonium à 40 % (12,0 M), largement employées pour les décapages en microélectronique sont utilisées.

#### Optimisation du temps de décapage

L'efficacité du traitement au fluorure d'ammonium est mise en évidence par spectroscopie de photoélectrons X. Le pic O1s du spectre XPS d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  avant et après décapage dans une solution de HF (0,2 % 30 s) ou de  $\text{NH}_4\text{F}$  (40 % 15 min) est présenté en figure 31-a. De la même façon qu'avec une solution de HF, un décapage au fluorure d'ammonium permet de réduire drastiquement la quantité d'oxygène présente en surface (de 28,5 % à 5,2 % pour un même échantillon type « B »). De ce point de vue, le décapage au fluorure d'ammonium est tout aussi efficace que celui à l'acide fluorhydrique.

Le pic Si2p du spectre XPS de ces mêmes surfaces est présenté en figure 31-b. D'une manière semblable au décapage à l'acide fluorhydrique, la perte de la contribution à haute énergie (103,8 eV) met en évidence la capacité du fluorure d'ammonium à retirer l'oxynitruite natif : les atomes de silicium liés à des oxygènes ont été retirés. Une reconstruction expérimentale des spectres est réalisée. Le rapport d'intensité d'aire de la contribution Si-O 3/2 sur celle de la contribution Si-N 3/2 après traitement  $\text{NH}_4\text{F}$  est de 0,03 (contre 0,04 après HF). La désoxydation de la surface est donc tout aussi efficace dans les deux cas.

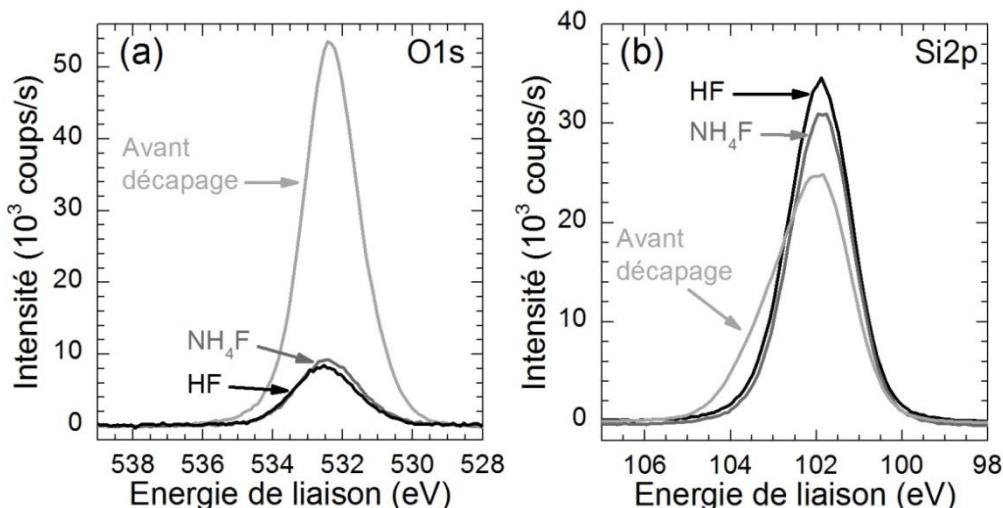


Figure 31 : Spectres XPS dans la zone O1s (a) et Si2p (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans traitement, après décapage dans une solution de HF (30 s 0,2 %) ou de  $\text{NH}_4\text{F}$  (15 min 40%). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

Les études de la littérature ont montré que le décapage dans le fluorure d'ammonium est beaucoup plus lent que dans l'acide fluorhydrique. Ce résultat est confirmé par les mesures XPS présentées en figure 32. Pour une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  concentré, un temps minimum de 15 min est nécessaire pour réduire correctement la quantité d'oxygène. La vitesse de décapage est beaucoup plus lente qu'avec une solution de HF, puisqu'avec une telle solution, même diluée, moins d'une minute suffit pour retirer l'oxynitrite natif. Ces mesures XPS sont couplées à des mesures d'ellipsométrie (figure 32-a) pour mesurer la perte d'épaisseur lors du décapage. Le meilleur résultat est obtenu pour un décapage dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  40 % pendant 15 min, puisqu'il permet de limiter l'abrasion de la couche à 2-3 nm, tout en retirant la couche d'oxynitrite natif. La perte d'épaisseur observée est équivalente à celle obtenue dans les conditions optimisées pour l'acide fluorhydrique (3-4 nm, HF 30 s, 0,2 %). Des mesures de spectroscopie IR en transmission (aire des bandes de vibrations TO et LO des Si-N-Si et de Si-O-Si) sont également effectuées et conduisent au même résultat (figure 32-b).

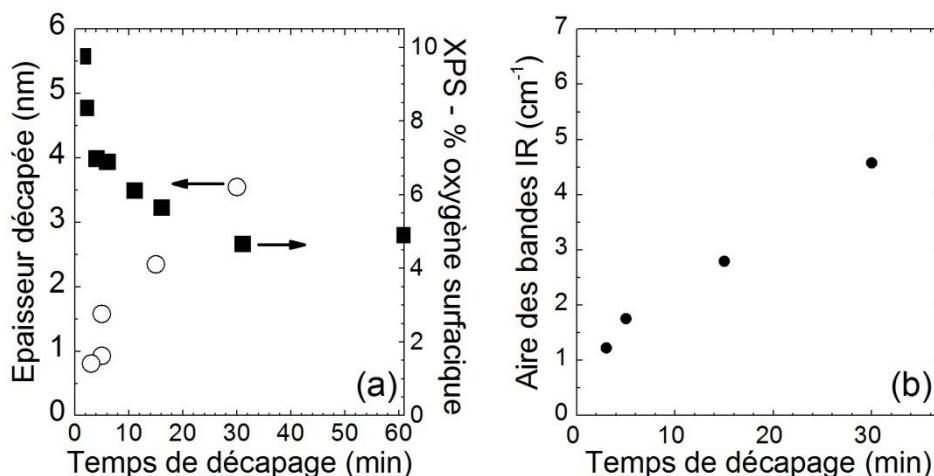


Figure 32 : Epaisseur décapée mesurée par ellipsométrie (cercle vide) et pourcentage d'oxygène (carré plein) déduit du pic de la zone O1s mesuré par XPS (a) et aire des bandes Si-N-Si et Si-O-Si mesurée par spectroscopie infrarouge en transmission (b) après un décapage au fluorure d'ammonium 40% d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . Pour les mesures d'infrarouge, l'aire est calculée entre 650 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la superposition des bandes de vibrations LO et TO des Si-N-Si et de LO et TO des Si-O-Si.

### Composition chimique de la surface

#### Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Les spectres infrarouges en mode ATR de surfaces de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapées soit à l'acide fluorhydrique (30 s 0,2%), soit au fluorure d'ammonium (15 min 40 %) sont présentés en figure 33. De nombreuses bandes d'absorption se retrouvent après les deux types de traitement dans les deux solutions de décapage. Ainsi, les bandes négatives associées aux vibrations Si-O-Si LO ( $1248 \text{ cm}^{-1}$ ) et TO ( $1068 \text{ cm}^{-1}$ ), la bande négative associée aux Si-OH ( $3740 \text{ cm}^{-1}$ ) et la bande négative pouvant être associée aux N-H ( $3200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondent comme décrit précédemment au retrait de la couche d'oxynitrite natif et sont présentes avec la même intensité dans les deux cas. La bande observée à  $1440 \text{ cm}^{-1}$  et pouvant être attribuée à des composés azotés protonés est également présente sur les deux surfaces.

Deux différences sont néanmoins à noter. Une bande très fine et de faible intensité, à  $2084 \text{ cm}^{-1}$  est présente après un traitement au  $\text{NH}_4\text{F}$  seulement. Elle est attribuée à des vibrations Si-H. Il convient ici de noter sur nitrite de silicium, en raison de la présence d'atomes d'azote en

liaison arrière des atomes de silicium de surface, la position des liaisons Si-H de (N N N)Si-H est décalée vers de plus grands nombres d'onde, vers  $2200\text{ cm}^{-1}$  [91]. Cette bande à  $2084\text{ cm}^{-1}$  est donc à la fois trop fine et à un nombre d'onde trop faible pour être attribuée à des Si-H de la surface de nitrure de silicium mais plutôt à des Si-H sur Si cristallin. Le nitrure de silicium est déposé sur des prismes de silicium cristallin servant pour l'amplification du signal lors des mesures ATR. Le fluorure d'ammonium est connu pour attaquer préférentiellement certaines faces cristallines [159, 160]. Cette bande étroite et peu intense est en fait due à des liaisons Si-H bien ordonnées formées sur les biseaux des prismes.

La seconde différence porte sur la bande Si-NH<sub>x</sub> à  $1540\text{ cm}^{-1}$  [6], plus intense après un décapage dans une solution de NH<sub>4</sub>F. Cette bande suggère qu'un plus grand nombre de NH<sub>x</sub> de surface est formé lors du décapage au fluorure d'ammonium.

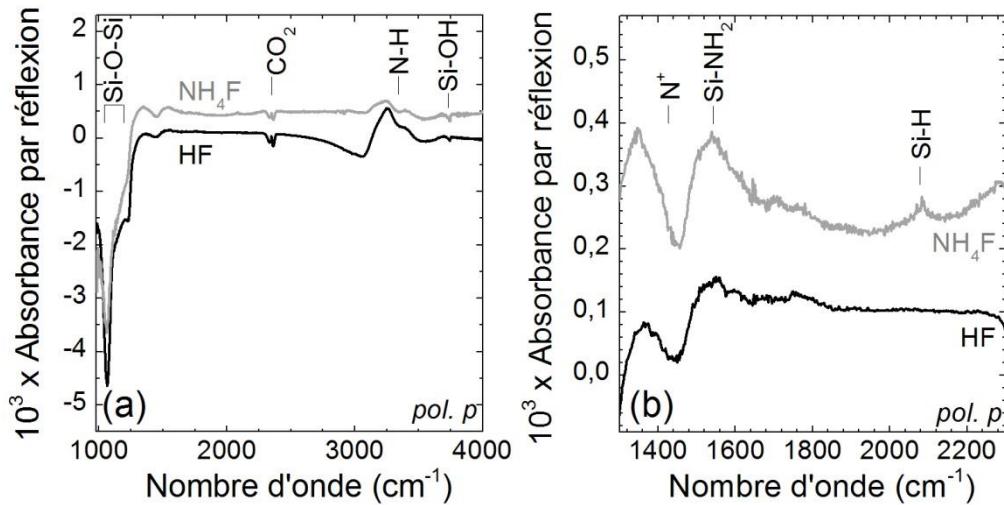


Figure 33 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de 900 à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (a) et de 1300 à  $2300\text{ cm}^{-1}$  (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée 30 s dans une solution de HF 0,2 % ou 15 min dans une solution de NH<sub>4</sub>F 40 %. La surface de référence est la même surface avant décapage.

### Dosage chimique des amines et des silanols de surface

Le dosage chimique au bleu de Coomassie (CBB) de la surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée au fluorure d'ammonium est effectué dans les mêmes conditions qu'avec l'acide fluorhydrique (figure 34). Les résultats moyennés sur plusieurs dosages sont présentés dans le tableau ci-dessous et confrontés aux valeurs obtenus après HF. Il apparaît que le décapage au fluorure d'ammonium permet la formation d'environ deux fois plus de groupes NH<sub>x</sub> par unité de surface que celui dans l'acide fluorhydrique.

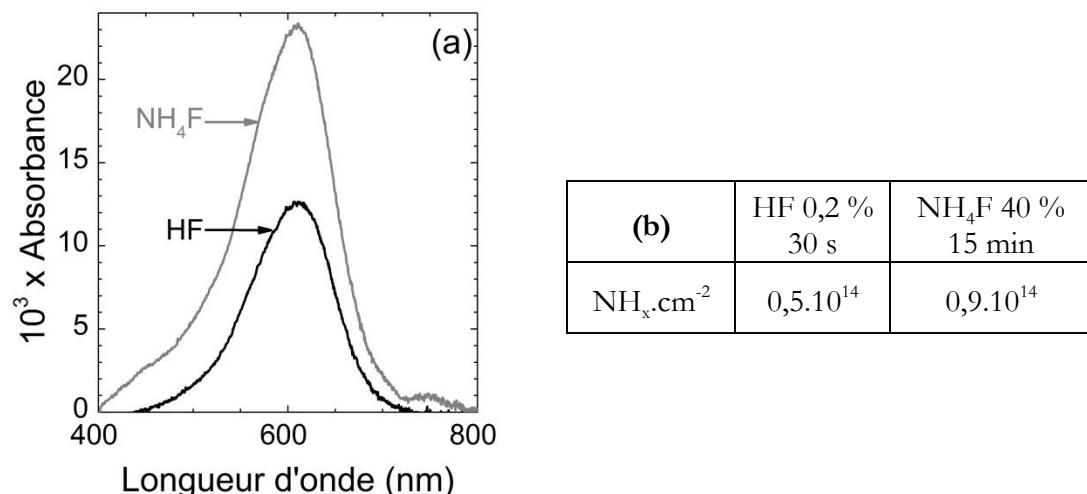


Figure 34 : Spectres UV-Visible de la solution de CBB après rinçage lors du test au bleu de Coomassie (a) et les densités surfaciques moyennes de groupes  $\text{NH}_x$  (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  après un décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s et après un décapage dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  40 % 15 min.

De la même façon qu'avec un décapage à l'acide fluorhydrique, environ 5 % d'oxygène sont toujours présents après le décapage au  $\text{NH}_4\text{F}$ . Un dosage par silanisation des silanols de surface est effectué afin d'évaluer la concentration des Si-OH de surface. Les densités surfaciques de groupements silanols sont présentées dans le tableau 2. D'après cette quantification, le décapage au fluorure d'ammonium semble générer en surface environ deux fois plus de groupes silanols par unité de surface que l'acide fluorhydrique.

Traitement	HF 0,2 % 30 s	$\text{NH}_4\text{F} 40 \% 15 \text{ min}$
$\text{Si-OH} \cdot \text{cm}^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{14}$

Tableau 2 : Densité surfacique de groupes Si-OH par  $\text{cm}^2$  d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  après un décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s et après un décapage dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  40 % 15 min.

### Spectroscopie de photoélectrons X

La figure 24 a montré une diminution de l'oxygène proche pour les deux types de décapage. En association avec cette diminution, le pourcentage en azote dans la composition de surface augmente avec les deux types de décapage. La stœchiométrie déterminée après décapage dans le fluorure d'ammonium est de  $\text{Si}/\text{N} \sim 0.75$ , identique à celle déterminée après le traitement dans l'acide fluorhydrique.

De plus, les mesures XPS mettent en évidence dans ce cas également la présence de fluor sur la surface. Le pic apparaît moins intense qu'avec un décapage dans une solution de HF (figure 35-a) : 2,0 % de fluor après  $\text{NH}_4\text{F}$  contre 2,7 % après HF. Comme lors d'un décapage à l'acide fluorhydrique, le pic est légèrement asymétrique. Une reconstruction expérimentale est réalisée, une composante à basse énergie, de faible intensité est présente. Cette composante montre qu'un sel fluoré reste à la surface après le décapage. La quantité de ce sel physisorbé est la même pour les deux solutions de décapage en milieu fluorure (HF ou  $\text{NH}_4\text{F}$ ) de l'ordre de 0,15 % de tous les éléments détectés.

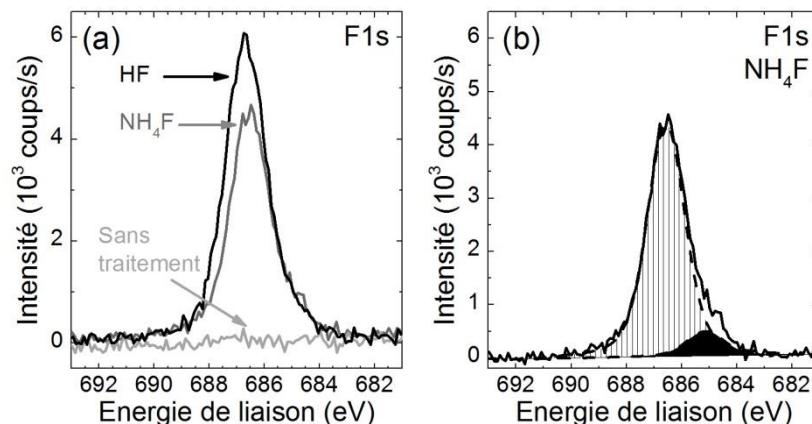


Figure 35 : Spectres XPS dans la zone F1s d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , sans traitement et après décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s ou  $\text{NH}_4\text{F}$  40 % 15 min (a) et les reconstructions correspondantes après décapage  $\text{NH}_4\text{F}$  (b). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

La même quantification que précédemment est effectuée afin d'évaluer la densité surfacique de liaisons Si-F. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Traitement	HF 0,2 % 30 s	$\text{NH}_4\text{F}$ 40% 15 min
$\text{Si-F.cm}^{-2}$ (pic F1s global)	$8,4.10^{14}$	$5,7.10^{14}$
$\text{Si-F.cm}^{-2}$ (Après reconstruction)	$8,1.10^{14}$	$5,3.10^{14}$

Tableau 3 : Densité surfacique de groupes Si-F par  $\text{cm}^2$  d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  après un décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s et après un décapage dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  40 % 15 min. Les valeurs de la 2<sup>e</sup> ligne sont calculées en prenant en considération l'aire totale du pic F1s, les valeurs de la 3<sup>e</sup> ligne sont déduites uniquement de la composante associée aux liaisons Si-F après reconstruction.

Cette quantification confirme que le décapage au  $\text{NH}_4\text{F}$  génère moins de fluor en surface qu'une solution de HF. Cette différence est compensée en partie par la présence des liaisons  $\text{NH}_x$  en plus grande quantité après  $\text{NH}_4\text{F}$ . Nous pouvons remarquer ici que la prise en considération de l'espèce fluorée physisorbée ne modifie que très peu la quantité de Si-F de surface (diminution de  $0,4.10^{14}$   $\text{Si-F.cm}^{-2}$ ).

### 2.3.2 Comparaison entre le décapage à l'hydroxyde de potassium et à l'acide fluorhydrique

En microélectronique, le nitre de silicium est couramment utilisé comme masque lors d'une gravure à l'hydroxyde de potassium (KOH) [115] grâce à cette résistance plus élevée que l'oxyde de silicium face à l'attaque au KOH [115]. Il est donc intéressant d'étudier si l'hydroxyde de potassium peut être une solution efficace pour retirer l'oxynitre natif du nitre de silicium et de vérifier si les différences de vitesse d'attaque peuvent être suffisantes pour permettre un décapage sélectif de la couche utilisée ici. La composition chimique de la surface sera suivie afin d'étudier les différences avec celle obtenue lors d'un décapage dans une solution à base d'acide fluorhydrique. En effet, il s'agit de voir quelles espèces chimiques sont obtenues après décapage dans KOH à la place des espèces fluorées générées majoritairement lors des attaques HF et NH<sub>4</sub>F étudiées précédemment.

#### Optimisation du temps et de la concentration

Le pic Si2p du spectre XPS d'une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> avant et après décapage dans une solution de HF (0,2 % - 0,12 M 30 s) ou de KOH (80°C, 0,5, 1 M 30 s ou 3,5 M 180 s) est présenté en figure 36. L'épaulement à haute énergie (103,8 eV) associé aux atomes de silicium liés à des atomes d'oxygène, présent avant décapage, disparaît de la même façon après une attaque dans une solution de HF ou de KOH. Ce résultat est confirmé par la reconstruction des spectres après décapage HF et KOH, présentée en figure 36-b et c. Le rapport d'intensité d'aire de la contribution Si-O 3/2 sur celle de la contribution Si-N 3/2 est de 0,04 pour un décapage à l'acide fluorhydrique et de 0,05 pour l'hydroxyde de potassium. Ces valeurs proches suggèrent que l'oxynitre natif a été retiré dans les deux cas et que la majorité des liaisons Si-O-Si présentes initialement en surface a été retirée.

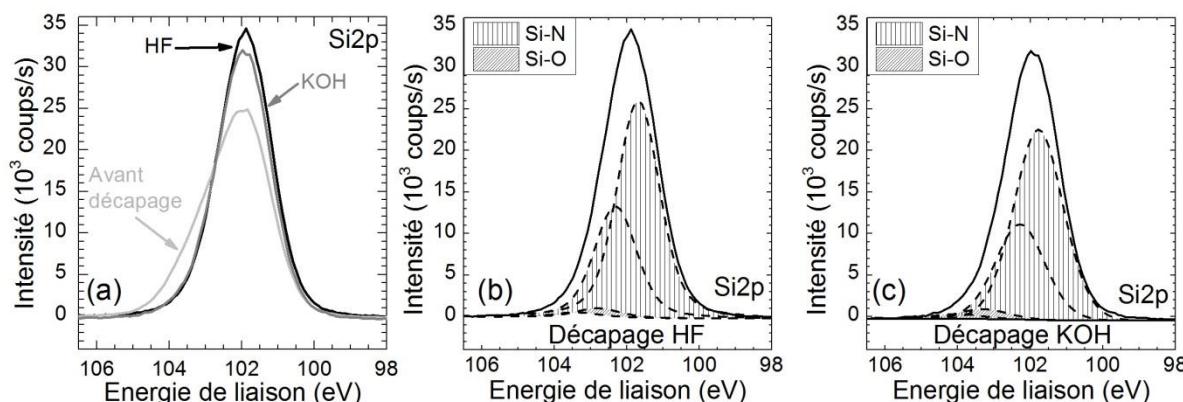


Figure 36 : Spectres XPS dans la zone Si2p (a) d'une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> sans traitement, après décapage dans une solution de HF (30 s 0,2 % - 0,12 M) ou de KOH à 80°C (1 M 30 s) et leurs reconstructions respectives. L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

La zone O1s des spectres XPS des surfaces de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> avant et après décapage dans une solution de HF (0,2 % - 0,12 M 30 s) ou de KOH (80°C) à différentes concentrations (0,5, 1 M 30 s ou 3,5 M 180 s) est présentée en figure 37. Le pic O1s de l'oxygène apparaît plus important lors d'un décapage à l'hydroxyde de potassium pour toutes les concentrations étudiées. Il faut ici noter que le décapage dans KOH est apparu difficilement reproductible : la quantité d'oxygène

restant en surface varie généralement de 12 à 14 %, mais atteint parfois 17 %. Cette quantité d'oxygène est bien plus élevée que celle obtenue après le décapage dans une solution de HF : 6,7 % pour un traitement HF sur le même type d'échantillon (type « A »). Il semble donc que le décapage à l'hydroxyde de potassium, bien que retirant toute la couche d'oxynitrite natif, laisse une quantité importante d'atomes d'oxygène en surface.

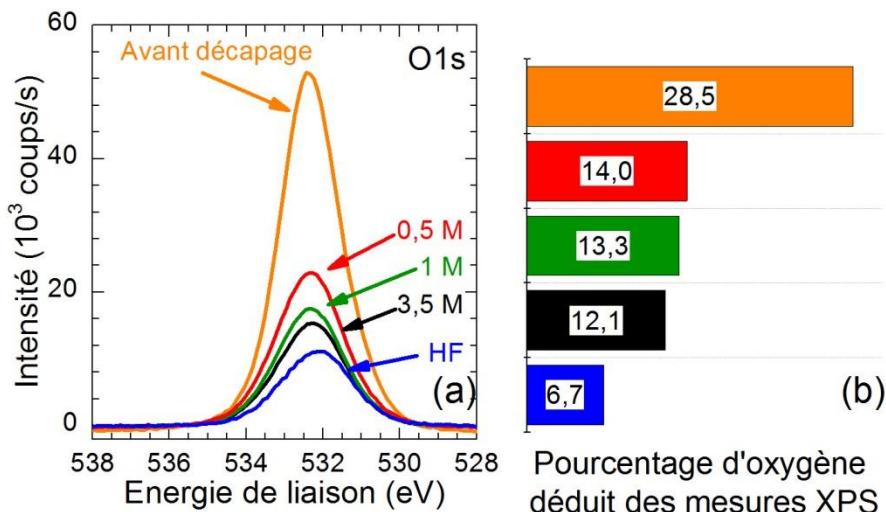


Figure 37 : Spectres XPS dans la zone O1s (a), ainsi que le pourcentage d'oxygène déduit des mesures XPS (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans traitement, après décapage dans une solution de HF (30 s 0,2 %) ou de KOH à 80°C (0,5 M 30 s, 1 M 30 s ou 3,5 M 180 s). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

Des mesures de spectroscopie infrarouge en transmission permettent de comparer la perte d'épaisseur après un traitement KOH et un traitement HF. Ces résultats sont présentés en figure 38. Les bandes négatives associées aux vibrations Si-O-Si et Si-N-Si sont tout aussi intenses lors d'une attaque au KOH que lors d'une attaque au HF : de l'ordre de  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  pour HF 0,12 M 30 s et supérieures à cette valeur dès 90 s de décapage pour KOH 1 M.

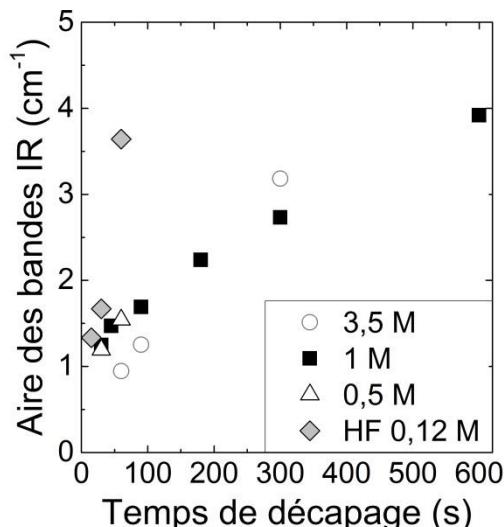


Figure 38 : Aire des bandes IR entre 650 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à la superposition des bandes de vibrations LO et TO des Si-N-Si et Si-O-Si et donc liée à l'épaisseur décapée, mesurée par spectroscopie infrarouge en transmission d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée dans une solution d'hydroxyde de potassium 0,5 M (triangle vide), 1 M (carré plein) ou 3,5 M (cercle) ou d'acide fluorhydrique 0,12 M (losange).

### Composition chimique de la surface

#### Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Les spectres infrarouge en mode ATR d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée soit à l'acide fluorhydrique (30 s 0,2% - 0,12 M), soit à l'hydroxyde de potassium (90 s 1 M) sont présentés en figure 39. Plusieurs bandes d'absorption se retrouvent de façon identique pour les deux solutions : bandes négatives associées aux vibrations Si-O-Si LO (1248  $\text{cm}^{-1}$ ) et TO (1068  $\text{cm}^{-1}$ ) et bande négative associée aux composés azotés protonés (1440  $\text{cm}^{-1}$ ). Comme avec l'acide fluorhydrique, aucune bande associée aux liaisons Si-H (2200  $\text{cm}^{-1}$ ) n'est présente après le traitement au KOH. De plus, le décapage KOH a tendance à endommager les biseaux des prismes utilisés en mode ATR, diminuant le rapport signal sur bruit. La bande à 3740  $\text{cm}^{-1}$  associée aux Si-OH est donc difficilement identifiable. Ces mesures en géométrie ATR semblent seulement en accord partiel avec les mesures précédentes en transmission. Alors qu'en transmission, l'aire des bandes infrarouges intégrée de 650 à 1350  $\text{cm}^{-1}$  était sensiblement identique après un décapage HF 0,2 % 30 s et un décapage KOH 1 M 90 s, ce n'est clairement pas le cas en géométrie ATR dans la gamme 1000 - 1350  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, l'allure des bandes ATR suggère que lors du décapage KOH, les liaisons perdues sont principalement des liaisons Si-O-Si et peu de liaisons Si-N-Si. En d'autres termes, lors de cette expérience de décapage KOH 1 M 90 s, le décapage de l'oxynitre n'aurait été que partiel. Ce résultat peut être rapproché des irreproductibilités déjà mentionnées dans la mesure du pic O1s en XPS.

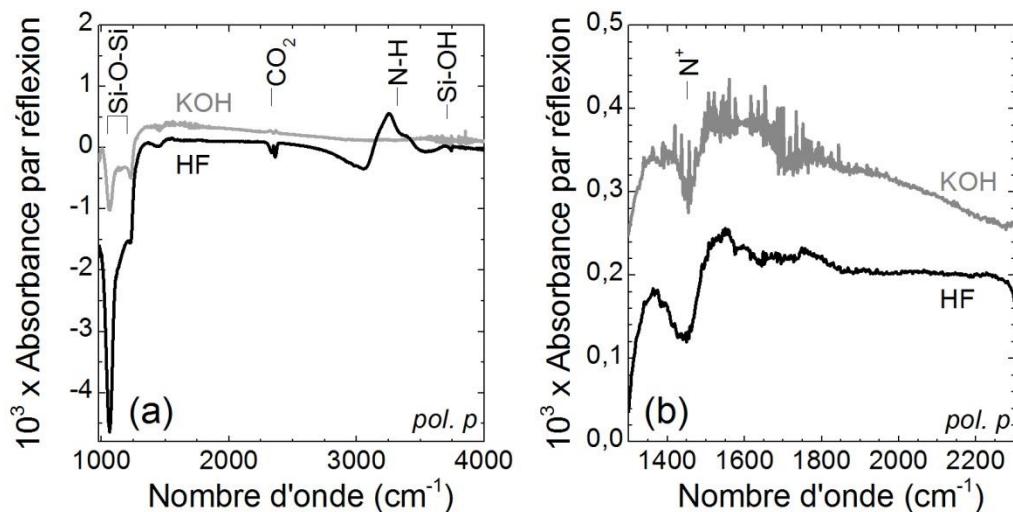


Figure 39 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de 900 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (a) et de 1300 à 2300  $\text{cm}^{-1}$  (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée 30 s dans une solution de HF 0,2 % ou 90 s dans une solution de KOH 1 M. La surface de référence est la même surface nettoyée, avant décapage.

Les mesures de spectroscopie infrarouge ne permettent pas de conclure sur la présence de groupes Si-NH<sub>x</sub> et de groupes Si-OH. Des dosages chimiques sont donc effectués de la même façon que dans l'étude du décapage à l'acide fluorhydrique. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant (tableau 4) et montrent que ce décapage génère majoritairement des liaisons Si-OH en surface. Néanmoins, la quantité totale d'espèces dosées Si-OH et Si-NH<sub>x</sub> est clairement insuffisante. Cela laisse penser que cette fois encore, le décapage de l'oxynitride n'a pas été total.

Traitement	HF 0,2 % 30 s	KOH 1 M 90 s 80°C
Si-OH.cm <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>14</sup>	2,0.10 <sup>14</sup>
Si-NH <sub>x</sub> .cm <sup>-2</sup>	0,5.10 <sup>14</sup>	0,5.10 <sup>14</sup>

Tableau 4 : Densité surfacique de groupes Si-OH et Si-NH<sub>x</sub> par cm<sup>2</sup> d'une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> après un décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s et après un décapage dans une solution de KOH 1 M, 90 s 80°C.

Le décapage à l'hydroxyde de potassium permet de retirer la couche d'oxynitride native, mais plus lentement que l'acide fluorhydrique. Face à ces irreproductibilités, nous n'avons pas poursuivi cette étude du décapage dans KOH.

## Conclusion

Différentes solutions de décapage ont été comparées pour retirer la couche d'oxynitride natif présente sur le nitride de silicium. Les trois solutions étudiées présentent des vitesses d'attaque plus ou moins grandes et ont été optimisées pour que le décapage retire efficacement l'oxynitride natif tout en limitant la perte d'épaisseur globale. Cependant, les résultats obtenus par le décapage dans l'hydroxyde de potassium KOH se sont montrés insuffisamment reproductibles. En fonction de la solution utilisée, la composition chimique de la surface est apparue différente. La quantification des différentes liaisons pour les trois traitements est résumée dans le tableau suivant :

	HF	NH <sub>4</sub> F	KOH
Si-F.cm <sup>-2</sup> (Après reconstruction)	8,1.10 <sup>14</sup>	5,3.10 <sup>14</sup>	/
N-Hx.cm <sup>-2</sup>	0,5.10 <sup>14</sup>	0,9.10 <sup>14</sup>	0,5.10 <sup>14</sup>
Si-OH.cm <sup>-2</sup>	1,2.10 <sup>14</sup>	2,3.10 <sup>14</sup>	2,0.10 <sup>14</sup>
Somme des liaisons.cm <sup>-2</sup>	9,8.10 <sup>14</sup>	8,3.10 <sup>14</sup>	2,5.10 <sup>14</sup>

Tableau 5 : Densité surfacique des groupes Si-F, N-H et Si-OH, et la somme de ces liaisons, d'une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> après un décapage dans une solution de HF 0,2 % 30 s, NH<sub>4</sub>F 40 % 15 min et KOH 1 M 90 s 80°C.

Après un décapage à l'hydroxyde de potassium, la surface est principalement composée de groupes silanols Si-OH et dans une moindre mesure d'amines N-H<sub>x</sub>.

Le décapage au fluorure d'ammonium est plus lent mais tout aussi efficace que celui avec l'acide fluorhydrique. Les espèces chimiques présentes en surface sont similaires : liaisons Si-F, N-H et Si-OH. La surface traitée au fluorure d'ammonium présente néanmoins légèrement plus de NH<sub>x</sub> et moins de Si-F. Les résultats seront remis en perspective et discutés à la fin de ce chapitre.

Aucune de ces trois solutions ne permet de former en surface des groupes Si-H, liaisons très intéressantes pour une fonctionnalisation ultérieure, par le mécanisme d'hydrosilylation par exemple. De plus, bien que ces solutions permettent de former quelques liaisons N-H en surface, point d'accroche intéressant pour un greffage ultérieur, ces groupes ne sont pas majoritaires en surface. Il est donc apparu intéressant d'étudier si la modulation de la composition de la couche peut permettre de modifier la composition chimique de la surface après décapage et éventuellement de favoriser la formation en surface de liaisons N-H ou Si-H.

## 2.4 Modification de la chimie de surface en modulant la stœchiométrie du matériau

### 2.4.1 Méthode et caractérisation de l'enrichissement de la couche

Afin d'étudier l'influence de la composition de la couche sur la nature chimique de sa surface, des couches de nitrure de silicium de différentes compositions sont déposées :  $\text{Si}_x\text{N}_4$  avec  $3,2 < x < 8,0$ .

Afin de modifier la composition d'un dépôt magnétron, les flux de gaz lors du dépôt peuvent être modulés. Ainsi, en augmentant le flux d'azote, la couche de nitrure doit logiquement être enrichie en azote. Au contraire, lorsque le flux d'azote est diminué, la couche doit s'enrichir en silicium. Le flux d'argon est adapté pour avoir une pression de dépôt suffisante et la vitesse du plateau est ajustée pour obtenir des épaisseurs proches pour toutes les couches déposées.

Enrichissement	N++	N+	Référence	Si+	Si++
Pression Ar (sccm)	0	10	19	19	22
Pression N <sub>2</sub> (sccm)	50	35	25	15	10

Tableau 6 : Conditions de dépôt des échantillons de nitrure de silicium enrichi en azote ou en silicium.

La composition de la couche est ensuite contrôlée à la fois par spectroscopie XPS avec des profils en profondeur et des mesures après décapage à l'acide fluorhydrique. Les deux techniques donnent des résultats présentant la même évolution (figure 40). L'enrichissement en azote reste faible pour toutes les conditions jusqu'à un arrêt du flux d'argon (échantillon N++). En effet, la composition ne passe que de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  à  $\text{Si}_{3,2}\text{N}_4$ . Au contraire, l'enrichissement en silicium est plus significatif, les échantillons étudiés ont une composition variant de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  à  $\text{Si}_8\text{N}_4$ .

Contrairement au nitrure de silicium de référence (non enrichi), le rapport Si/N absolu déduit des mesures XPS après décapage est quasiment identique à celui déduit du profil XPS pour l'échantillon légèrement enrichi en silicium (Si+) et est supérieur à celui déduit du profil pour l'échantillon très enrichi en silicium (Si++). La quantité d'azote étant plus faible, l'effet réducteur du bombardement argon influence moins le pourcentage d'azote, le rapport Si/N déduit du profil XPS est donc moins surestimé.

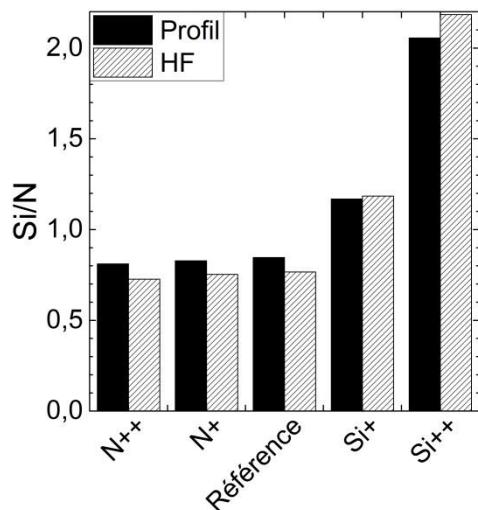


Figure 40 : Comparaison des rapports Si/N des échantillons enrichis en silicium (Si+ et Si++) ou en azote (N+ et N++) déduits des pics Si2p et N1s des mesures XPS après un décapage de 30 s dans une solution de HF (2 % ou 0,2 %) et la valeur moyenne au sein de la couche lors d'un profil en profondeur.

## 2.4.2 Modification de la surface induite par un enrichissement en azote (par rapport à la surface de référence)

### Modification et caractérisation de la couche

La zone N1s du spectre XPS des surfaces enrichies en azote (échantillons N++ et N+) montre que le faible enrichissement ( $Si_{3,4}N_4$  devient  $Si_{3,2}N_4$ ) est principalement dû à la présence de la composante à haute énergie, d'un nouveau pic vers 402,0 eV (figure 41). Cette composante à haute énergie a été observée plusieurs fois dans du nitre d'aluminium ou dans des films de carbone-azote [161-163]. Elle a été attribuée soit à une inclusion de molécules de  $N_2$ , soit à des contaminations de surface N-O. Comme des inclusions d'argon ont déjà été observées dans des couches magnétron [164] et que cette composante est présente après le décapage, l'hypothèse de l'inclusion de  $N_2$  semble la plus probable.

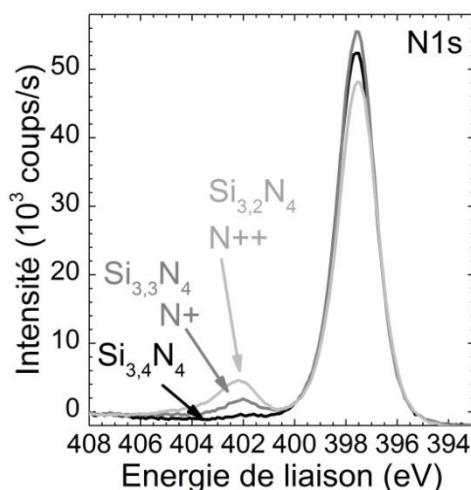


Figure 41 : Spectres XPS dans la zone N1s de surfaces de nitre de silicium  $Si_xN_4$ , après un décapage dans une solution de HF (0,2 %, 30 s), le nitre de silicium  $Si_xN_4$  présente différents enrichissements en azote correspondant à  $3,2 < x < 3,4$ . L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

Cette hypothèse est appuyée par les pics de la zone N1s des premiers temps d'abrasion du profil XPS (figure 42). En effet, cette composante à 402,0 eV, présente avant l'abrasion argon, diminue fortement dès 10 s d'abrasion. Il est envisageable que l'abrasion ionique argon apporte suffisamment d'énergie à la surface pour libérer ces inclusions de N<sub>2</sub>, provoquant la diminution drastique de la composante à haute énergie.

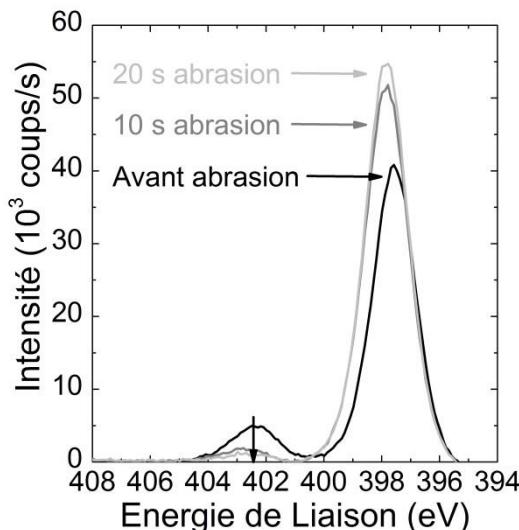


Figure 42 : Spectres XPS dans la zone N1s d'une surface de nitrure de silicium Si<sub>3,2</sub>N<sub>4</sub>, sans traitement préalable (noir) et après 10 s et 20 s d'abrasion ionique argon monoatomique (gris). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone à 285,0 eV.

L'enrichissement en azote étant très faible, de Si<sub>3,2</sub>N<sub>4</sub> à Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub>, la chimie de surface après décapage n'est que très peu modifiée. Les groupes Si-H ne sont toujours pas présents en surface, puisqu'aucune bande vers 2200 cm<sup>-1</sup> n'est détectée par spectroscopie infrarouge en mode ATR. La quantité surfacique de fluor après décapage à l'acide fluorhydrique n'est pas modifiée : 8,4.10<sup>14</sup> atomes F.cm<sup>-2</sup> pour le nitrure de silicium non enrichi Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> et 8,1.10<sup>14</sup> atomes F.cm<sup>-2</sup> pour le nitrure de silicium riche en azote Si<sub>3,2</sub>N<sub>4</sub>. La chimie de surface n'étant quasiment pas modifiée par ce faible enrichissement en azote, ce type de matériaux n'a pas été davantage étudié.

### 2.4.3 Modification de la surface induite par un enrichissement en silicium

#### Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X de la couche riche en silicium

Diminuer le flux d'azote permet en revanche d'augmenter de manière importante la quantité d'atomes de silicium présents dans la couche. Il est possible de doubler, voire tripler la quantité de silicium. Le pic Si2p du spectre XPS de ces surfaces décapées (HF 2 % 30 s) est décalé vers les énergies plus faibles et une nouvelle contribution vers 99 eV apparaît (figure 43). Une telle énergie de liaison peut vraisemblablement correspondre à des atomes de silicium liés entre eux. (liaisons Si-Si dans la couche).

Par ailleurs, le décapage est efficace puisque l'épaulement vers les hautes énergies est très faible après le décapage à l'acide fluorhydrique.

Après décapage, sur le nitre de silicium  $\text{Si}_x\text{N}_4$ , encore environ 6 % d'oxygène sont détectés sur la surface, alors que seuls 2,6 % d'oxygène sont présents dans le profil. Cette différence s'explique certainement par une présence de contaminations de surface lors du décapage HF, du carbone résiduel étant présent.

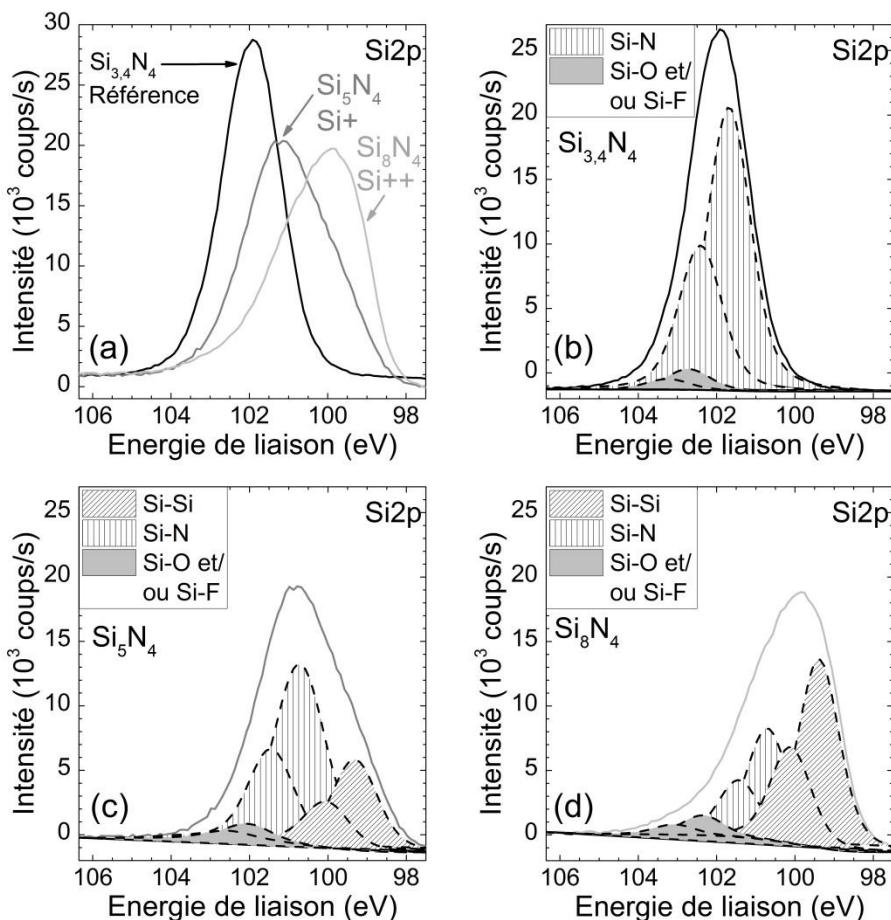


Figure 43 : Spectres XPS dans la zone Si2p de surfaces de nitre de silicium  $\text{Si}_x\text{N}_4$  avec différents enrichissements en silicium :  $3,4 < x < 8$ , décapée dans une solution de HF (2 % 30 s) (a) et leurs reconstructions  $x = 3,4$  (b),  $x = 5$  – Si+ (c) et  $x = 8$  – Si++ (d). L'énergie des pics a été décalée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

### Caractérisation par microscopie à force atomique de la surface

Des images AFM de la surface du nitre de silicium non enrichi  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et enrichi  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , décapée dans une solution de HF (2 % 30 s) sont présentées en figure 44. Elles semblent suggérer que la surface est légèrement plus rugueuse lorsqu'elle est enrichie en silicium (la rugosité moyenne quadratique du profil est environ 20 % plus élevée).

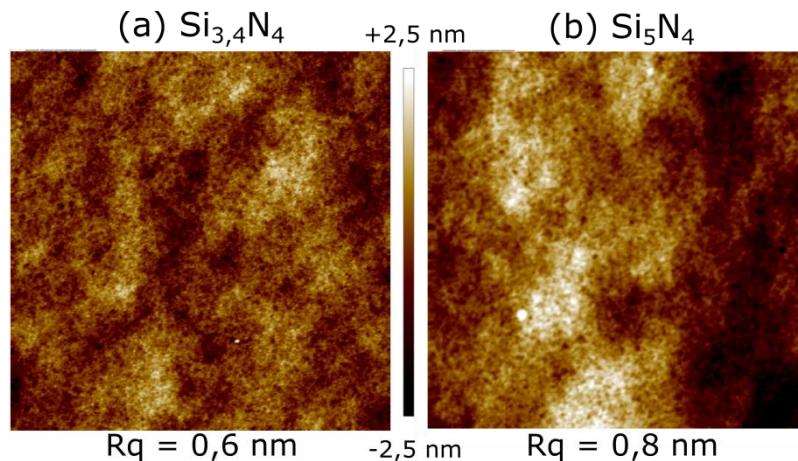


Figure 44 : Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  non enrichi (a) et  $\text{Si}_5\text{N}_4$  enrichi (b) après un décapage dans une solution d'acide fluorhydrique 2 % 30 s.

### Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR

La figure 42 montre la zone infrarouge de  $1800$  à  $2300 \text{ cm}^{-1}$  pour les deux surfaces enrichies en silicium après traitement HF par rapport au nitre de silicium non enrichi  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (spectre infrarouge en mode ATR, noir de la figure 45). Seules les surfaces de nitre de silicium enrichi ( $\text{Si}_5\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_8\text{N}_4$ ) présentent deux bandes larges à  $2130 \text{ cm}^{-1}$  et  $2235 \text{ cm}^{-1}$ . Celles-ci indiquent la présence de liaisons Si-H formées lors du décapage. L'intensité de ces bandes augmente avec l'enrichissement en silicium ( $\text{Si}_8\text{N}_4$ ).

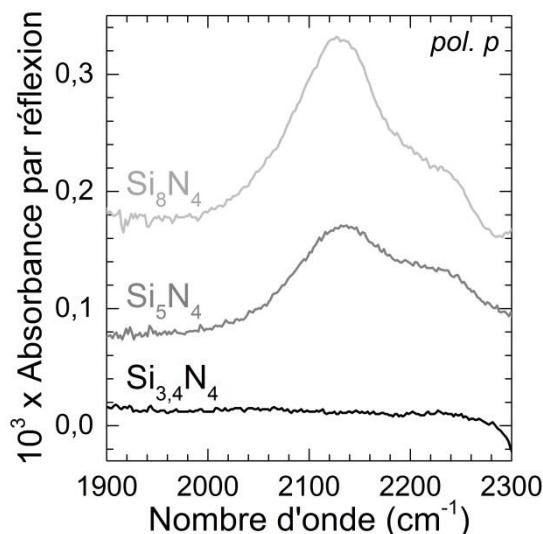


Figure 45 : Spectres infrarouges, en géométrie ATR, en polarisation  $p$ , de  $1850$  à  $2300 \text{ cm}^{-1}$  (zone des Si-H) de surfaces de nitre de silicium  $\text{Si}_x\text{N}_4$  avec différents enrichissements en silicium :  $3,4 < x < 8$ , décapée 30 s dans une solution de HF 2 %. La surface de référence est la même surface avant décapage.

Dans les deux cas, les atomes de silicium des liaisons Si-H sont reliés au moins partiellement à des atomes d'azote ou de fluor ce qui décale les bandes vers des nombres d'onde plus grands [91]. En effet, les vibrations d'élongation Si-H sont connues pour se décaler sensiblement en fonction de l'électronégativité des atomes liés au silicium [165-167], qui sont probablement ici les atomes d'azote, de fluor et dans une moindre mesure d'oxygène.

Certaines espèces ne sont pas liées à la surface et sont donc à éliminer : (F F F)SiH, (F F)SiH<sub>2</sub> et (F)SiH<sub>3</sub>. Les espèces (N F F)SiH, (Si F F)SiH, (N F)SiH<sub>2</sub>, (O)SiH<sub>3</sub>, (N)SiH<sub>3</sub>... paraissent en fait peu probables, car ces espèces ne seraient liées à la couche que par une seule liaison polaire ou polarisée, le temps de vie de ces espèces est donc probablement trop court pour qu'elles soient détectées. Enfin la quantité d'oxygène étant moins importante que celle de silicium et d'azote, il est peu probable que le silicium de la liaison Si-H soit lié à plus d'un oxygène.

Sur la base des prédictions de la littérature (formule de Lucovsky) [165-167], les positions des espèces restantes envisagées sont présentées dans le tableau ci-dessous (tableau 7).

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	2013	2078	2089	2103	2122	2137	2143	2155
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	2168	2184	2187	2203	2208	2233	2252	

Tableau 7 : Positions infrarouges déduites des prédictions de la littérature (formule de Lucovsky) des espèces pouvant être mise en jeu lors de la dissolution du nitrure de silicium.

D'après cette formule, la bande à 2130 cm<sup>-1</sup> peut être associée à des espèces contenant un silicium en liaison arrière, comme par exemple (Si Si F)SiH, (Si N)SiH<sub>2</sub>, (Si N N)SiH et (Si O)SiH<sub>2</sub> dont les liaisons Si-H ont des vibrations prédictes entre 2122 et 2155 cm<sup>-1</sup>. De même, la bande à 2235 cm<sup>-1</sup> semble due à la présence d'atomes plus électronégatifs et pourrait être associée aux espèces (N N N)SiH, (N N O)SiH et (N N F)SiH dont les vibrations sont prédictes entre 2208 et 2252 cm<sup>-1</sup>. Enfin, les espèces situées entre ces deux pics principaux ne sont pas à exclure ((Si N O)SiH, (N N)SiH<sub>2</sub>, (Si N F)SiH et (N O)SiH<sub>2</sub>). Les espèces (Si Si Si)SiH et (Si Si N)SiH semblent moins probables, compte tenu de la prédition de leurs vibrations Si-H respectivement à 2013 cm<sup>-1</sup> et 2078 cm<sup>-1</sup>, assez éloignées de la position de la bande mesurée.

Afin de quantifier le nombre de groupes Si-H formés en surface, une calibration de la bande de vibration des Si-H est effectuée avec une solution de tétraméthyldisilazane (TMDS) (Figure 46-a). Le TMDS est choisi car ses atomes de silicium sont à la fois reliés à un hydrogène et à un azote, ce qui permet de se rapprocher des liaisons Si-H des espèces potentiellement formées à la surface du nitrure de silicium. Des solutions à différentes concentrations en TMDS (dans l'éthanol) sont mesurées par spectroscopie infrarouge en mode ATR. Les spectres d'une solution (15 mM) ainsi que la courbe de calibration résultante sont présentés en figure 46-b et c.

La section efficace de la bande des Si-H du nitrure de silicium est assez différente de celle du TMDS. De plus, la diversité des espèces pouvant contribuer au signal et la diversité des substituants portés par le groupe Si-H de ces espèces peuvent induire des changements non

négligeables dans la section efficace d'absorption de la vibration Si-H. Cette quantification permet donc seulement d'obtenir un ordre de grandeur. La densité surfacique de Si-H sur le nitrure de silicium riche en silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , déduite de cette calibration, est de  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ Si-H.cm}^{-2}$ .

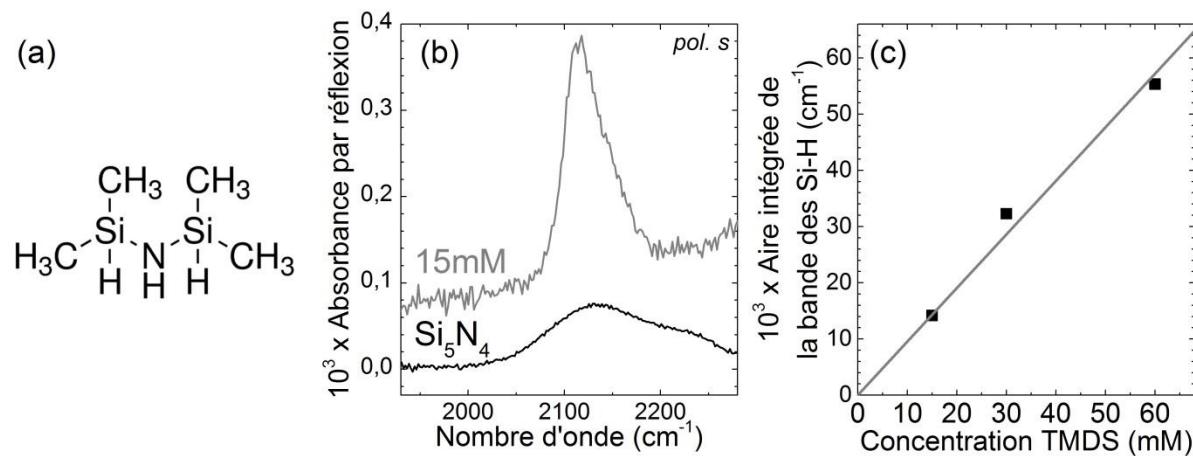


Figure 46 : Molécule de tétraméthyldisilazane (TMDS) (a). Spectres infrarouges en mode ATR du TMDS dilué dans l'éthanol dans la zone des vibrations Si-H et surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  décapée à l'acide fluorhydrique (2 % 30 s) (b). Courbe de calibration du tétraméthyldisilazane à partir de l'aire intégrée du pic de 1980 à 2280  $\text{cm}^{-1}$  par réflexion (c).

Comme précédemment, un dosage chimique des liaisons N-H et Si-OH de surface est également effectué et le fluor détecté par XPS est quantifié de la même manière que précédemment.

Les concentrations superficielles des différents groupes présents en surface sont rassemblées dans le tableau suivant :

	$\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$	$\text{Si}_5\text{N}_4$ riche en silicium
$\text{Si-F.cm}^{-2}$ (pic F1s global)	$8,4 \cdot 10^{14}$	$8,9 \cdot 10^{14}$
$\text{Si-F.cm}^{-2}$ (Après reconstruction)	$8,1 \cdot 10^{14}$	$8,6 \cdot 10^{14}$
$\text{N-H.cm}^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{14}$	$< 0,1 \cdot 10^{14}$
$\text{Si-H.cm}^{-2}$	0*	$2,1 \cdot 10^{14}$
$\text{Si-OH.cm}^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$1,5 \cdot 10^{14}$
Nombre total de liaisons. $\text{cm}^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{14}$	$12,3 \cdot 10^{14}$

Tableau 8 : Densités surfaciques de groupes Si-F, N-H, Si-H et Si-OH par  $\text{cm}^2$  d'une surface de nitrure de silicium non enrichie  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  ou enrichie en silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  décapée dans une solution de HF 2 % 30 s. La densité surfacique des Si-F est calculée à partir des mesures XPS en prenant en compte l'aire totale du pic F1s (2<sup>e</sup> ligne) ou déduite uniquement de la composante associée aux liaisons Si-F après reconstruction (3<sup>e</sup> ligne).

\* Dans la limite de la sensibilité de la spectroscopie IR-ATR, donc  $< 0,1 \cdot 10^{14} \text{ Si-H.cm}^{-2}$ .

Globalement, il semble qu'après un décapage HF, la surface du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium soit majoritairement couverte d'atomes de silicium liés à des atomes de fluor et/ou d'hydrogène, résultant dans une grande diversité de groupements de surface.

La modulation de la composition de la couche de nitre de silicium, notamment par un enrichissement en silicium, permet donc de modifier la composition chimique de la surface de la couche décapée à l'acide fluorhydrique. Des liaisons Si-H sont formées à l'issue du décapage. Ces liaisons sont particulièrement intéressantes pour une fonctionnalisation ultérieure de la couche de nitre de silicium, puisqu'elles peuvent favoriser la formation de liaisons Si-C [71], connues pour leur résistance chimique.

## 2.5 Modification de la composition chimique de surface de $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ après un plasma $\text{H}_2$

Sans changer la stœchiométrie du nitrure de silicium, il est aussi possible de changer la chimie de surface grâce à un traitement par plasma d'hydrogène après le décapage de la couche d'oxynitrite natif à l'acide fluorhydrique. Le but est de former des liaisons Si-H ou N-H en surface. Le protocole expérimental est détaillé en annexe A.

### Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR

Sur les spectres IR-ATR de la surface après différents temps de plasma d'hydrogène, une bande large associée aux vibrations Si-Hx est visible (figure 47-a) et son intensité augmente avec le temps de plasma.

Pour un temps court de plasma (10 s), cette bande est centrée à  $2240 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond principalement à la formation des espèces  $(\text{N N F})\text{SiH}$  et de  $(\text{N N N})\text{SiH}$  centrée respectivement à  $2252 \text{ cm}^{-1}$  et  $2208 \text{ cm}^{-1}$ . Pour un temps de plasma plus long (30 s ou 60 s), la bande s'élargit et est centrée à  $2210 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui suggère la formation d'une espèce dihydrogénée :  $(\text{N N})\text{SiH}_2$  ( $2184 \text{ cm}^{-1}$ ). Après 300 s de plasma, la bande est très large et atteint un maximum, une contribution vers  $2000 - 2050 \text{ cm}^{-1}$  apparaît. Des espèces contenant des liaisons Si-Si semblent être formées :  $(\text{Si Si})\text{SiH}_2$  ( $2089 \text{ cm}^{-1}$ ),  $(\text{N Si Si})\text{SiH}$  ( $2078 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $(\text{Si Si Si})\text{SiH}$  ( $2013 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces dernières espèces ne peuvent être dues qu'à un décapage complet du nitrure de silicium, permettant l'accès au substrat de silicium.

Une bande associée à la formation de liaisons N-H est également présente à  $3270 \text{ cm}^{-1}$  (figure 47-b)\*. L'intensité de cette bande augmente avec le temps de plasma.

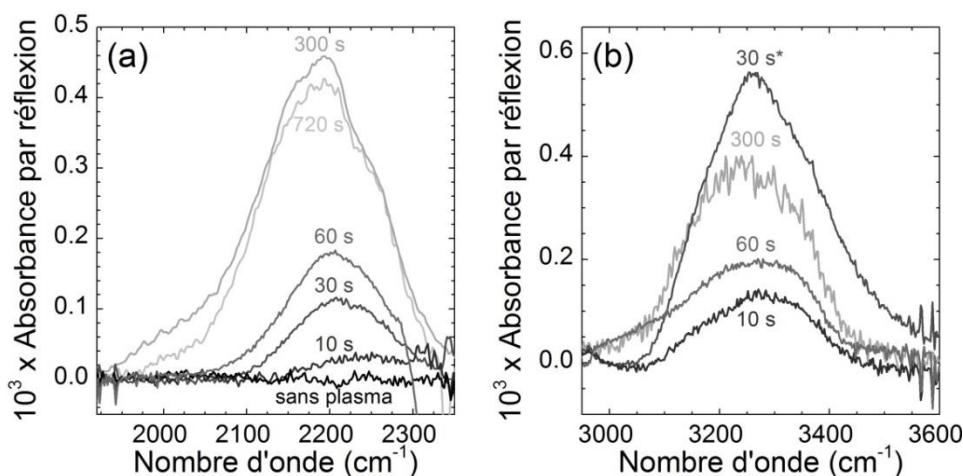


Figure 47 : Spectres IR-ATR en polarisation p d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée au HF (0,2 % 30 s) (noir), puis traitée sur une face avec un plasma d'hydrogène pendant 10 s, 30 s, 60 s, 300 s et 720 s, dans la région des Si-H (a) et dans la région des N-H (b). Le spectre de référence est la même surface avant le traitement plasma.

\* Pour 30 s de plasma, la bande semble être une superposition de deux bandes : celle des N-H, à  $3270 \text{ cm}^{-1}$  et une bande associée à une interférence expérimentale due à la condensation d'eau sur le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

Les zones Si2p et F1s des spectres XPS de la surface après différents temps d'application d'un plasma d'hydrogène sont présentées en figure 48. Jusqu'à 120 s, le pic du silicium Si2p reste inchangé (figure 48-a). Après un plasma plus long (720 s), le pic est élargi et présente une composante à plus basse énergie (99,4 eV) associée aux liaisons Si-Si et une composante à plus haute énergie (103,3 eV), associée aux liaisons Si-O. La composante à basse énergie est caractéristique du substrat de silicium, ce qui confirme les mesures infrarouges et la dégradation ou le décapage partiel de la couche de nitre de silicium. La composante à haute énergie est due à une forte oxydation de la surface.

Plus le plasma est long, moins le pic du fluor F1s est intense (figure 48-b). Cette diminution progressive du fluor semble corrélée à la formation de liaisons Si-H et de liaisons N-H. Après 30 s de plasma, le pic du fluor est toujours présent, suggérant que les liaisons Si-F de surface initialement présentes ne sont pas rompues par le plasma, mais que la couche de nitre de silicium est progressivement décapée par le plasma d'hydrogène, les liaisons rompues Si-N de la couche se trouvent remplacées par les liaisons Si-H mises en évidence par infrarouge (figure 46). Après un plasma long (720 s), le fluor est totalement éliminé de la surface mais comme mentionné précédemment, il ne reste alors que très peu de nitre de silicium, le substrat étant détecté par XPS (figure 47-a).

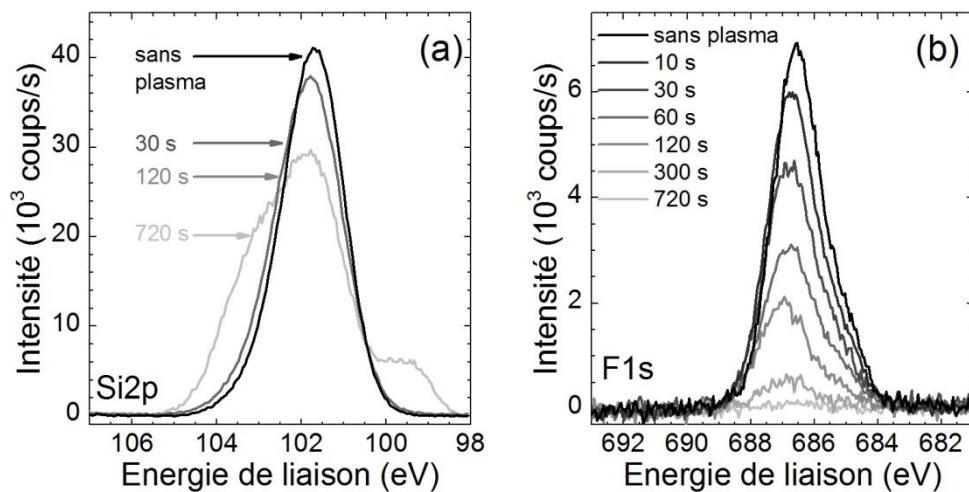


Figure 48 : Spectres XPS dans la zone du pic Si2p (a) et F1s (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée au HF (0,2 % 30 s) (noir), puis traitée avec un plasma d'hydrogène pendant 10 s, 30 s, 60 s, 300 s et 720 s.

## 2.6 Discussion

### 2.6.1 Concentrations de surface

Les résultats précédents ont permis de déterminer de façon quantitative la composition chimique de la surface du nitre de silicium dans différentes solutions de décapage.

Pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , décapé au HF, les résultats semblent indiquer que la surface est majoritairement recouverte de liaisons Si-F, de quelques liaisons Si-OH et dans une moindre mesure de liaisons  $\text{NH}_x$ . Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux de Chabal et al. [6]. D'un point de vue plus quantitatif, la comparaison avec les résultats de Chabal et al. [6] n'est pas directe, puisque les concentrations de surface sont exprimées en termes de pourcentages liés à une surface de référence, qui diffère d'une espèce à l'autre. Dans la première partie de ce chapitre, nous avions estimé de façon absolue les valeurs qu'ils fournissent (tableau 1, p 31) :  $5,5 \cdot 10^{14}$  Si-F,  $1,7 \cdot 10^{14}$  Si-OH et  $0,8 \cdot 10^{14}$  Si-NH<sub>2</sub>. Les valeurs obtenues pour la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  étudiée et décapée au HF sont donc du même ordre de grandeur que celle de Chabal et al..

L'estimation quantitative de la composition chimique de la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , décapée au HF, paraît à première vue problématique, puisque le nombre total de liaisons présentes en surface atteint  $10^{15}$  liaisons.cm<sup>-2</sup>. Ce nombre de liaisons semble élevé, puisqu'à titre de comparaison, un plan dense d'atomes de silicium présente une concentration de surface de  $7,8 \cdot 10^{14}$  Si.cm<sup>-2</sup> [137].

Deux explications sont possibles pour justifier ce résultat. Cette concentration de surface élevée pourrait être attribuée à la rugosité de la surface. Elle peut également, être due à l'existence de groupes SiF<sub>2</sub> en surface. Malheureusement, aucune preuve spectroscopique n'est disponible pour appuyer cette explication. Concernant la spectroscopie infrarouge, les vibrations des liaisons Si-F (entre 820 et 1010 cm<sup>-1</sup> [93]) sont situées en dehors de la gamme de détection en mode ATR ou sont superposées aux bandes Si-N-Si ou Si-O-Si. Les mesures XPS ne permettent pas ici de différencier le groupe SiF du groupe SiF<sub>2</sub>. Sur le pic F1s, comme nous l'avons vu précédemment, les décalages en énergie entre les composantes SiF, SiF<sub>2</sub> et SiF<sub>3</sub> sont faibles [153]. Sur le pic Si2p, il est en théorie possible de différencier les contributions SiF et SiF<sub>2</sub>, puisque le fluor induit un large décalage en énergie sur les autres éléments [153]. Cependant, en raison de la présence des atomes d'azote, la différence d'énergie entre SiF et SiF<sub>2</sub> est réduite. De plus, la contribution de SiF et SiF<sub>2</sub> est très faible comparée aux contributions associées aux Si-N dues à la couche de nitre de silicium elle-même. Malgré l'absence de preuves spectroscopiques, la présence de groupes SiF<sub>2</sub> en surface est probable. Par exemple, avec un rapport SiF/SiF<sub>2</sub> de 1, le nombre d'espèces fluorées en surface serait d'environ  $5,4 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-2}$ , ce qui serait largement suffisant pour obtenir une concentration totale d'espèces de surface moins importante qu'un plan dense de Si(111).

Après un décapage au fluorure d'ammonium, la concentration totale des espèces de surface est plus faible qu'après un décapage HF. Ce résultat est dû à une diminution de la quantité de liaisons Si-F qui passent de  $8,1 \cdot 10^{14}$  à  $5,3 \cdot 10^{14}$  Si-F.cm<sup>-2</sup>. Cette plus faible quantité de liaisons Si-F est éventuellement due à une diminution de la quantité de groupements SiF<sub>2</sub>, qui peuvent être plus difficiles à former dans NH<sub>4</sub>F. Comme Knotter et al. le suggèrent [1], le décapage

semble se faire par rupture des liaisons Si-N et celle-ci serait facilitée lorsque l'atome d'azote est protoné (Figure 49). En effet, cette protonation faciliterait le départ d'un groupement NH<sub>3</sub> ou la formation d'un groupement NH<sub>2</sub>.

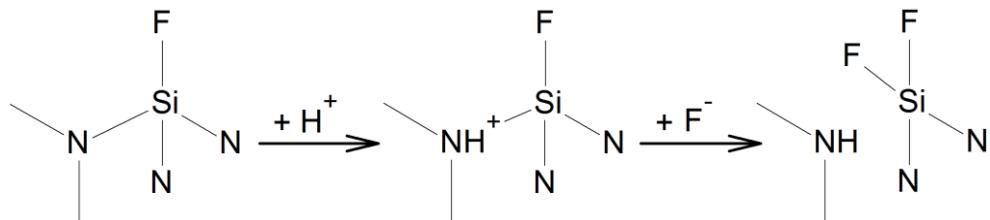


Figure 49 : Schéma de la rupture de la liaison Si-N, lorsque l'amine de surface est protonée (typiquement dans une solution de HF), adapté de Knotter et al. [1].

Dans la littérature, les pKa des amines de surface sont de l'ordre de 7 [168]. Dans une solution de HF, même diluée, les amines seraient donc protonées, alors qu'elles sont neutres dans une solution de NH<sub>4</sub>F. La rupture des liaisons Si-N serait donc facilitée dans une solution de HF et au contraire limitée lors du décapage dans une solution de NH<sub>4</sub>F. En suivant ce procédé, les amines de surface devraient donc être plus stables dans NH<sub>4</sub>F. La quantification des amines de surface semble confirmer cette affirmation, puisque deux fois plus d'amines sont présentes après un décapage dans NH<sub>4</sub>F que dans HF.

Enfin, sur le Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> riche en silicium, le nombre total d'espèces en surface apparaît, à première vue, encore plus problématique, puisqu'il atteint 12,3.10<sup>14</sup> liaisons.cm<sup>-2</sup>. Le nombre de liaisons (Si-F + Si-OH + NH<sub>x</sub>) sur Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> riche en silicium est identique à celui sur Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub>. Cette augmentation du nombre de liaisons de surface est donc principalement due à la présence supplémentaire des liaisons Si-H.

La quantité de liaisons Si-F est très élevée et est quasiment identique entre Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> et Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ce grand nombre de liaisons Si-F suggère que les atomes de silicium des liaisons Si-H sont également liés à un atome de fluor, ce qui est cohérent avec les espèces identifiées précédemment pour la bande infrarouge des Si-H. De plus, il est peu probable qu'un atome de silicium de surface soit lié à deux atomes d'hydrogène.

La surface riche en silicium étant légèrement plus rugueuse que celle du Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> (images AFM des surfaces (Figure 44)), une augmentation de la rugosité de la surface pourrait également légèrement contribuer à ce nombre élevé de liaisons en surface.

## 2.6.2 Mécanismes de décapage

Le nitre de silicium est un isolant. Contrairement au silicium qui est un semi-conducteur, le mécanisme de dissolution ne peut pas être électrochimique : seuls les mécanismes chimiques sont à envisager.

Le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  stœchiométrique est principalement composé d'un seul type de liaison : les liaisons Si-N. Les mécanismes de décapage du nitre de silicium stœchiométrique se limitent donc à la brisure successive de liaisons Si-N par la molécule de HF ou de  $\text{NH}_4\text{F}$ . En prenant en considération la polarisation de la liaison Si-N ( $\text{Si}^{\delta+} - \text{N}^{\delta-}$ ), l'attaque de la liaison par une molécule de HF ne peut conduire qu'à la formation de liaisons Si-F et N-H (figure 50). Une fois formées, ces liaisons ne peuvent pas réagir de nouveau avec HF. En effet, compte tenu des polarisations  $\text{Si}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-}$  et  $\text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$ , les liaisons Si-F et N-H (les produits de départs) seraient de nouveau formées. Il ne peut donc y avoir que des brisures successives de liaisons Si-N avec formations de liaisons Si-F et N-H. Ni les liaisons Si-H, ni les liaisons N-F ne sont formées dans ce processus, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus sur la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée.

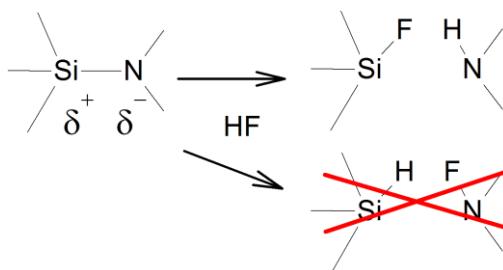


Figure 50 : Rupture de la liaison Si-N et formation des liaisons Si-F et N-H lors du décapage du nitre de silicium dans une solution de HF.

Ce procédé de décapage conduit à diverses espèces possibles en surface, mais certaines configurations présentent une plus grande stabilité : la configuration « type (111) », où l'atome de silicium de surface a une liaison pointant vers l'extérieur et trois vers l'intérieur du solide, et la configuration « type (100) », où l'atome de silicium de surface a deux liaisons pointant vers l'extérieur et deux liaisons pointant vers l'intérieur du solide (figure 51). Le nitre de silicium étant amorphe, ces deux configurations génériques coexistent probablement. Elles présentent certainement aussi des distorsions par rapport à la vision idéale correspondant aux plans cristallographiques d'un cristal parfait. L'intérêt de cette schématisation en deux configurations seulement est de discuter uniquement les situations où les atomes de silicium de surface ont au moins deux liaisons pointant vers l'intérieur du solide suffisamment protégées pour ralentir l'attaque de ces liaisons par les molécules de HF et de décrire ainsi des espèces suffisamment stables pour être pertinentes dans la description de la composition chimique de la surface.

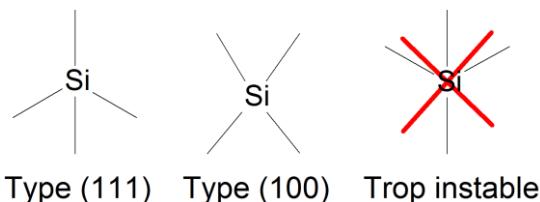


Figure 51 : Configurations locales possibles pour les atomes de silicium.

Pour créer une liaison Si-H dans le processus de décapage, il est obligatoire de disposer au départ de liaisons Si-Si. En effet, si une telle liaison existe, sa réaction avec HF entraînera obligatoirement la formation d'une liaison Si-F et d'une liaison Si-H (figure 52). Si le matériau est homogène, il faut donc bien l'enrichir en silicium pour disposer de liaisons Si-Si au sein du matériau et pouvoir donc former des liaisons Si-H au cours du décapage.

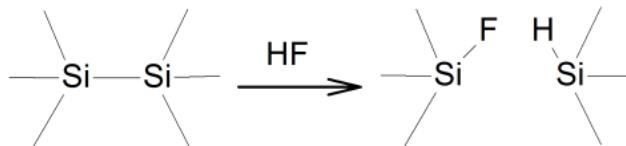
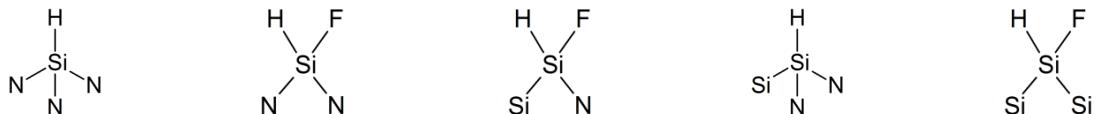


Figure 52 : Rupture de la liaison Si-Si et formation des liaisons Si-F et Si-H lors du décapage du nitre de silicium riche en silicium dans une solution de HF.

Compte tenu du nombre important de liaisons Si-F en surface, il est peu probable que les atomes de silicium portent deux atomes d'hydrogène. Sans prendre en considération la présence de l'oxygène pour le moment, les espèces majoritairement présentes sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , après le décapage à l'acide fluorhydrique sont les suivantes :



La présence de dimère permet d'expliquer la formation de  $(\text{N N F})\text{SiH}$  et de  $(\text{N N N})\text{SiH}$ , mais n'est pas suffisante pour justifier la formation des trois autres espèces. Des trimères, voire des groupes de quatre atomes de silicium doivent être présents pour former de telles espèces (Figure 53).

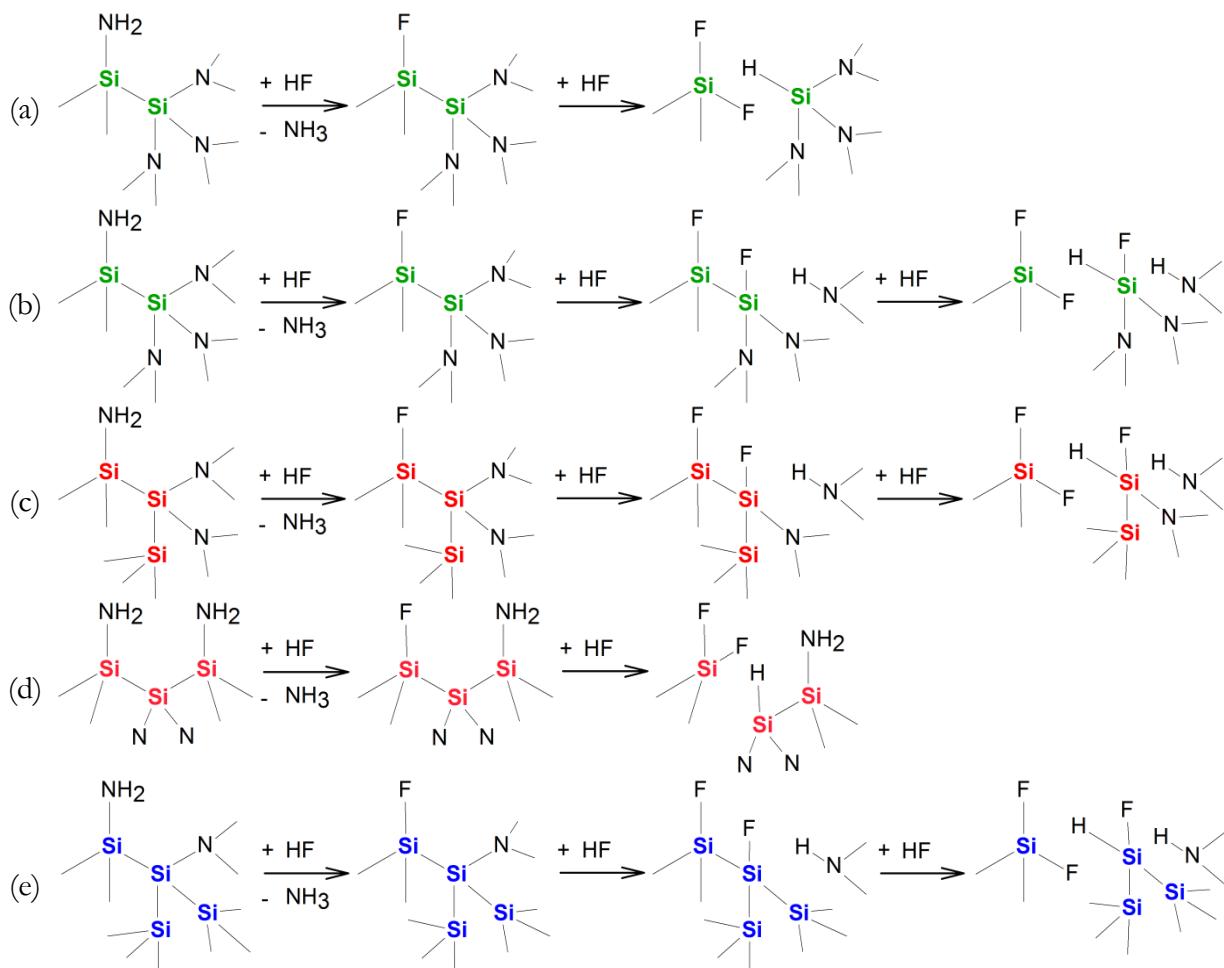


Figure 53 : Mécanismes possibles de formation des différentes espèces hydrogénées présentes en surface du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  décapé au HF. Ces espèces hydrogénées nécessitent la présence de dimères (a) et (b), de trimères (c) et (d) ou quadrimères (e) d'atomes de silicium.

### 2.6.3 Stabilité chimique de surface

Le mécanisme proposé précédemment permet d'expliquer la formation des liaisons N-H, Si-F et Si-H observées expérimentalement. Cependant, les résultats expérimentaux indiquent également que des liaisons Si-OH sont présentes en surface après le décapage. Leur quantité est la même quelle que soit la concentration de la solution d'acide fluorhydrique (2 % ou 0,2 %), ce qui suggère que l'eau n'est pas une espèce active lors du décapage HF. Il semble donc que ces liaisons ne sont pas formées lors de l'étape de décapage, mais plus probablement lors de l'étape de rinçage à l'eau. Comme décrit de nombreuses fois dans la littérature [6, 87, 117, 118], les liaisons Si-N de surface peuvent s'hydrolyser en présence d'eau, conduisant à la formation de liaisons Si-OH, qui peuvent se condenser pour former des ponts siloxanes.

Il pourrait être intéressant d'étudier d'autres solvants que l'eau après le décapage, typiquement des solvants apolaires, afin de limiter l'hydrolyse des liaisons Si-N lors du rinçage et la formation de liaisons Si-OH, liaisons peu intéressantes pour une fonctionnalisation ultérieure durable.

La liaison Si-F est la liaison simple la plus forte de la chimie organique (6 eV) [169], elle est fortement polaire et peu réactive. C'est d'ailleurs, par exemple, cette stabilité qui explique l'hydrogénéation de la surface du silicium cristallin lors d'un décapage dans l'acide fluorhydrique : la polarité et la stabilité des liaisons Si-F induisent une polarisation et rupture des liaisons arrières Si-Si, permettant le décapage de la surface et la formation de liaisons Si-H [169].

Lors de l'exposition au plasma d'hydrogène, la diminution du fluor est très progressive, alors que les liaisons Si-H et N-H sont très rapidement formées. Ce résultat expérimental, associé à la grande stabilité de la liaison Si-F suggère que les liaisons Si-F ne sont pas rompues, mais que les liaisons Si-N arrières le sont plus probablement, conduisant à la formation de liaisons Si-H et N-H.

## 2.7 Conclusions

Les solutions à base d'acide fluorhydrique (HF et NH<sub>4</sub>F) permettent de retirer l'oxynitrite natif de la surface du nitrure de silicium. Les compositions chimiques de surface étant proches avec un traitement HF ou NH<sub>4</sub>F, le traitement à l'acide fluorhydrique sera préféré par la suite, puisqu'il est plus rapide et qu'il n'endommage pas les biseaux des prismes utilisés en spectroscopie IR-ATR.

Une quantification précise de la composition chimique de la surface a été effectuée en combinant des mesures de spectroscopie infrarouge, XPS et de colorimétrie de surface. Dans les conditions optimisées, la surface est principalement composée de liaisons Si-F, mais présente également dans une moindre mesure des groupes silanols et amines. Le mécanisme de formation des différentes espèces a été discuté et semble principalement reposer sur la polarité de la liaison Si-N.

L'influence de la composition de la couche de Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> sur la composition chimique de la surface décapée a également été étudiée. L'enrichissement en azote est limité et ne permet pas de modifier la composition chimique de surface. Au contraire, l'enrichissement en silicium se fait aisément et les mesures XPS ont mis en évidence la formation de liaisons Si-Si dans la couche. Ces liaisons Si-Si permettent la formation de liaisons Si-H à la surface du nitrure de silicium décapée, point d'accroche intéressant pour l'étape de fonctionnalisation. Si l'utilisation du nitrure de silicium Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> est préférable, il est également possible de former des liaisons Si-H en surface grâce à l'utilisation d'un plasma d'hydrogène.

## Chapitre 3

# Fonctionnalisation de la surface du Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> par des chaînes décyles

---

Différentes méthodes de décapage de la couche d'oxynitre natif présente à la surface du nitrure de silicium ont été étudiées dans le chapitre précédent et la composition chimique de la surface décapée est maintenant bien connue. A partir de la connaissance de cette composition chimique, il est possible d'adapter, d'optimiser les conditions et de mieux comprendre la réaction de greffage, selon la stœchiométrie du matériau utilisé. Ce chapitre expose les résultats de la formation de couches organiques modèles, de type alkyle, sur la surface décapée du nitrure de silicium.

Dans un premier temps, un état de l'art de diverses méthodes mises en œuvre dans la préparation de surfaces de nitrure de silicium greffées par des couches organiques est présenté. La seconde partie décrit les résultats de la fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium (enrichi ou non en silicium) par des chaînes alkyles, à partir de diverses caractérisations. Enfin, une troisième partie permet de mieux comprendre l'influence de certains paramètres (méthode d'activation, stœchiométrie du nitrure de silicium) sur la couche organique greffée.

### 3.1 Etude bibliographique du greffage de molécules organiques sur le nitrure de silicium

Dans cette partie, un état de l'art des travaux réalisés concernant le greffage direct de molécules organiques sur la surface du nitrure de silicium par une liaison covalente est présenté. Cette liaison covalente peut être de différente nature selon la méthode utilisée.

Les liaisons chimiques présentes en surface du nitrure de silicium varient selon si sa couche d'oxyde natif est présente, si elle est décapée, et comment elle est décapée. Plusieurs voies réactionnelles ont été étudiées dans la littérature.

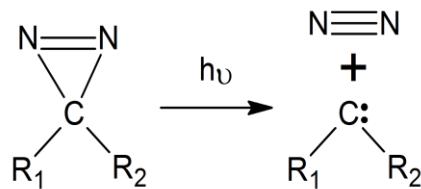
#### 3.1.1 Greffage par réaction avec les silanols de surface

Les premiers greffages de molécules organiques sur la surface du nitrure de silicium ont eu lieu au début des années 1990, lorsque des pointes AFM (microscope à force atomique) en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont fonctionnalisées par silanisation [27, 28]. La fonctionnalisation des pointes modifie l'interaction entre la surface et la pointe, et permet de déterminer plus précisément la structure des couches sondées [120, 170-175]. Par exemple, en greffant des silanes sur les pointes AFM, il est possible d'étudier la compression de chaînes greffées [29], d'effectuer de la reconnaissance de chimie de surface, de différencier des chaînes organiques de différentes longueurs [30, 31, 176]. Le nitrure de silicium a également été fonctionnalisé par silanisation pour des applications dans le domaine des biocapteurs : la couche organique permet d'immobiliser des molécules d'ADN ou des protéines sur sa surface [25, 26, 177-182]. Comme présentée dans le chapitre 1, la silanisation de la surface du nitrure de silicium fait intervenir des organosilanes et des silanols de surface et conduit à la formation de ponts siloxanes Si-O-Si. Les silanols à la surface du nitrure de silicium sont soit présents naturellement en surface ou bien favorisés par un traitement plasma, ozone [27-31, 175-177] ou par voie liquide [25, 26, 173, 174, 179, 180].

Une réaction alternative, proposé par Gao et al. [24], faisant intervenir les groupements silanols de surface a été brièvement étudiée pour la fabrication de biocapteurs. Elle conduit à un greffage via des liaisons Si-O-C. Les silanols de surface réagissent avec une diazirine sous irradiation UV afin de former un carbène, qui s'insère dans une liaison O-H (ou éventuellement N-H) de surface (figure 54).

La fonctionnalisation sur les silanols de surface permet d'obtenir aisément des couches denses, mais celles-ci sont liées de façon covalente à la surface *via* des liaisons Si-O-Si ou Si-O-C. Comme il a été vu précédemment, les ponts siloxanes ne sont pas stables en milieu salin et alcalin, ce qui pose un problème de durabilité du revêtement [183].

### 1- Formation du carbène



### 2- Insertion dans la liaison OH

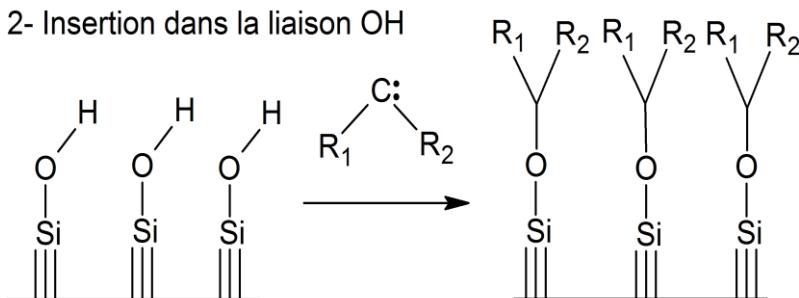


Figure 54 : Réaction des silanols de surface avec une diazirine sous irradiation UV.

### 3.1.2 Greffage par réaction avec les amines de surface

Il est possible de modifier la surface du nitrure de silicium en utilisant la chimie des amines. Trois réactions différentes ont été étudiées : une réaction avec un 1-bromoalcan, avec un aldéhyde ou une cétone et enfin avec l'azoture de sodium.

Karymov et al. [23], puis Cattaruzza et al. [184] proposent de fonctionnaliser la surface du nitrure de silicium, vierge d'oxyde, par n-alkylation. L'amine primaire ou secondaire de surface réagit avec un dérivé halogéné (chloré ou bromé) pour former l'amine secondaire ou tertiaire correspondant par substitution nucléophile  $S_N2$  (figure 55). Les molécules sont greffées via des liaisons N-C. Les taux de greffage obtenus sont cependant relativement faibles et le caractère covalent du greffage n'a pas été vérifié.

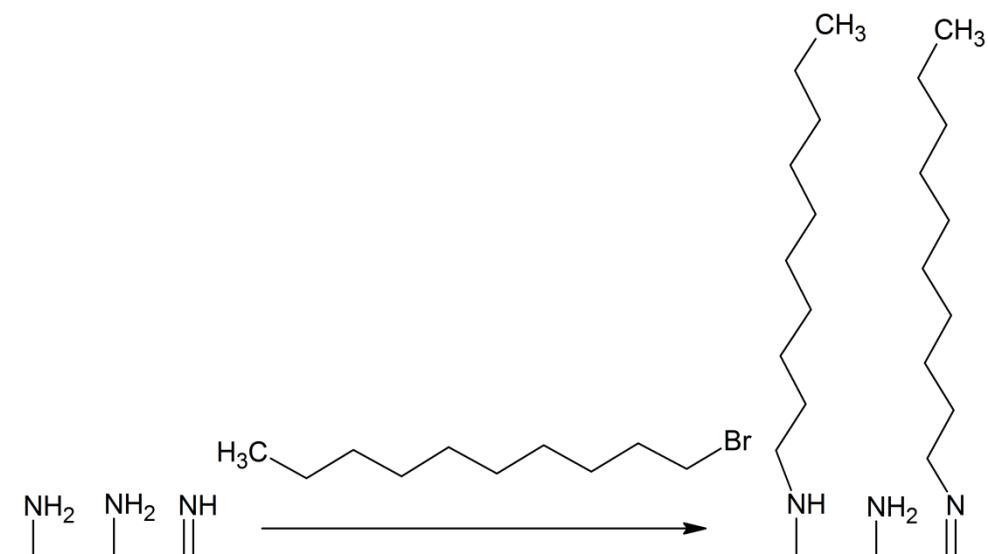


Figure 55 : N-alkylation des amines de surface.

Une seconde méthode reposant sur la réactivité des amines primaires ou secondaires a été proposée pour greffer des molécules organiques à la surface du nitrure de silicium [6, 158, 185]. L'oxynitrite natif du nitrure de silicium est retiré par décapage dans une solution d'acide fluorhydrique. Puis par une réaction courante de la chimie des amines [186-189], les amines de surface réagissent avec un aldéhyde ou une cétone pour former une base de Schiff (imine), comme présenté en figure 56. Cette réaction permet de fonctionnaliser sélectivement le nitrure de silicium vis-à-vis de l'oxyde de silicium, propriété très intéressante en microélectronique [6] ou pour la fabrication de biocapteurs [158, 185]. Néanmoins, cette fonctionnalisation est limitée par la nécessité de disposer d'une densité de liaisons NH<sub>x</sub> de surface suffisante.

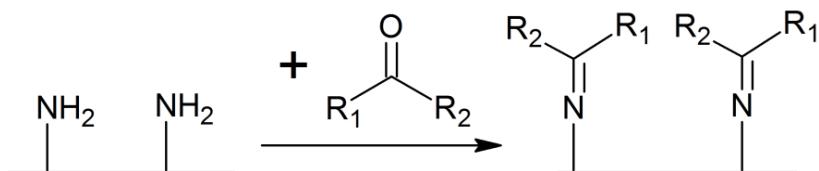


Figure 56 : Réaction entre les amines primaires de surface et un aldéhyde ou une cétone pour former une base de Schiff.

Plus récemment, Lange et al. [121] ont proposé de fonctionnaliser le nitrure de silicium en formant un azoture en surface [190, 191]. Les amines de la surface décapée du nitrure de silicium réagissent avec l'azoture de sodium pour former un azoture en surface (figure 57). Cette fonction sert ensuite de point d'accroche pour de nombreuses réactions, notamment la chimie click [192].

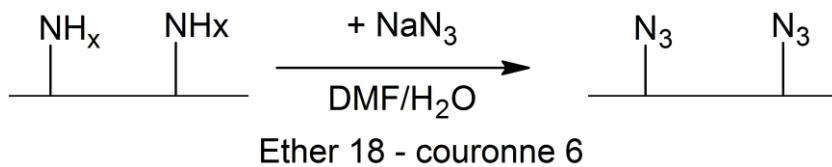


Figure 57 : Azidation des amines primaires de surface du nitrure de silicium.

### 3.1.3 Greffage inspiré de l'hydrosilylation de la surface du silicium

Zuilhof et al. [122, 123, 193, 194] se sont inspirés de la réaction d'hydrosilylation sur silicium ou germanium hydrogéné pour proposer une fonctionnalisation sur le nitrure de silicium riche en silicium (Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub>, avec 3,5 < x < 4,5). Le nitrure de silicium est fraîchement décapé dans une solution d'acide fluorhydrique. Il réagit ensuite avec un 1-alcène ou 1-alcyne (terminé par un groupement fonctionnel ou non), par activation thermique (165°C) [123, 193] ou photochimique [122] (figure 58). L'activation photochimique permet d'améliorer le taux de greffage, particulièrement pour des longueurs d'onde inférieures à 270 nm [122]. La réaction est beaucoup plus lente dans le cas du nitrure de silicium que pour le silicium, puisqu'il faut environ 24 h de réaction pour obtenir une monocouche complète (pour seulement 3 h sur le silicium cristallin). Par ce procédé, des couches denses de chaînes alkyles présentant de très bons angles de contact à l'eau (> 100°) sont obtenues. Pour un temps de greffage long (> 24 h), il est montré par réflectométrie des rayons X que des couches plus épaisses qu'une monocouche sont obtenues [122]. Les couches organiques greffées sont très stables dans différents milieux : à l'air, en milieu aqueux, en solution acide ou basique.

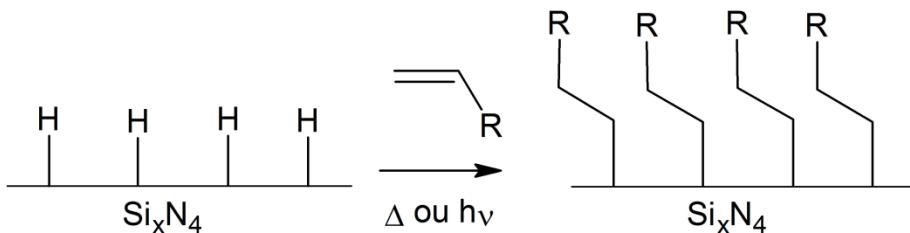


Figure 58 : Greffage covalent de molécules organiques sur la surface du nitrure de silicium, s'inspirant de la chimie du silicium ou du germanium hydrogéné et proposé par Zuilhof et al.

Par cette méthode, diverses fonctions organiques ont été greffées : des chaînes alkyles, des acides carboxyliques, des esters, des fonctions époxy [122, 123, 195, 196]... Ces fonctions servent de point d'accroche à une fonctionnalisation ultérieure notamment pour initier des polymérisations de surface, pour adsorber des protéines ou pour s'intégrer dans des biocapteurs. Les couches ainsi formées présentent une relativement bonne stabilité en milieu basique [122, 123]. De plus, une étude comparative de différentes voies de modification de surfaces inorganiques par des molécules organiques semble indiquer que la fonctionnalisation du nitrure de silicium par cette voie conduit à une couche plus stable que la fonctionnalisation de la silice par silanisation [17].

Zuilhof et al. suggèrent que le mécanisme de la réaction est de type radicalaire [122]. Des mesures par chromatographie en phase gaz de la solution avant et après réaction mettent en évidence que l'alcène n'est pas modifié lors de la réaction. L'activation serait donc initiée par la formation d'espèces actives à la surface du substrat. L'utilisation de lampe à 254 nm permettrait d'apporter suffisamment d'énergie par photon (4,9 eV) pour franchir le gap du nitrure de silicium (3 à 5 eV [197]) et être absorbé par le matériau. Un grand nombre de liaisons dont les énergies sont inférieures à 4,9 eV pourrait être rompues : Si-H (3,5 eV), Si-Si (2,3 eV), Si-O, Si-N ou O-H (< 4,9 eV). La rupture initiale d'une telle liaison permettrait l'activation de la réaction, les radicaux se propageant ensuite de la même manière qu'à la surface du silicium.

La liaison Si-F, présente après le décapage, mais non prise en considération dans l'étude de Zuilhof et al., est la liaison simple la plus forte de la chimie organique, avec une énergie de 5,8 eV [169], elle ne devrait donc pas être rompue sous irradiation UV 254 nm.

Cette fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium inspirée de la chimie du silicium hydrogénée a été étudiée en parallèle par Coffinier et al [198]. Un 1-alcène fonctionnel portant un groupe protecteur semi-carbazide est greffé par irradiation UV à la surface du nitrure de silicium riche en silicium. Contrairement à Zuilhof et al., le traitement précédent le greffage n'est pas un décapage à l'acide fluorhydrique. La surface du nitrure de silicium est décapée par un bombardement d'argon, afin de former des liaisons pendantes, suivi d'un traitement hydrogène atomique, permettant de terminer la surface par des atomes d'hydrogène. Des mesures XPS indiquent la présence d'une composante à basse énergie sur le pic de la zone du carbone C1s, leur permettant d'affirmer que le greffage est covalent et se fait via des liaisons Si-C.

### 3.2 Fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium par une chaîne alkyle

Dans ce travail, nous avons choisi de faire réagir la surface décapée du nitrure de silicium avec le 1-décène, qui est un 1-alcène peu onéreux (cinq fois moins cher que le 1-hexadécène), mais dont les chaînes restent relativement longues, ce qui augmente en général la compacité de la couche organique et permet de donner à la surface un certain caractère hydrophobe, propriété intéressante pour la fonctionnalisation du verre.

Plusieurs voies d'activations sont étudiées : activation thermique ou photochimique à 312 nm ou 254 nm. Ces deux longueurs d'onde sont très fréquemment utilisées dans les réactions de greffage photo-activées.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la composition chimique de la surface décapée peut considérablement varier selon la stœchiométrie du nitrure de silicium. Deux matériaux sont donc considérés : le nitrure de silicium Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> et le nitrure de silicium riche en silicium Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (la présence de Si-H après décapage pourrait modifier le greffage).

Le détail du protocole expérimental se trouve en annexe A. La surface fraîchement décapée dans l'acide fluorhydrique réagit avec le 1-décène sous activation soit thermique (180°C), soit photochimique sous irradiation UV basse énergie (312 nm) ou haute énergie (254 nm). La surface modifiée par les molécules organiques est difficile à rincer correctement, et est donc soumise à un rinçage approfondi : typiquement sous ultrasons 5 minutes dans le tétrahydrofurane et 5 minutes dans le dichlorométhane, quatre fois de suite.

La caractérisation de la surface du nitrure de silicium modifiée par des chaînes décyles est ensuite réalisée par différentes techniques d'analyse. Une combinaison de mesures d'angle de contact, de spectroscopie infrarouge en mode ATR et de spectroscopie XPS donne des éléments de réponse sur la nature chimique du système nitrure de silicium-couche organique.

### 3.2.1 Caractérisation de la surface du nitre de silicium fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures d'angle de contact

Dans tout ce chapitre, l'eau est le liquide utilisé pour les mesures d'angle de contact. Sur une surface non traitée de nitre de silicium, l'angle de contact est de l'ordre de  $38^\circ$ . Après nettoyage dans une solution de « piranha », celui-ci devient inférieur à  $5^\circ$ , la surface devient très hydrophile. Cette diminution de l'angle de contact suggère la formation d'un oxynitre de surface hydraté lors du processus de nettoyage. Après le décapage au HF, la surface reste mouillante, malgré la grande quantité de fluor résiduelle (résultats du chapitre 2).

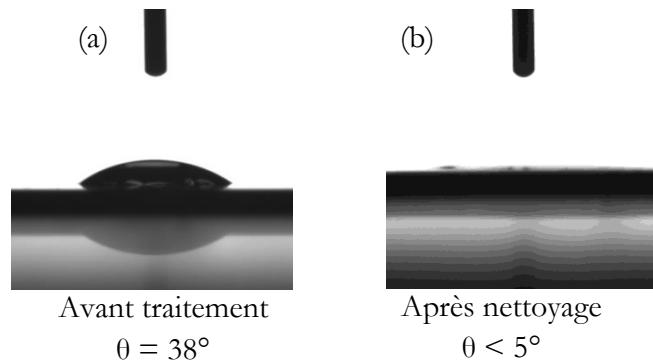


Figure 59 : Angles de contact d'une surface de nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans traitement préalable (a) et après un nettoyage dans une solution de « piranha ».

Sur le nitre de silicium, l'angle de contact augmente lors de la fonctionnalisation de la surface par le 1-décène. Il passe de  $38^\circ$  sur une surface sans traitement à une valeur comprise entre  $58^\circ$  et  $103^\circ$  après fonctionnalisation. Cette fonctionnalisation permet donc la formation d'une couche organique sur le nitre de silicium.

Toutefois, cette augmentation dépend considérablement de la stoechiométrie du matériau et de la méthode d'activation. D'une part, pour une même activation, les angles de contact sont plus élevés sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium que sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . D'autre part, pour une même stoechiométrie, l'activation UV 254 nm est différente des deux autres et conduit aux angles de contact les plus élevés. Ce dernier résultat est en accord avec ceux de Zuilhof et al. qui préconisaient l'utilisation d'une longueur d'onde inférieure à 270 nm pour augmenter l'angle de contact des couches greffées [122].

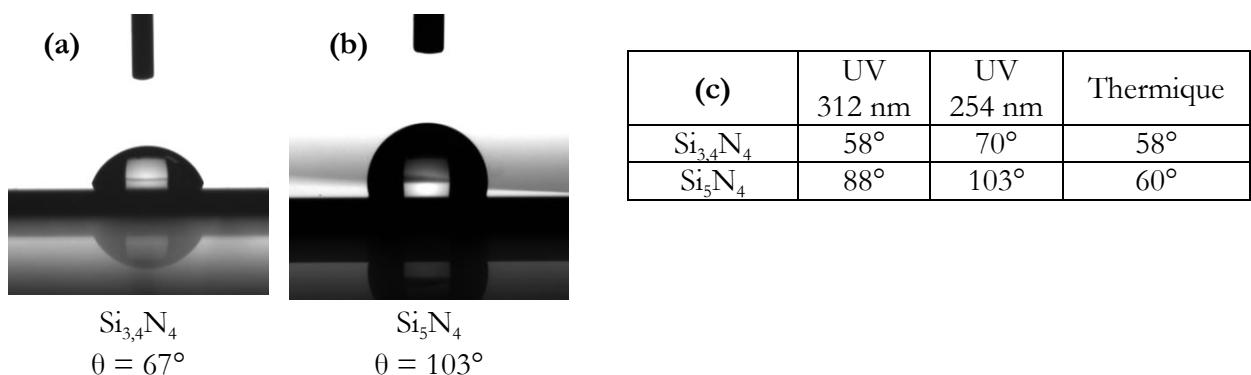


Figure 60 : Angles de contact d'une surface de nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (a) ou  $\text{Si}_5\text{N}_4$  (b) fonctionnalisée 24 h avec le 1-décène avec activation UV 254 nm, 312 nm ou thermique (c).

Les mesures d'angle de contact permettent d'obtenir une première information qualitative sur la fonctionnalisation des surfaces. Des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR sont réalisées pour obtenir des informations complémentaires et quantitatives sur la nature des chaînes greffées.

### 3.2.2 Caractérisation de la surface fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR

Quelle que soit la méthode d'activation, l'allure générale des spectres est identique. Les intensités et les positions des bandes sont seulement modifiées en fonction de la densité et de l'organisation du greffage. Afin de décrire plus en détail les spectres obtenus, le spectre infrarouge d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  greffée avec du 1-décène préparée photochimiquement (haute énergie 254 nm, 24 h) est présenté en figure 61.

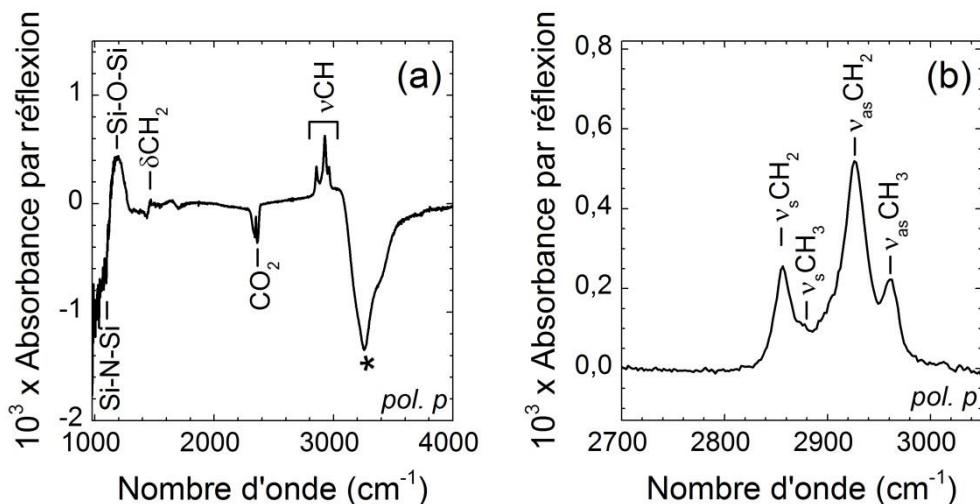


Figure 61 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier, en mode ATR, en polarisation p, d'une surface de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  décapée dans une solution de HF puis modifiée photochimiquement (24 h, 254 nm) par le 1-décène de 1000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (a) et région des  $\nu\text{CH}$  (b). Le spectre de référence est celui de la même surface après décapage.  $\nu_s\text{CH}_2 = 2855 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s\text{CH}_3 = 2876 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}\text{CH}_2 = 2926 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{as}\text{CH}_3 = 2960 \text{ cm}^{-1}$ . L'épalement à 2900  $\text{cm}^{-1}$  est dû à une résonnance de Fermi.

La bande large négative visible à 1000  $\text{cm}^{-1}$  associée aux vibrations Si-N-Si est due à la perte de nitride de silicium lors du second décapage. En effet, la surface est traitée une première fois à l'acide fluorhydrique afin de pouvoir mesurer la référence non oxydée. Afin d'éviter tout début d'oxydation, la surface est traitée une seconde fois à l'acide fluorhydrique, juste avant l'introduction dans le 1-décène.\*

La bande à 1189  $\text{cm}^{-1}$  est le résultat de la superposition de la large bande négative à 840  $\text{cm}^{-1}$  associée aux vibrations Si-N-Si TO et des bandes positives associées aux vibrations Si-O-Si TO (à 1068  $\text{cm}^{-1}$ ) et surtout LO (à 1248  $\text{cm}^{-1}$ ), due à la réoxydation de la surface pendant le greffage ou après le greffage.

\* La bande large négative et intense à 3200  $\text{cm}^{-1}$  provient d'une interférence expérimentale due à la condensation de l'eau dans le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

Quatre bandes d'absorption positives correspondant aux modes de vibration d'élongation symétrique  $\nu_s$  et antisymétrique  $\nu_{as}$  des liaisons C-H dans le groupement  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont présentes entre 2850 et 2960  $\text{cm}^{-1}$  (figure 61-b). Elles correspondent au squelette carboné de la couche organique. Une bande fine est également présente à 1467  $\text{cm}^{-1}$ ; elle est caractéristique de la déformation dans le plan des liaisons C-H dans le groupement méthylène ( $\delta_{\text{CH}_2}$ ). La présence de ces bandes permet de confirmer la formation de la couche organique.

#### Quantification et organisation des couches décyles greffées

Une indication qualitative de l'organisation des couches greffées peut être obtenue par la position de la raie caractéristique de la vibration antisymétrique des  $\text{CH}_2$ . Pour le polyéthylène cristallin, cette vibration est située à 2917  $\text{cm}^{-1}$ . A l'opposé, pour un alcane liquide, cette vibration est proche de 2926  $\text{cm}^{-1}$  [199-201]. De faibles fréquences de vibrations correspondent donc à une structure de la couche plus organisée. Pour un greffage photochimique (haute énergie 254 nm), la vibration  $\nu_{as}\text{CH}_2$  est située à 2926  $\text{cm}^{-1}$  (figure 61-b), la couche greffée est donc peu ordonnée.

L'aire de la bande correspondant à la vibration  $\nu_s\text{CH}_2$  permet d'évaluer le taux de greffage à partir d'une calibration avec une solution de dodécane pour laquelle la concentration de groupements  $\text{CH}_2$  est connue. La densité de chaînes est alors déduite de l'aire de la bande d'élongation symétrique des  $\text{CH}_2$  de la surface greffée. Cette procédure de calibration a été décrite et utilisée préalablement pour des molécules greffées à la surface du silicium cristallin. Le détail du calcul de la calibration est décrit en annexe E. Dans le cas qui nous occupe, une couche supplémentaire de nitrure de silicium est présente entre le substrat de silicium et la couche moléculaire. Le nitrure de silicium possède un indice plus faible que le silicium mais son épaisseur est limitée (35 nm). Les calculs présentés dans l'annexe E montrent que cette couche ne modifie que très légèrement le champ électrique (< 4 %); les taux de greffage donnés par la suite sont toutefois corrigés en conséquence. Pour un greffage photochimique (haute énergie 254 nm), la densité moyenne de chaînes greffées est de  $1,4 \cdot 10^{14}$  chaînes. $\text{cm}^{-2}$ .

#### Influence des différentes voies d'activation et de la stœchiométrie du matériau

Les spectres infrarouge en mode ATR des deux types de surface fonctionnalisée par les trois activations différentes sont présentés en figure 62 (a-d). Les valeurs du tableau (figure 62-e) sont la moyenne de différents échantillons et sont très proches de celles correspondant aux spectres infrarouges tracés.

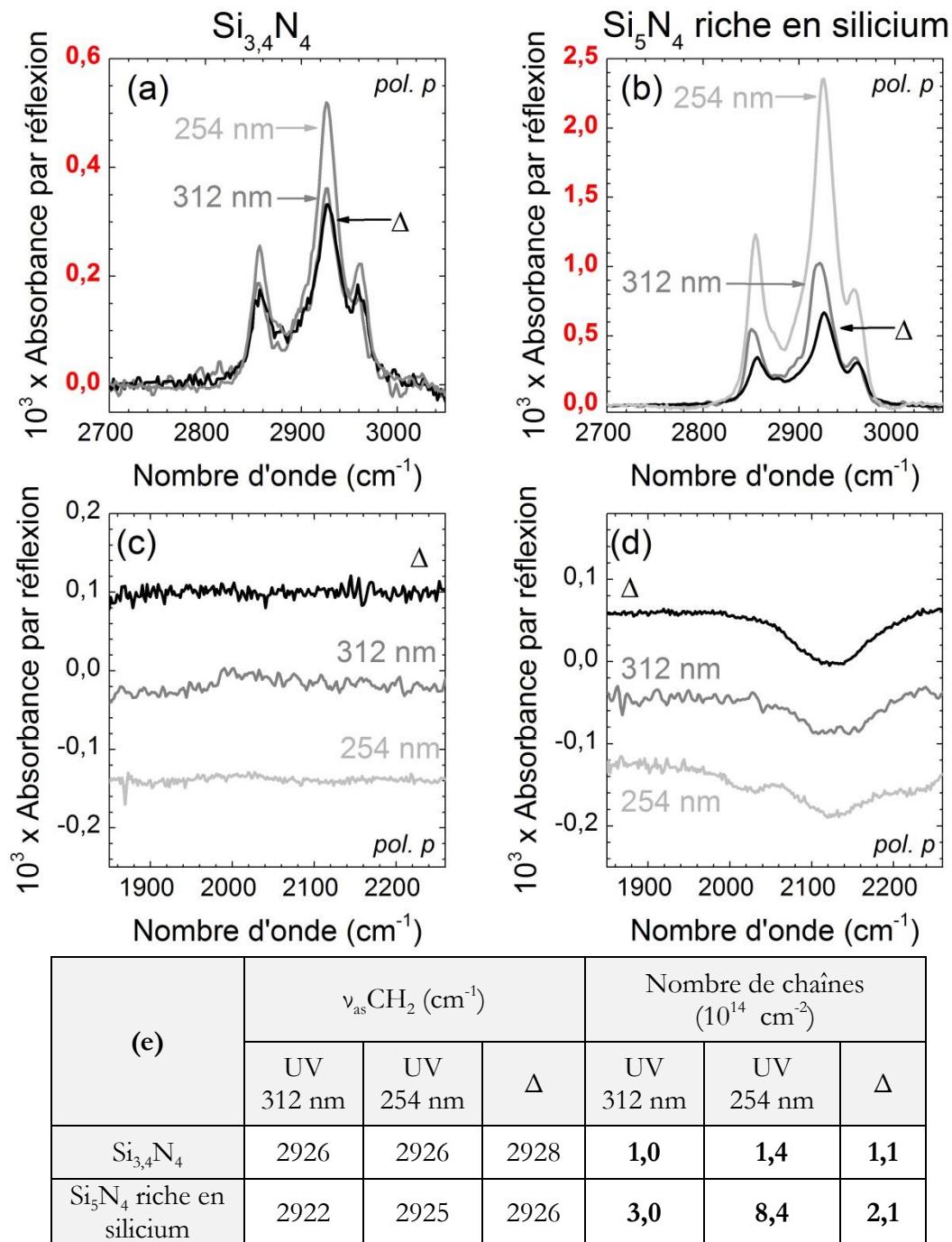


Figure 62 : Spectres infrarouges, en mode ATR, en polarisation p, de 2700 à 3100  $\text{cm}^{-1}$  (a)-(b), de 1850 à 2300  $\text{cm}^{-1}$  (c)-(d) de surfaces de nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (a)-(c) et de nitrure de silicium riche en silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  (b)-(d) greffées avec du 1-décène sous activation photochimique 254 nm (gris clair), 312 nm (gris) ou thermique 180°C (noir) pendant 24 h. Le spectre de référence est enregistré sur le même échantillon après décapage et avant greffage. Les valeurs correspondantes pour la position de la bande d'elongation antisymétrique et la densité de chaînes greffées sont données dans le tableau (e).

Pour les deux types de nitrure de silicium, l'activation photochimique haute énergie (254 nm) est celle qui conduit aux bandes d'élongation  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  les plus intenses et donc aux plus grands nombres de chaînes par unité de surface. Pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , l'activation à 254 nm conduit à une densité de chaînes de  $1,4 \cdot 10^{14}$  chaînes. $\text{cm}^{-2}$ , supérieure d'environ 50 % à celle obtenue par activation thermique ou à 312 nm. Pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , l'activation à 254 nm conduit à une valeur extrêmement élevée, dépassant  $8,4 \cdot 10^{14}$  chaînes. $\text{cm}^{-2}$  (typiquement 3 à 4 fois plus élevée que celles obtenues par activation thermique ou à 312 nm). Cette valeur très élevée sera discutée plus en détail dans la partie 4 de ce chapitre. Ce résultat suit une tendance en accord avec les mesures d'angle de contact : les angles sont plus élevés pour l'activation à 254 nm.

Sur les spectres du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, une bande négative à  $2122 \text{ cm}^{-1}$  est présente, alors qu'elle est absente de ceux du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (figure 61-c et d). Cette bande est associée aux vibrations des liaisons Si-H et montre une disparition de ces liaisons au profit d'autres liaisons lors du greffage.

Les bandes d'élongation  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , et donc le nombre de chaînes par unité de surface sont nettement plus importants sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium que sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , pour des conditions de réaction identiques : de 2 à 5 fois plus intense. Cette tendance est également en accord avec les mesures d'angle de contact. Pour la même activation, la bande d'élongation asymétrique des  $\text{CH}_2$  est légèrement plus décalée vers les bas nombres d'onde sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  que sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . La couche greffée sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium semble donc un peu plus structurée que celle sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . De ce point de vue, il est important de noter que la fonctionnalisation à basse énergie (312 nm) sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium est celle pour laquelle la position de  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  est la plus basse, c'est donc celle qui conduit aux couches les plus structurées. La valeur de la densité de chaînes par unité de surface obtenue dans ces conditions correspond d'ailleurs à celle d'une couche relativement dense.

### 3.2.3 Caractérisation de la surface fonctionnalisée avec le 1-décène par des mesures de spectroscopie de photoélectrons X

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence des différences de nombres de chaînes par unité de surface et d'organisation selon la méthode d'activation et la stoechiométrie du nitrure de silicium. Des mesures de spectroscopie de photoélectrons X sont effectuées sur ces mêmes surfaces fonctionnalisées afin d'obtenir des informations complémentaires, notamment sur l'oxydation de la surface et sur la nature de la liaison chimique entre la surface et la couche organique.

#### Pic C1s de la surface fonctionnalisée du nitrure de silicium Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub>

La zone C1s d'une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> modifiée photochimiquement (à 254 nm et 312 nm) par le 1-décène, ainsi que la reconstruction des pics sont présentées en figure 63 (a - d). Une monocouche décyle greffée par hydrosilylation sur du Si(111) (312 nm, 3 h) est utilisée comme surface de référence (reconstruction en figure 63-e). Dans ce cas, le greffage est bien contrôlé et les différentes contributions du pic C1s sont connues.

Pour les trois surfaces fonctionnalisées, la contribution principale située à 285,0 eV est attribuée aux atomes de carbone liés à 1 ou 2 autres atomes de carbone (liaisons C-C ou C-H de la chaîne décyle). Cette contribution est moins intense dans le cas du Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> fonctionnalisée à 312 nm, ce qui reflète les résultats observés précédemment par spectroscopie infrarouge.

Deux contributions à très haute énergie sont présentes sur la surface fonctionnalisée du Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub>. Elles sont attribuées aux atomes de carbone liés à un ou des atomes de fluor (293,8 eV et 296,7 eV) [202, 203] et sont probablement liées à une contamination de surface. Deux contributions à légèrement moins haute énergie (287,7 eV et 289,2 eV) sont présentes sur les trois surfaces fonctionnalisées. Elles sont dues à des contaminations organiques (O=C [94, 204] et O-C=O) présentes sur la surface.

Pour les trois surfaces, une contribution vers 286 eV est présente sur le pic C1s. Cette contribution est plus intense sur la surface du Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> que sur celle du Si(111). Elle est attribuée à aux atomes de carbone liés à un ou des atomes d'azote ou d'oxygène [94, 204]. Les deux contributions C-O et C-N étant proches en énergies, elles sont difficilement décorrélables et sont présentées ici par une seule et même contribution. Pour la surface de Si(111), cette contribution est liée à des contaminations organiques. Pour le nitrure de silicium, cette contribution est en partie liée à des contaminations organiques, mais elle semble également indiquer qu'au moins une partie des chaînes greffées est liée de façon covalente à la surface *via* ces liaisons N-C ou O-C.

Enfin, la superposition des trois spectres (figure 63-b) semble indiquer qu'une contribution d'intensité plus faible à basse énergie (à 284,1 eV, à -0,9 eV de la contribution principale) est présente sur la surface de Si(111) greffée alors qu'elle est absente sur les surfaces du Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> greffées. La reconstruction des pics confirme cette observation. Elle est attribuée aux atomes de carbone liés à un atome de silicium. Dans le cas du Si(111) cette contribution est due aux liaisons covalentes Si-C formées lors de l'hydrosilylation [139]. L'absence de cette contribution à basse énergie suggère que le greffage sur nitrure de silicium non enrichi ne s'effectue pas *via* des liaisons Si-C.

Le greffage de chaînes organiques par voie photochimique (254 nm ou 312 nm) sur la surface du nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  semble donc s'effectuer *via* un greffage covalent sur des atomes d'azote et d'oxygène de surface.

Ce résultat peut être consécutif au fait qu'après décapage, la surface présente majoritairement en surface des liaisons Si-F, dans une moindre mesure des liaisons Si-OH et  $\text{NH}_x$  et très peu (ou pas) de liaisons Si-H. La liaison Si-F est la liaison simple la plus forte de la chimie organique, ce qui la rend difficile à rompre. Si les liaisons Si-F étaient rompues lors du greffage, cette rupture conduirait à la formation de liaisons Si-C. Or, les liaisons Si-C ne sont pas formées pendant la réaction de greffage. Il est donc plus probable que la réaction se fasse sur les atomes d'azote ou d'oxygène disponibles ou que les liaisons Si-N soient rompues, conduisant à la formation de liaisons N-C ou O-C.

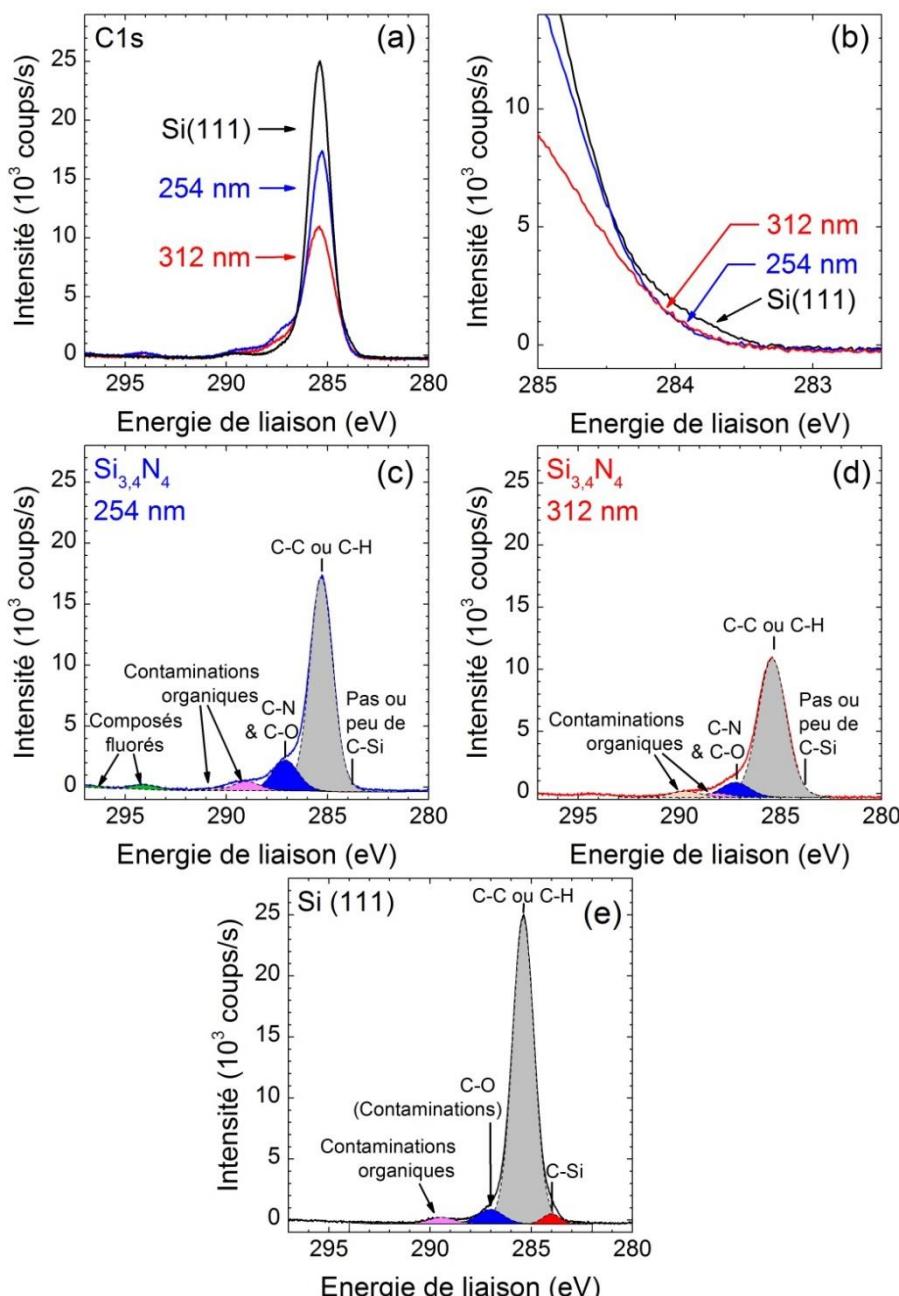


Figure 63 : Spectres XPS dans la zone C1s de surfaces de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et de  $\text{Si}(111)$  fonctionnalisées avec le 1-décène sous irradiation 312 nm & 254 nm, 24 h pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et 312 nm, 3 h pour le  $\text{Si}(111)$  (a) & (b), et leurs reconstructions pour la surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  254 nm (c), 312 nm (d) et de  $\text{Si}(111)$  (e).

### Pic C1s de la surface fonctionnalisée du nitre de silicium riche en silicium $\text{Si}_5\text{N}_4$

Comme précédemment, la zone C1s d'une surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, modifiée photochimiquement (254 nm et 312 nm) par le 1-décène, ainsi que la reconstruction des pics sont présentées en figure 64. La même monocouche décyle greffée par hydrosilylation sur du Si(111) est utilisée comme surface de référence.

Des contaminations organiques sont présentes en surface (contributions à haute énergie à 288,0 eV et 289,4 eV), mais semblent moins importantes sur la surface greffée à 312 nm.

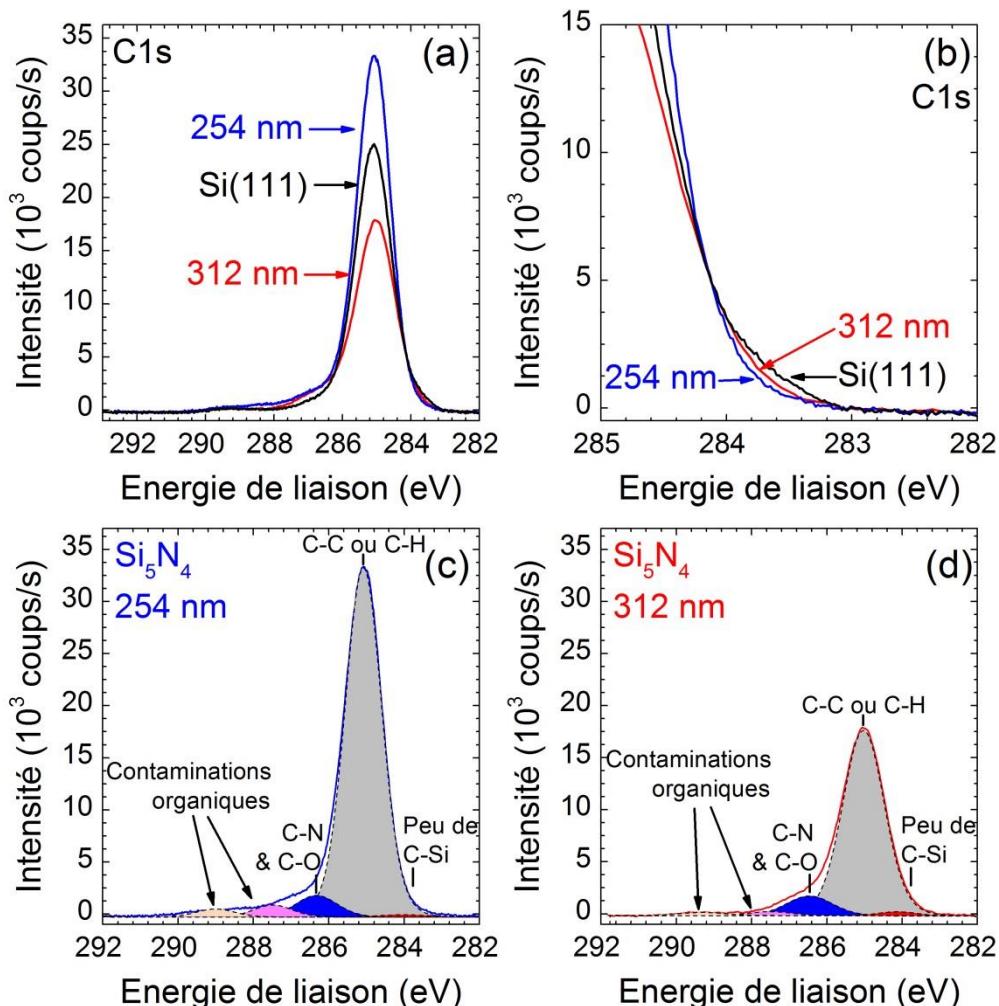


Figure 64 : Spectres XPS dans la zone C1s d'une surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  et de Si(111) fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation 312 nm & 254 nm, 24 h pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  et 312 nm, 3 h pour le Si(111) (a) & (b), et leurs reconstructions pour la surface de  $\text{Si}_3,4\text{N}_4$  254 nm (c), 312 nm (d).

Deux contributions attribuées aux atomes de carbone liés à un ou des atomes d'azote (285,9 eV) ou d'oxygène (286,7 eV) sont également présentes et suggèrent une fois encore qu'au moins une partie des chaînes greffées sont liées de façon covalente à la surface *via* ces liaisons N-C ou O-C.

La superposition des deux spectres avec le spectre de Si(111) de référence semble mettre en évidence que la contribution à basse énergie (attribuée aux atomes de carbone liés à un atome de silicium) est présente sur la surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  fonctionnalisée à 312 nm alors qu'elle est absente sur celle à 254 nm. Cette observation est confirmée par la reconstruction des pics. Une contribution à

basse énergie associée aux liaisons Si-C est présente après la fonctionnalisation à 312 nm et est extrêmement peu intense à 254 nm. Ce résultat semble indiquer que le greffage à 254 nm sur  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium ne s'effectue pas *via* des liaisons Si-C.

Les spectres C1s suggèrent donc que le greffage de chaînes organiques par voie photochimique sur la surface du nitrure de silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  s'effectue *via* les atomes d'azote et d'oxygène pour les deux longueurs d'onde, mais également *via* les atomes de silicium pour la fonctionnalisation à 312 nm.

Enfin, la somme des contributions associées aux liaisons entre la surface et la couche organique, typiquement C-O, C-N et C-Si, normalisée par rapport à l'aire du pic du silicium (pour les rendre comparables) varie peu en fonction de la longueur d'onde d'activation : 0,08 pour 312 nm et 0,06 pour 254 nm. Bien que la quantité totale de carbone soit plus élevée à 254 nm, la quantité « de points d'accroche », de liaisons entre la surface et la couche organique est la même dans les deux cas. Cela suggère qu'une partie des molécules présentes après le greffage à 254 nm n'est pas liée par une liaison covalente à la surface. Cette possibilité sera discutée dans la dernière partie de ce chapitre.

### Pic F1s des surfaces fonctionnalisées

La zone F1s de spectres XPS de surfaces de nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et  $\text{Si}_5\text{N}_4$  modifiées photochimiquement à 254 nm et 312 nm par le 1-décène est présentée en figure 65.

Pour les deux types de surface, après une fonctionnalisation à 312 nm, le pic du fluor change peu, alors qu'à 254 nm, le pic est moins intense. Cette perte d'intensité n'est pas due à une atténuation en raison de la présence de la couche organique. En effet, le pic du fluor est moins intense alors que le pic du silicium change peu lors du greffage : pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ ,  $\text{Aire F}_{254 \text{ nm}}/\text{Aire F}_{\text{décapage}} = 0,66$ , alors que  $\text{Aire Si}_{254 \text{ nm}}/\text{Aire Si}_{\text{décapage}} = 1,15$ . La perte d'intensité du pic F1s est donc causée par une réelle diminution de la quantité de fluor.

Puisqu'il est peu probable que les liaisons Si-F soient rompues (compte tenu de la force de la liaison), ce résultat suggère que davantage de liaisons arrières Si-N sont rompues lors de la fonctionnalisation à 254 nm, et moins à 312 nm.

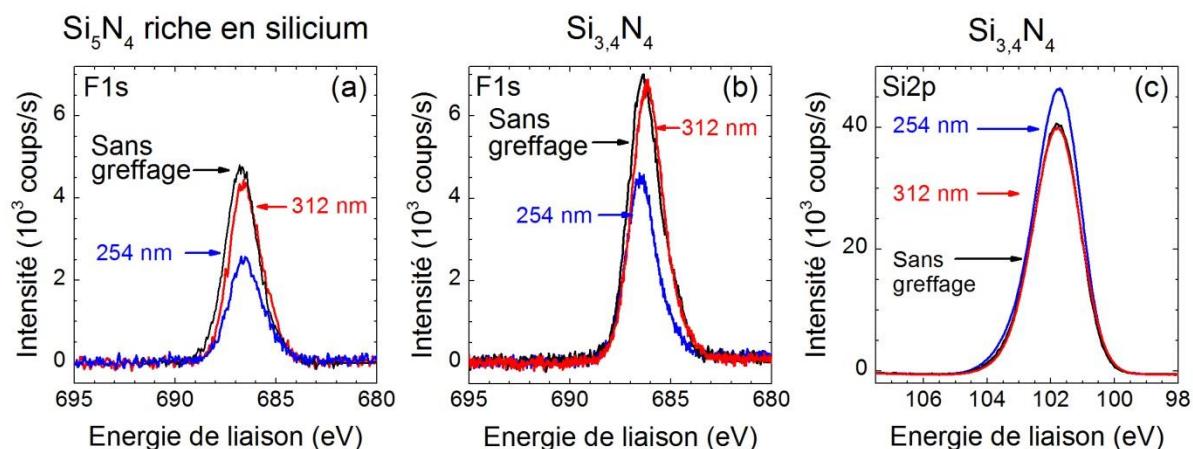


Figure 65 : Spectres XPS dans la zone F1s d'une surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium (a) et de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  non enrichi (b) et dans la zone Si2p d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (c) décapée dans une solution de HF (noir) et fonctionnalisée 24 h avec le 1-décène sous irradiation UV 254 nm (bleu) ou 312 nm (rouge). L'énergie du pic est corrigée en fixant la contribution principale du carbone C1s à 285,0 eV.

### Pic Si2p des surfaces fonctionnalisées

La zone Si2p de spectres XPS d'une surface de nitrure de silicium enrichi et non enrichi en silicium, décapée dans une solution d'acide fluorhydrique et modifiée photochimiquement (254 nm et 312 nm) par le 1-décène est présentée en figure 66.

Pour le nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , par rapport à la surface fraîchement décapée, un léger épaulement à haute énergie (103 eV) est visible pour les deux longueurs d'onde. Cet épaulement associé aux atomes de silicium liés à des atomes d'oxygène montre que la surface est légèrement oxydée. Cette oxydation peut soit avoir lieu lors de la réaction de greffage, soit être due au fait que la couche n'est pas suffisamment dense pour totalement protéger la surface. Néanmoins cette oxydation reste légèrement plus faible que celle de l'oxyde natif. La surface greffée n'est que partiellement protégée de l'oxydation.

Pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, l'épaulement est clairement marqué pour la fonctionnalisation à 254 nm, mais n'est pas visible pour la fonctionnalisation à 312 nm. Cet épaulement semble indiquer que la surface est plus oxydée lors d'une fonctionnalisation à 254 nm qu'à 312 nm. A 312 nm, la surface s'oxyde peu pendant la réaction et est suffisamment protégée par la couche organique pour ne pas s'oxyder par la suite. La densité de molécules présentes en surface étant bien supérieure après activation à 254 nm, il semble peu probable que la surface après greffage à 254 nm soit moins bien protégée qu'après un greffage à 312 nm. Il est donc vraisemblable que l'oxydation à 254 nm ait lieu pendant la réaction.

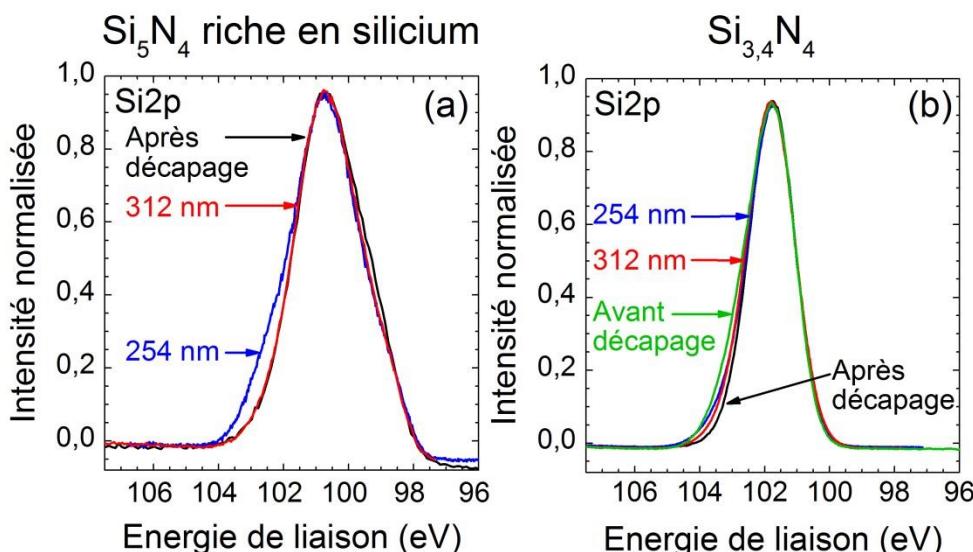


Figure 66 : Spectres XPS normalisés dans la zone Si2p d'une surface  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium (a) et de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  non enrichi (b) non traitée (vert), décapée dans une solution de HF (noir) et fonctionnalisée 24 h avec le 1-décène sous irradiation UV 254 nm (bleu) ou 312 nm (rouge).

Les mesures XPS ont donc permis de mettre en évidence que pour les deux types de surface et les activations aux deux longueurs d'onde, des liaisons O-C et N-C sont présentes en surface. Ce résultat suggère que les chaînes sont greffées *via* des liaisons O-C et N-C. Dans le cas du nitrure de silicium riche en silicium, lorsque la fonctionnalisation est effectuée à 312 nm, une faible contribution associée aux liaisons Si-C est également présente sur le pic C1s, ce qui semble

indiquer que la fonctionnalisation se fait *via* trois types de liaisons différentes (Si-C, O-C et N-C). Enfin, une légère ré-oxydation est observée sur toutes les surfaces. Celle-ci a probablement lieu lors de l'irradiation UV. Il semble néanmoins que l'oxydation soit limitée dans le cas de la fonctionnalisation du nitrure de silicium riche en silicium fonctionnalisé à 312 nm. Elle est plus importante lors d'une irradiation à 254 nm, résultat que l'on peut rapprocher de la brisure de liaisons Si-N observée à 254 nm seulement.

### 3.2.4 Modification de la surface du nitrure de silicium $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ par le bromodécane

Compte tenu de la présence de groupes  $\text{NH}_x$  en surface après le décapage, il est intéressant d'essayer de fonctionnaliser la surface directement avec une réaction faisant intervenir ces fonctions amines de surface.

Karymov et al. [23], puis Cattarua et al. [184] ont proposé de fonctionnaliser la surface du nitrure de silicium par N-alkylation. La liaison covalente entre azote et carbone se forme à partir d'un bromoalcan par la réaction suivante :

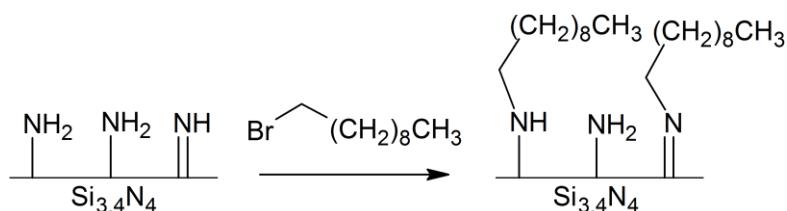


Figure 67 : Greffage du 1-bromodécane sur les amines de la surface du nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  par substitution nucléophile  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

Le détail du protocole expérimental se trouve en annexe A. Comme pour la réaction avec le 1-décène, la surface est décapée dans l'acide fluorhydrique et la réaction a lieu sous argon à 110°C pendant 24 h. La couche organique obtenue est comparée à celle obtenue avec le 1-décène (254 nm, 24 h).

La surface modifiée par le 1-bromodécane est caractérisée par spectroscopie IR-ATR (figure 68). Les bandes associées aux élongations  $\nu\text{CH}$  sont présentes mais nettement moins intenses qu'avec le greffage photochimique du 1-décène. Le greffage fonctionne, mais la couche greffée est peu dense :  $0,9 \cdot 10^{14}$  chaînes. $\text{cm}^{-2}$ .

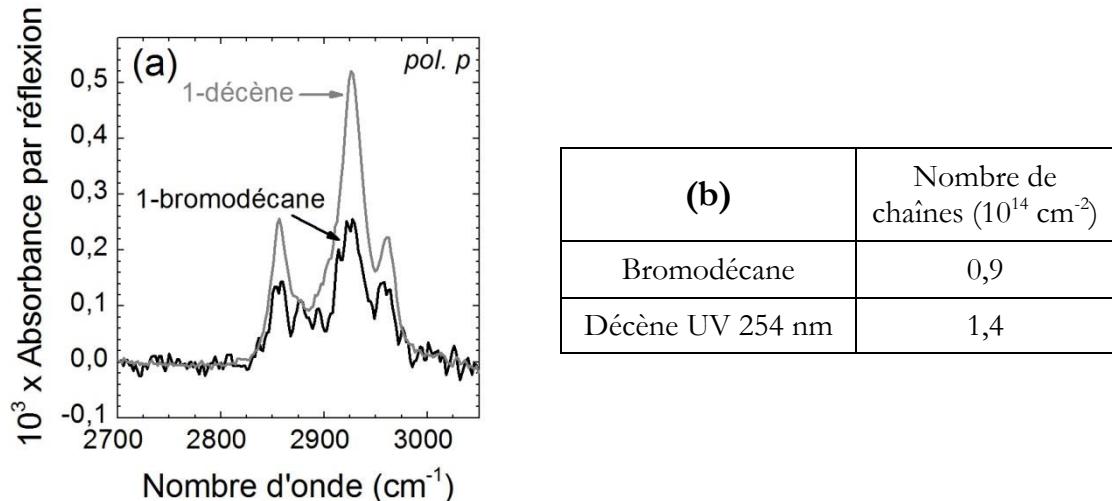


Figure 68 : (a) Spectres infrarouges, en mode ATR, en polarisation  $p$ , d'une surface de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  greffée avec du 1-décène sous activation photochimique 254 nm (gris) ou avec du 1-bromodécane ( $110^\circ\text{C}$ ) pendant 24 h. La surface de référence est celle après décapage (b). Les valeurs correspondantes pour le rapport  $2 \text{ N}_\perp/\text{N}_{//}$  et la densité de chaînes greffées.

La surface modifiée par le 1-bromodécane est également caractérisée par spectroscopie de photoélectrons X. La zone C1s du spectre XPS ainsi que les reconstructions du pic sont présentées en figure 69. Des contaminations organiques sont présentes sur la surface greffée.

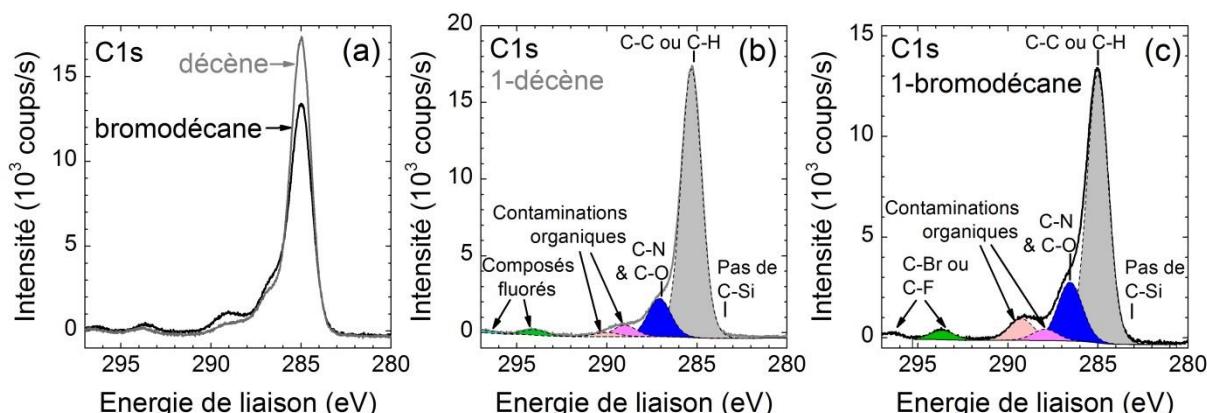


Figure 69 : Spectres XPS dans la zone C1s d'une surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV (254 nm, 24 h) ou avec le 1-bromodécane ( $110^\circ\text{C}$ , 24 h) (a) et leurs reconstructions pour le greffage du 1-décène (b) et du 1-bromodécane (c).

Cette méthode de greffage conduit donc à des couches moins denses que celles obtenues par voie photochimique avec un 1-alcène. Contrairement à la réaction avec le 1-décène qui s'effectue à la fois sur les atomes d'oxygène et d'azote de surface, dans le cas de la n-alkylation, seules les amines réagissent. Le taux de chaînes greffées est donc limité par la densité des fonctions amines de surface. La quantité de chaînes greffées est du même ordre de grandeur que le nombre de  $\text{NH}_x$  disponible après le décapage, il paraît donc difficile de greffer des couches plus denses que celles déjà obtenues.

### 3.3 Discussion sur la fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium par le 1-décène

Alors que les mesures XPS semblent indiquer que le nombre de liaisons entre la surface et les chaînes greffées est le même dans les deux cas, l'activation photochimique à 254 nm permet d'obtenir un plus grand nombre de chaînes par unité de surface que l'activation à 312 nm, et ce, quelle que soit la stoechiométrie du nitrure de silicium. Pourquoi une telle différence est-elle obtenue ? Pour un cristal de longues chaînes alkanes, l'aire projetée des chaînes est de 18,5 Å<sup>2</sup> [205], ce qui correspond à une densité surfacique maximale de chaînes greffées de 5,4.10<sup>14</sup> chaînes.cm<sup>-2</sup> pour une monocouche parfaitement organisée et dense. Or, pour le Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, une densité de 8,4.10<sup>14</sup> chaînes.cm<sup>-2</sup> est observée après une fonctionnalisation à 254 nm, cette valeur semble donc très élevée. Comment expliquer cette densité aussi élevée ?

Pour une activation donnée, la couche organique semble plus dense lorsque le nitrure de silicium est riche en silicium. Comment peut-on interpréter ce résultat ?

#### 3.3.1 Influence de la longueur d'onde de l'activation sur la couche organique greffée

##### Comparaison avec une surface de silicium (111) de référence

Nous examinons d'abord comment les résultats précédents se transposent au silicium. Une réaction avec le 1-décène sous activation photochimique 254 nm est effectuée sur une surface de silicium Si(111), mieux connue et maîtrisée que celle du nitrure de silicium. Le spectre infrarouge correspondant est présenté en figure 70.

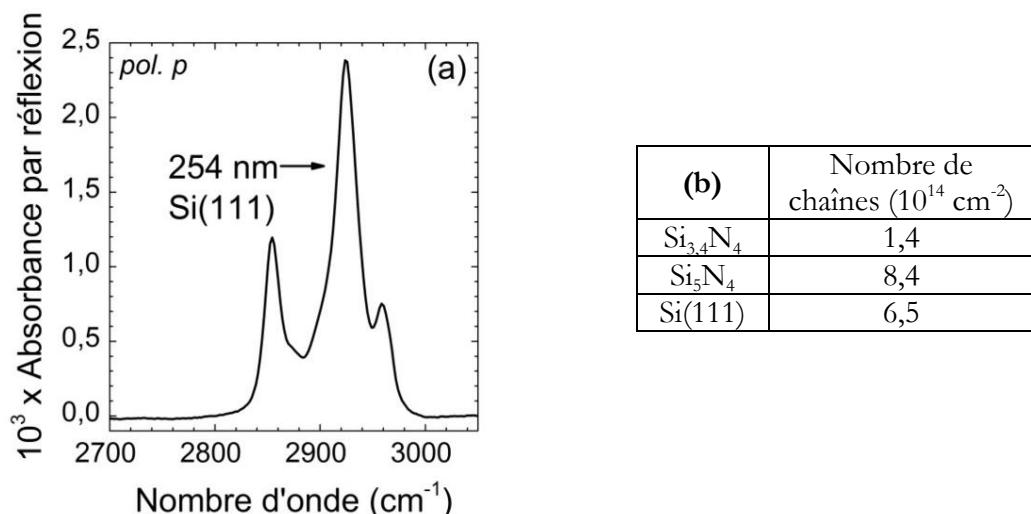


Figure 70 : Spectre infrarouge, en mode ATR, en polarisation p, de 2700 à 3100 cm<sup>-1</sup> d'une surface de Si(111) greffée avec le 1-décène sous activation photochimique 254 nm (a). Le spectre de référence est celui de la même surface après décapage et avant greffage. La densité de chaînes greffées correspondante ainsi que celles obtenues dans les mêmes conditions de fonctionnalisation pour une surface de Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> et de Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> sont présentées dans le tableau (b).

Lors d'une fonctionnalisation du 1-décène à 254 nm sur Si(111), la couche organique obtenue est peu structurée ( $\nu_{as}\text{CH}_2 = 2925 \text{ cm}^{-1}$ ) et le nombre de chaînes par unité de surface est très élevé :  $6,5 \text{ chaînes.cm}^{-2}$ . Les mêmes observations avaient été faites sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium.

Pour le silicium Si(111), un calcul cristallographique permet de connaître le nombre maximum de sites hydrogénés en surface. Sur la surface du Si (111), il est de  $7,8 \cdot 10^{14} \text{ Si-H.cm}^{-2}$  [137]. Pour des raisons d'encombrement stérique, au maximum la moitié des sites peuvent être greffés, ce qui correspond à une densité maximale pour des couches compactes de  $3,9 \cdot 10^{14} \text{ chaînes.cm}^{-2}$  [206]. Le nombre de molécules obtenues après la fonctionnalisation à 254 nm est donc trop élevé pour être uniquement dû à la présence d'une monocouche de chaînes décyles.

La faible organisation et les densités surfaciques très élevées observées lors de la fonctionnalisation à 254 nm se sont donc pas spécifiques au nitrure de silicium riche en silicium, mais se retrouvent également sur le silicium cristallin.

#### Fonctionnalisation du $\text{Si}_5\text{N}_4$ riche en silicium avec des chaînes alkyles plus longues

Avant de tenter de déterminer les causes de ce résultat, nous avons voulu vérifier si le phénomène est également observé pour des chaînes plus longues. La surface du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium a été fonctionnalisée par voie photochimique à 254 nm par des chaînes alkyles plus longues (couches hexadécyles). Le spectre infrarouge de la couche organique greffée est présenté en figure 71.

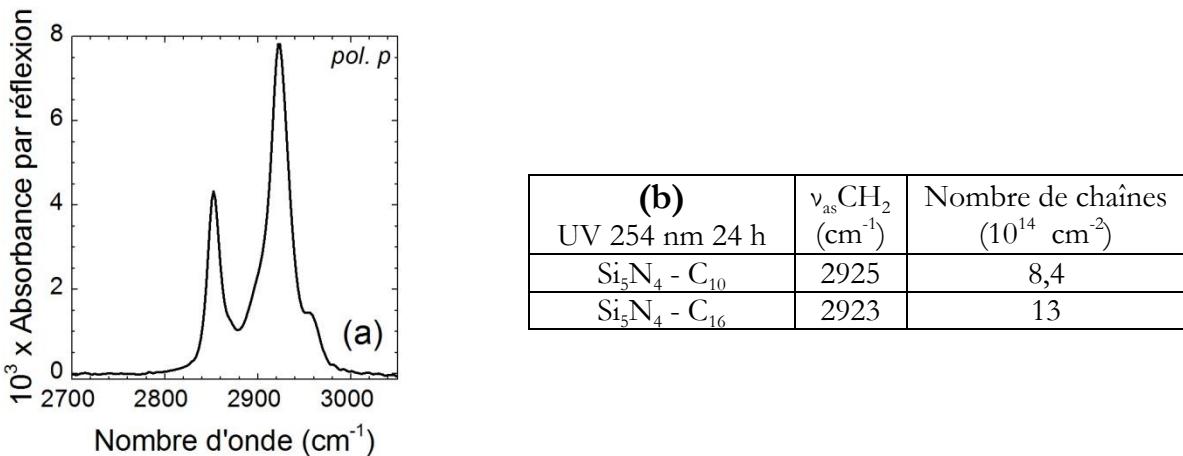


Figure 71 : (a) Spectre infrarouge, en mode ATR, en polarisation p, d'une surface de silicium riche en silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  modifiée photochimiquement à 254 nm, 24 h par le 1-hexadécène. Le spectre de référence est celui de la même surface après le premier décapage. Les valeurs correspondantes pour la position de la bande d'élongation antisymétrique  $\text{CH}_2$  et la densité de chaînes greffées de cette surface et d'une même surface fonctionnalisée dans les mêmes conditions avec du 1-décène sont présentées dans le tableau (b).

La fréquence du pic  $\nu_{as}\text{CH}_2$  reste assez haute et proche de celle du liquide, suggérant une organisation limitée des chaînes greffées. Néanmoins, elle est plus faible dans le cas du 1-hexadécène que dans le cas du 1-décène, ce qui semble indiquer que l'augmentation de la longueur des chaînes permet de former une couche légèrement plus ordonnée sur la surface.

La densité surfacique de la couche hexadécyle greffée vaut  $13.10^{14}$  chaînes.cm $^{-2}$  et est plus élevée que celle obtenue pour le 1-décène.

La densité de surface très grande observée lors du greffage d'un 1-alcène à 254 nm sur le Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> riche en silicium ne se limite donc pas au 1-décène, mais est observée pour différentes longueurs de chaînes et semble même être dépendante de la longueur de cette chaîne.

### Spectres UV-Visible du 1-décène

Bien que le greffage de 1-alcène sur silicium cristallin ait été très largement étudié, certains aspects des mécanismes de greffage demeurent incertains. Notamment, des mécanismes reposant sur une activation de la réaction de greffage due à une excitation dans la masse (excitation électronique) [207] ou à la surface (photocleavage des liaisons Si-H) [75] ont été proposés. De tels mécanismes pourraient également être invoqués dans le cas du nitrite de silicium.

La fonctionnalisation se faisant sous irradiation UV, il est également possible qu'une photogénération permette la formation d'espèces réactives en solution. C'est pourquoi le spectre UV-visible du 1-décène est mesuré et présenté en figure 72. Le 1-décène absorbe très peu à 312 nm, alors qu'il devient très absorbant à 254 nm. Il est donc possible que lorsque le 1-décène est irradié par des UV à 254 nm, la double liaison C=C soit activée et soit moteur d'un processus de greffage covalent. Au contraire, à 312 nm, l'activation directe des liaisons C=C semble peu probable et la surface a certainement un rôle plus important dans le mécanisme de greffage.

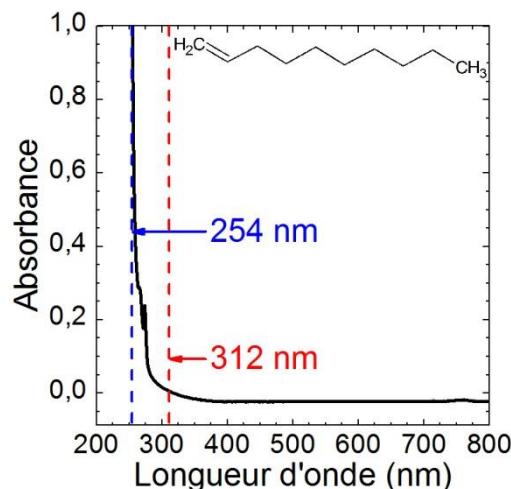


Figure 72 : Spectre UV-Visible du 1-décène.

### Spectre de résonnance magnétique nucléaire (RMN) du 1-décène

Afin d'évaluer si une modification éventuelle de la solution de 1-décène sous irradiation UV a lieu lors du greffage à 254 nm, des mesures de spectroscopie RMN de la solution de 1-décène sans aucun traitement et après 24 h d'irradiation UV à 254 nm ont été réalisées et présentées en figure 73. Dans la limite de la sensibilité des mesures RMN, les deux spectres sont identiques : aucune trace de fragmentation, de polymérisation ou de formation de dimère n'est visible dans la solution.

L'absence de modification de la solution lors de l'irradiation UV 254 nm indique que les différences de taux de greffage observés pour les différentes longueurs d'onde ne sont pas uniquement liées à la solution utilisée, mais qu'il y a une influence de la surface. Ceci est cohérent avec la différence observée à 254 nm entre le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium. En effet, si la réaction intermoléculaire des molécules de 1-décène entre elles avait lieu à 254 nm, et que cette réaction soit responsable de l'excès de molécules observé après greffage photochimique à 254 nm, cet excès serait observé quelle que soit la surface.

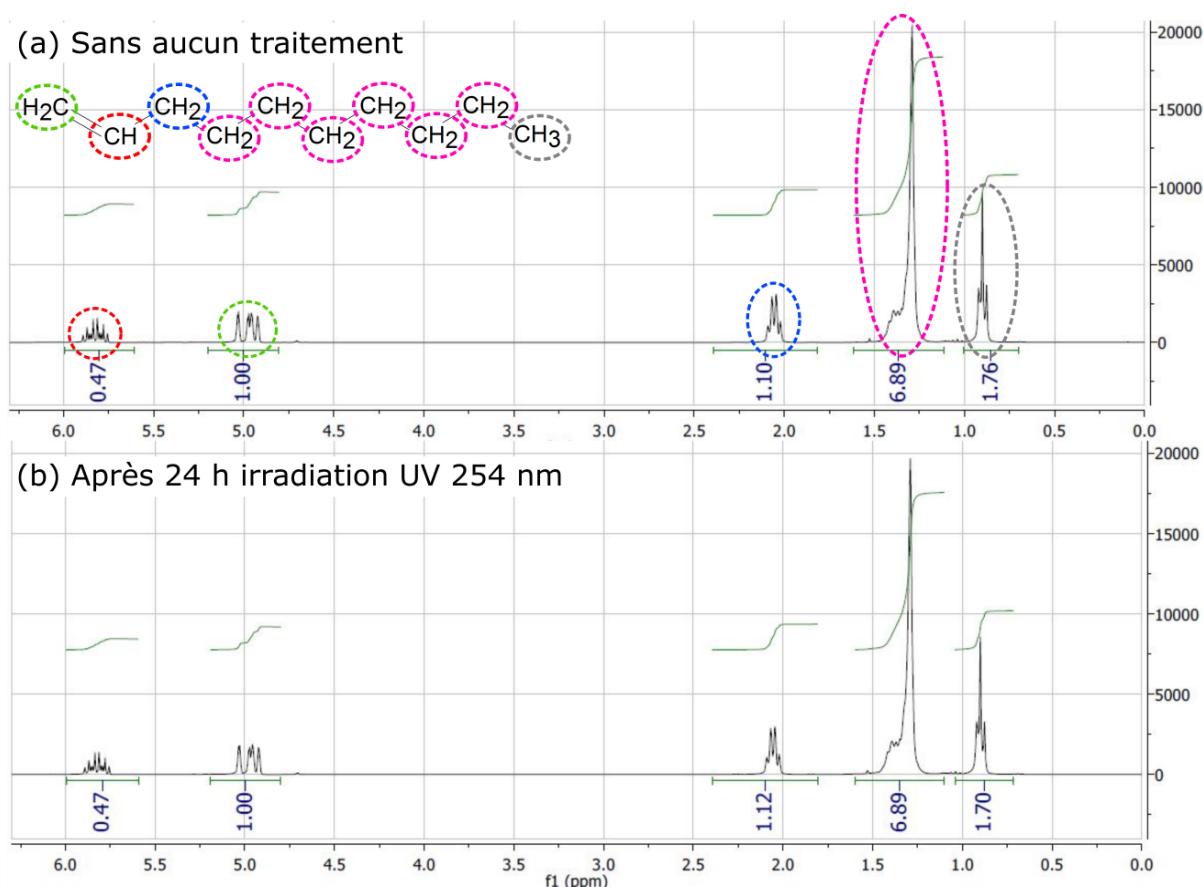


Figure 73 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la solution de 1-décène sans aucun traitement (a) et après 24 h d'irradiation UV à 254 nm (b).

### Mesures des indices optiques de la couche de nitride de silicium par ellipsométrie

Puisque les différences observées ne semblent pas provenir de la solution de 1-décène elle-même, des mesures d'ellipsométrie sont effectuées sur les couches de nitride de silicium\* afin d'évaluer si les couches absorbent différemment à 254 nm et 312 nm (figure 74).

La couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  n'est pas absorbante dans le visible. Elle absorbe très légèrement à 312 nm et absorbe quatre fois plus à 254 nm. La couche de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  est absorbante dans le visible et à 312 nm, elle est plus absorbante à 254 nm qu'à 312 nm.

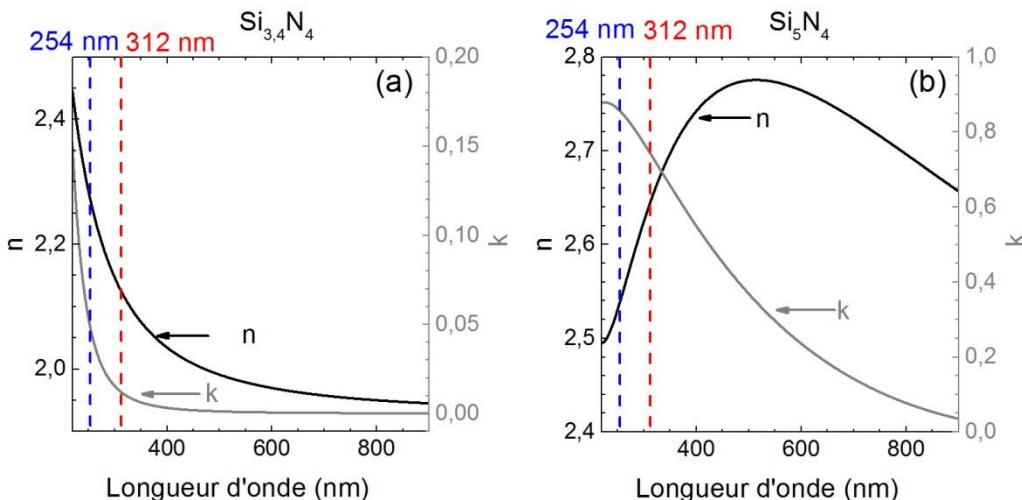


Figure 74 : Indices optiques  $n$  et  $k$  d'une couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (a) et de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  (b) déduits des mesures d'ellipsométrie.

L'absorption accrue des couches à 254 nm par rapport à 312 nm est un élément cohérent avec l'observation d'un excès de molécules en surface. L'absorption optique et la création d'excitations électroniques au sein de la couche de nitride pourrait donc jouer un rôle dans le déclenchement de réactions « parasites ». On peut toutefois observer que contrairement à la présence de cet excès de molécules à 254 nm et de son absence à 312 nm, la modulation de l'absorption de la couche  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium n'est que partielle et, somme toute, d'une amplitude relativement restreinte.

\* Pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  un modèle de Cauchy a été utilisé. Pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , la couche est absorbante, le modèle de Cauchy ne convient donc plus et a été remplacé par un modèle de Cody-Lorentz. Ce dernier pourrait être davantage optimisé, mais il est suffisant pour conclure sur la variation d'absorbance de la couche dans le domaine qui nous intéresse.

### Caractérisation par des mesures de microscopie à force atomique (AFM) des surfaces fonctionnalisées

Une très grande quantité de chaînes organiques est présente en surface après une fonctionnalisation à 254 nm à la fois sur la surface du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium et sur celle du Si(111), cette quantité est beaucoup plus faible sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . Cette différence peut être due soit à la présence de molécules physisorbées en surface, non greffées de façon covalente, soit à l'existence d'un greffage « multicouches » par couplage de molécules de la solution à des molécules déjà greffées en surface. Pour tenter de discriminer ces deux possibilités, des procédures de rinçage poussé ont été mises en œuvre pour tenter de désorber de la surface d'éventuelles molécules physisorbées. En revanche, de tels rinçages devraient être inopérants pour ôter des molécules greffées à la surface.

Comme déjà indiqué, pour retirer l'excédent de molécules qui n'ont pas réagi, la surface est rincée dans le tétrahydrofurane (THF) puis dans le dichlorométhane sous ultrasons quatre fois de suite. De nombreux rinçages supplémentaires ont été testés et se sont avérés capables de retirer des quantités variables de molécules physisorbées. L'ensemble de ces rinçages n'est pas décrit ici. Nous nous contentons de mentionner des rinçages particuliers « mécanochimiques », réalisés en essuyant la surface greffée avec un écouvillon à embout coton imbibé de solvant. Sur les caractérisations macroscopiques de la surface, un tel traitement s'est avéré efficace pour ôter de la surface une partie notable des molécules en excès. Concrètement, le rinçage mécanochimique a été réalisé avec un écouvillon imbibé de THF sur certains échantillons. Des images AFM de ces surfaces sont présentées en figure 75.

Sur les surfaces greffées n'ayant pas subi de rinçage avec l'écouvillon (figure 75-a), l'image AFM est similaire à celle obtenue après décapage au HF (chapitre 2, figure 44).

Sur les surfaces de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  et de Si(111) fonctionnalisées à 254 nm et rincées avec l'écouvillon, des « rayures » sont visibles sur les images (figure 75-b & c), alors que ce n'est pas le cas pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (figure 75-d). Les rayures sont donc présentes sur les surfaces pour lesquelles une densité très élevée de chaînes a été observée après le greffage.

De plus, sur ces mêmes surfaces, non greffées et rincées avec l'écouvillon, aucune rayure n'est visible (figure 75-e). Ces rayures ne proviennent donc pas du substrat mais de la couche organique greffée.

Ces rayures sont donc dues à la présence de molécules organiques supplémentaires non greffées de façon covalente sur la surface fonctionnalisée, ce qui permet de justifier, au moins en partie, l'excès de molécules greffées observé lors de la fonctionnalisation du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  ou du Si(111).

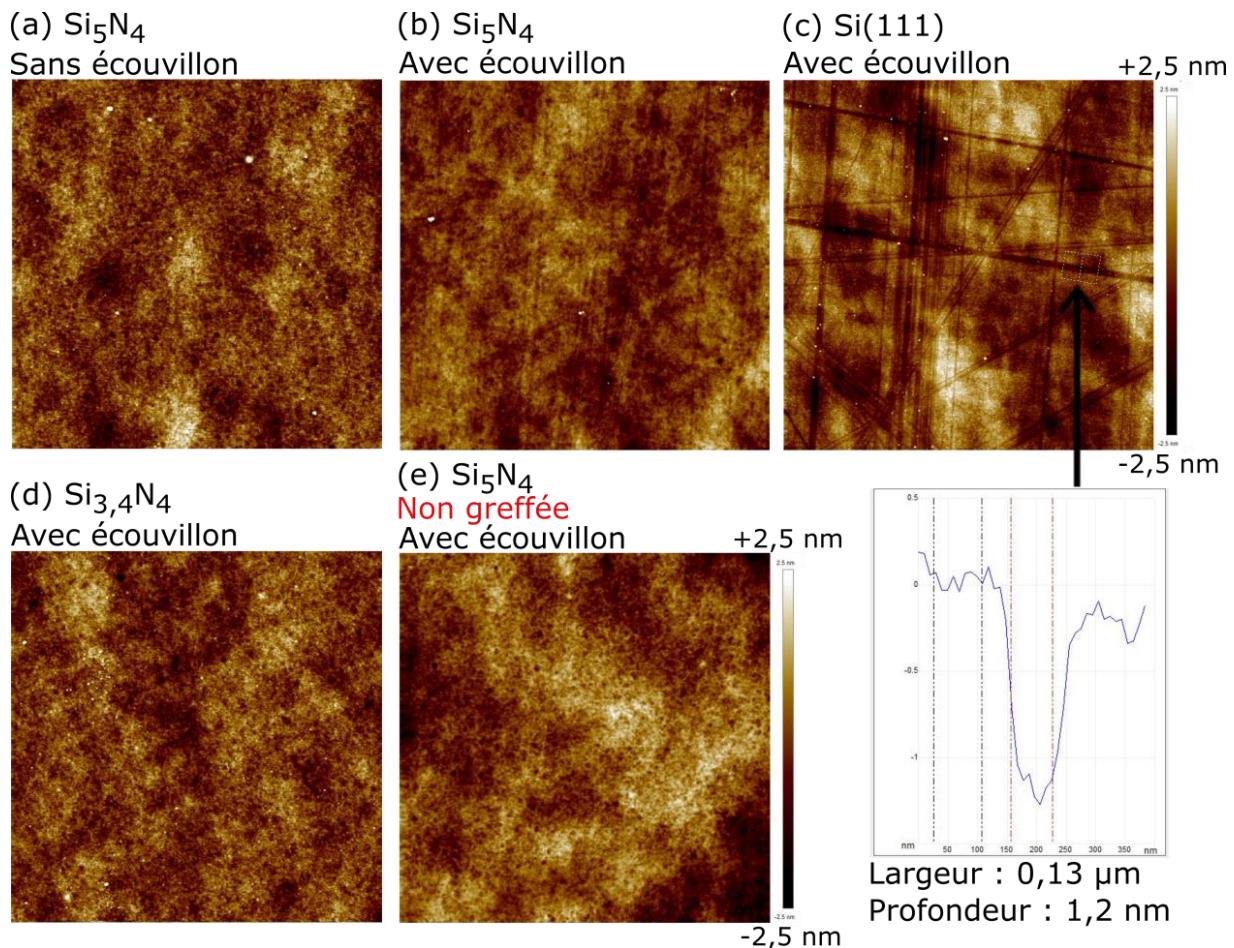


Figure 75 : Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'une surface de nitrure de silicium de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  enrichi (a) & (b),  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  non enrichi (d), et de  $\text{Si}(111)$  (c) fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV 254 nm, 24 h et non rincée (a) ou rincée (b), (c) & (d) avec l'écouvillon imbibé de THF. L'image AFM (e) est une surface de nitrure de silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  non fonctionnalisée et rincée avec l'écouvillon imbibé de THF.

#### Caractérisation par spectroscopie de masse d'ions secondaires (ToF-SIMS)

Afin d'identifier la nature chimique des molécules organiques non greffées de façon covalente mise en évidence par les images AFM, des mesures ToF-SIMS sont effectuées sur les surfaces greffées présentant une densité surfacique très élevée ( $\text{Si}_5\text{N}_4$ , 254 nm, 24 h, échantillons de la colonne de droite de la figure 76). Des fragments longs, supérieurs à une chaîne de 10 carbones ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}^+$  et  $\text{C}_{30}\text{H}_{57}^+$ ) sont présents sur ces surfaces (figure 76-B et C). Ces fragments suggèrent la formation de dimères et de trimères lors de la fonctionnalisation.

Afin de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'une simple contamination, une surface de référence est caractérisée de la même façon par ToF-SIMS. Il s'agit d'une surface de  $\text{Si}(111)$ , pour laquelle la formation de couche organique est connue, contrôlée et ne conduit pas à la formation de dimère ou trimère (1-décène, UV 312 nm, 3 h). Sur cette surface (spectres représentés dans la colonne de gauche de la figure 76), des fragments courts ( $\text{C}_6\text{H}_9^+$ ) sont observés, mais les fragments longs ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}^+$  et  $\text{C}_{30}\text{H}_{57}^+$ ) ne sont pas présents.

La présence de ces fragments longs sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  permet donc de mettre en évidence la formation de dimères et de trimères lors de la fonctionnalisation UV 254 nm. Ces espèces formées semblent rester physisorbées à la surface. Elles se forment vraisemblablement en solution au voisinage de la surface, mais, pour l'essentiel, ne se couplent pas aux molécules déjà greffées. Ces molécules longues formées permettent d'expliquer, au moins partiellement, la densité surfacique très élevée obtenue.

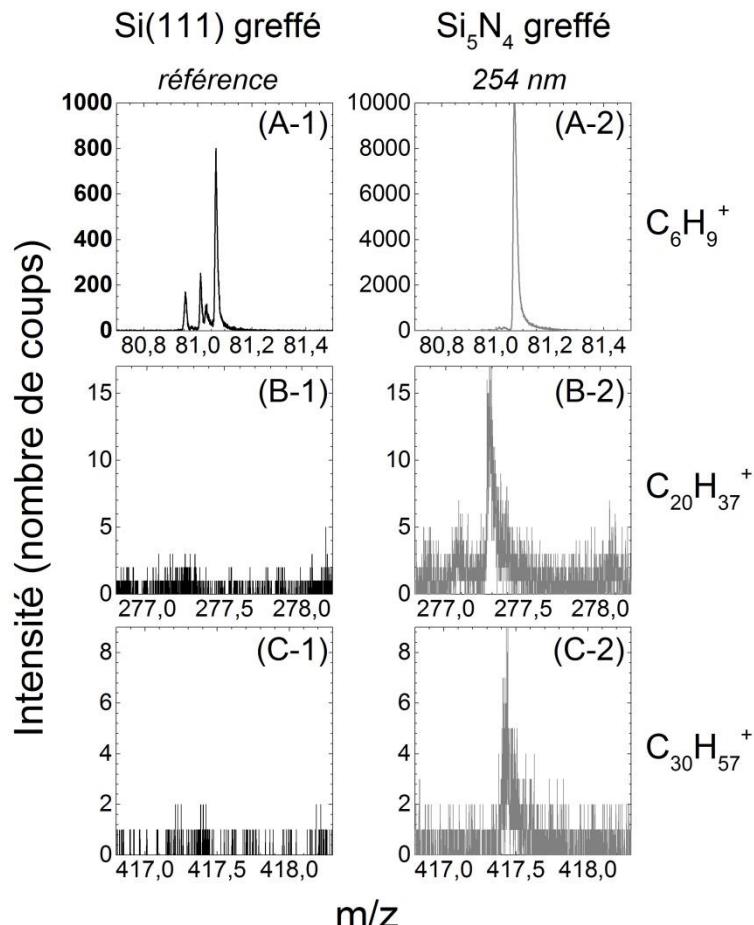


Figure 76 : Spectres de masse en mode positif (ToF-SIMS) associés aux fragments ioniques  $\text{C}_6\text{H}_9^+$  (A),  $\text{C}_{20}\text{H}_{37}^+$  (B),  $\text{C}_{30}\text{H}_{57}^+$  (C), pour une surface de  $\text{Si}(111)$  (1) et de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  (2) fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV 312 nm, 3 h pour le  $\text{Si}(111)$  et 254 nm, 24 h pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ . Ces mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons, les mêmes fragments ont été observés.

Il semble donc que la fonctionnalisation à 254 nm active une réaction entre les molécules de 1-alcène, mais cette réaction n'a lieu qu'en présence d'une surface capable d'absorber ce rayonnement UV.

L'activation à 254 nm permet d'apporter une grande quantité d'énergie au système lors de la fonctionnalisation, ce qui oxyde la surface pendant la réaction et conduit à des couches organiques à première vue très denses, mais peu structurées. De plus, nous venons de voir que ces densités surfaciques très élevées sont à nuancer. Une partie des chaînes prises en considération dans l'estimation de cette densité est due à la présence de molécules non greffées de façon covalente. Il apparaît également que des dimères et des trimères sont formés pendant la réaction, ce qui surestime la densité surfacique de chaînes greffées.

Dans la littérature, des taux de greffage assez élevés (de 6 à  $12.10^{14}$  chaînes.cm<sup>-2</sup>) ont été rapportés lors de la fonctionnalisation du Si(111) par voie photochimique à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm [208]. En considérant les résultats précédents, ces taux sont éventuellement à modérer.

Afin d'éviter la formation de ces dimères, il est possible d'avoir recours à une activation à 312 nm sur le Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> riche en silicium. En effet, les mesures XPS semblent indiquer que le nombre de liaisons entre la surface et la couche organique est tout aussi élevé qu'avec l'activation à 254 nm. De plus, les mesures de spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence que cette fonctionnalisation conduisait à une couche dense et plus structurée. Enfin, cette dernière surface est moins oxydée pendant la réaction, qu'avec l'activation à 254 nm. L'origine de cette qualité accrue de couches greffées à 312 nm sur Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> reste à préciser. On peut toutefois remarquer que l'utilisation d'une activation à 312 nm permet d'éviter les réactions parasites, notamment l'oxydation rapide de la surface et sans doute les réactions de couplage en solution, ce qui permet d'obtenir des couches relativement denses et mieux structurées.

### 3.3.2 Influence de la stœchiométrie du nitrure de silicium sur la fonctionnalisation

Le taux de chaînes greffées en surface dépend également de la nature du matériau : la quantité de chaînes par unité de surface est plus importante sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium que sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . Le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium semble présenter des similitudes avec le silicium cristallin. En effet, lors du décapage à l'acide fluorhydrique, des liaisons Si-H sont formées sur les deux surfaces. De plus, des taux de greffage semblables sont obtenus sur les deux surfaces. Cette ressemblance est-elle due à la présence de liaisons Si-H en surface après le décapage à l'acide fluorhydrique ou à la nature du matériau lui-même ?

#### Greffage du 1-décène sur le $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ après un plasma $\text{H}_2$

Sur le nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , les liaisons Si-H ne sont pas présentes en surface après un décapage à l'acide fluorhydrique. Afin d'étudier si la présence de telles liaisons modifie le taux de greffage, un échantillon de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  est soumis à un plasma d'hydrogène avant greffage.

La surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  est décapée à l'acide fluorhydrique (sur les deux faces), puis traitée avec un plasma d'hydrogène. Il faut souligner que si les deux faces de l'échantillon explorées en spectroscopie IR (mode ATR) sont décapées lors du traitement HF, pour des raisons pratiques, seule l'une des deux faces est exposée au traitement plasma. L'échantillon est ensuite immergé dans le 1-décène, sous irradiation UV à 312 nm, 24 h (détails en annexe A). Deux temps de plasma différents ont été étudiés : 10 s, durée qui permet d'obtenir une quantité de liaisons Si-H similaire à celle observée sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium décapée au HF, et 60 s, durée permettant d'obtenir maximum de liaisons Si-H en surface, tout en limitant l'endommagement de la couche de nitrure de silicium. La fonctionnalisation est effectuée à 312 nm.

#### Caractérisation par des mesures d'angle de contact

Après greffage, les mesures d'angle de contact sont effectuées sur chacune des faces de l'échantillon (figure 77). Une différence importante est observée : sans traitement plasma  $\text{H}_2$ , l'angle de contact est de  $45^\circ$ , avec traitement plasma, il est d'environ  $77^\circ$ . Cette augmentation suggère un taux de greffage plus important dû au traitement plasma et indépendant du temps de plasma.

L'angle de contact semble particulièrement faible pour la face non traitée, puisqu'il est habituellement de  $58^\circ$  sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  directement fonctionnalisé (312 nm, 24 h) après le décapage HF. Cette différence peut être due à une oxydation ou une pollution de cette face lors du traitement plasma de l'autre face.

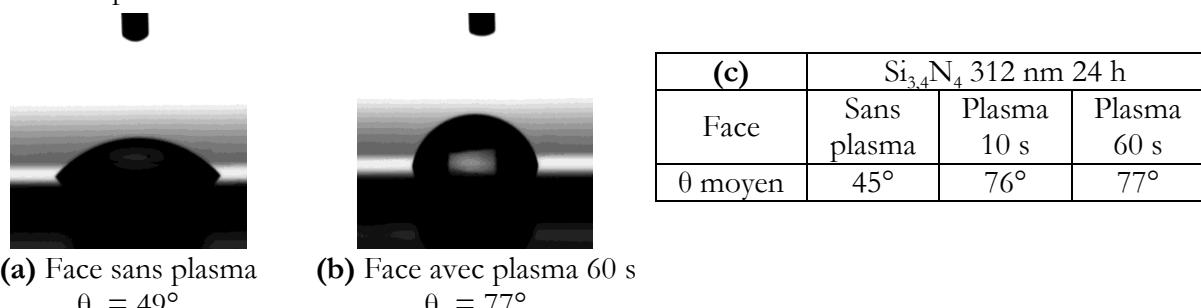


Figure 77 : Angles de contact d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , sans (a) et avec traitement plasma (b), fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV 312 nm, 24 h. Tableau avec la moyenne des angles de contact pour ces mêmes surfaces.

### Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X

Les spectres XPS de la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  avec et sans traitement plasma et d'une surface de Si(111) après greffage (312 nm) sont présentés en figure 78.

La contribution à basse énergie, associée aux liaisons Si-C, est présente sur la surface fonctionnalisée à 312 nm du Si(111) et du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  ayant subi un traitement plasma, alors qu'elle n'est pas présente sur la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans traitement plasma.

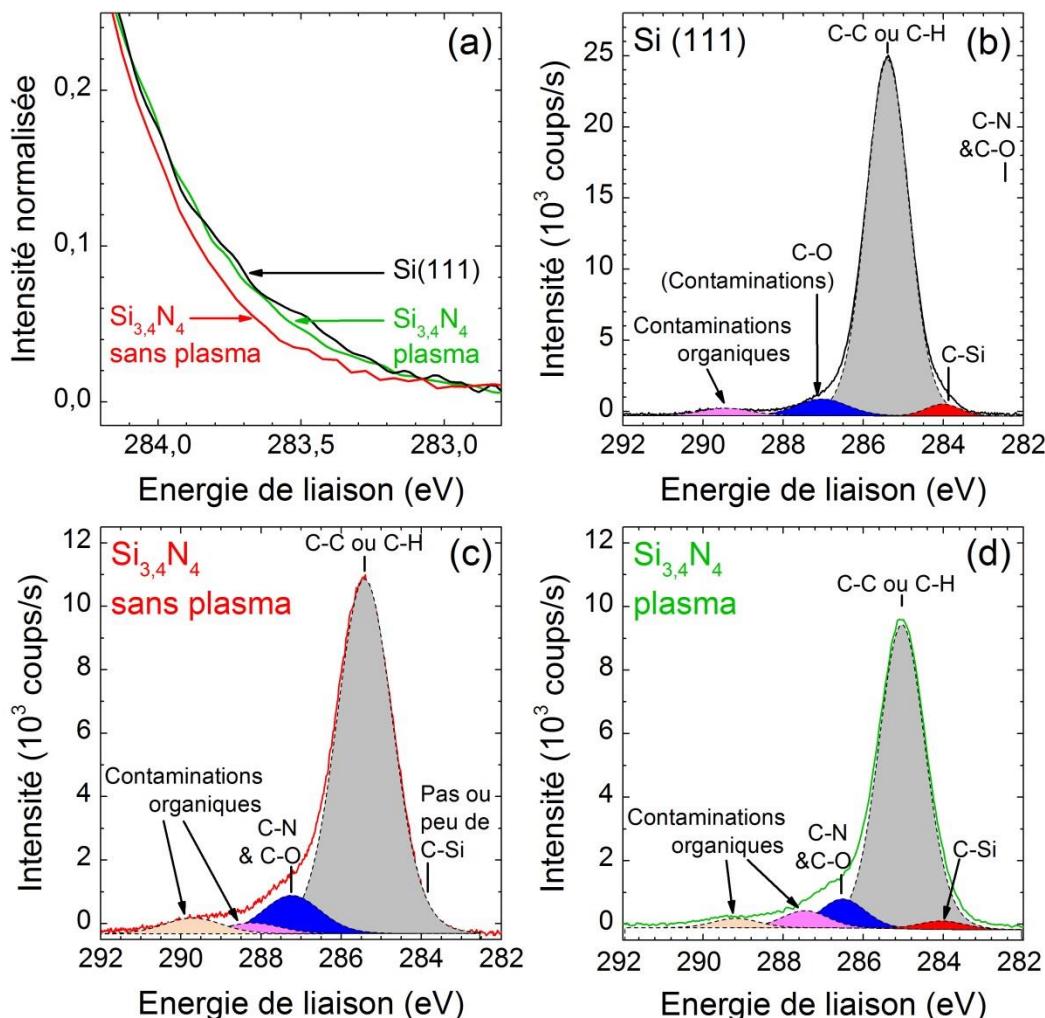


Figure 78 : Spectres XPS dans la zone C1s (a) et leurs reconstructions d'une surface de Si(111) (b) et de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sans (c) et avec plasma  $\text{H}_2$  10 s (d) fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV 312 nm 3 h pour le Si(111) et 24 h pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ .

Ce résultat semble indiquer que l'ajout d'un traitement plasma d'hydrogène permet la formation de liaisons covalentes Si-C entre la couche organique et la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ . La fonctionnalisation avec le 1-décène se fait à la fois *via* les liaisons N-C et/ou O-C, mais également *via* les liaisons Si-C.

### Caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR

Sur le spectre infrarouge (figure 79) de la surface fonctionnalisée après plasma  $\text{H}_2$ , les bandes associées aux modes d'elongation des  $\nu\text{CH}$  sont présentes vers  $2900 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, une bande négative à  $2170 \text{ cm}^{-1}$  (liaisons Si-H) est présente. Ces bandes suggèrent la formation de la couche organique en surface.

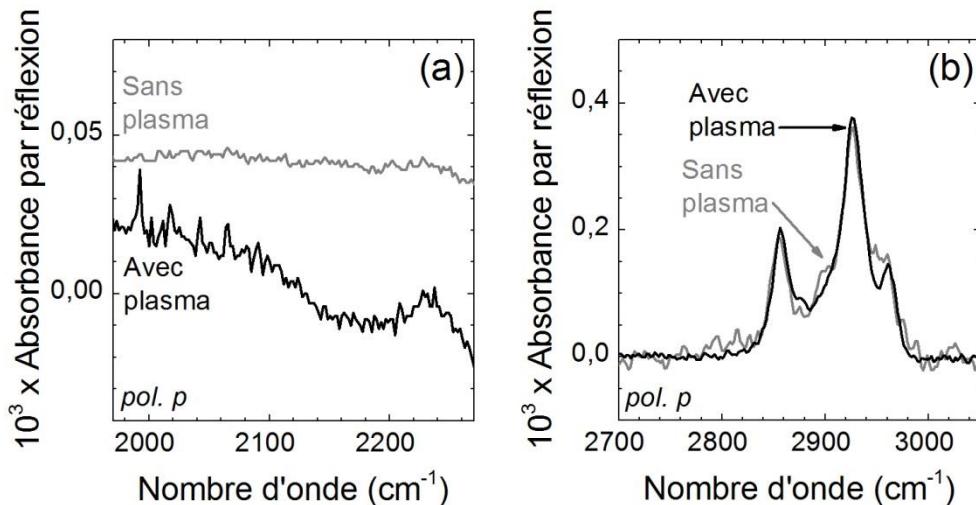


Figure 79 : Spectres IR-ATR, en polarisation  $p$ , région des Si-H (a) et région des  $-\text{CH}$  (b) d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  avec ou sans traitement plasma (10 s), fonctionnalisée avec le 1 décène sous irradiation UV 312 nm 24 h. Le spectre de référence est la même surface avant la fonctionnalisation.

L'intensité des vibrations d'elongation des  $\nu\text{CH}$  est la même avec ou sans traitement plasma. Toutefois, en spectroscopie infrarouge en mode ATR, les deux faces de l'échantillon sont sondées. Or les mesures d'angle de contact ont clairement mis en évidence une disparité entre les deux faces en termes d'hydrophobicité, suggérant une différence en termes de densité de greffage. Il est donc probable que dans le cas présent, la face traitée plasma présente une amélioration de son taux de greffage, alors que la face sans traitement plasma est moins dense que lors d'une fonctionnalisation à 312 nm d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  fraîchement décapée. Très grossièrement, on peut estimer que le plasma augmente d'un facteur environ 1,5 le nombre de chaînes en surface. Le même résultat est observé pour un temps de plasma plus long.

Il semble donc que la présence de liaisons Si-H en surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  permette d'améliorer le taux de greffage et conduise à la formation de liaisons covalentes Si-C entre une partie des chaînes organiques et la surface.

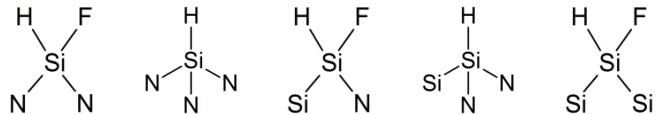
Selon les spectres infrarouges, les surfaces du  $\text{Si}_5\text{N}_4$  décapées au HF et du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  traitées avec un plasma d'hydrogène (10 s) présentent des quantités de liaisons Si-H en surface équivalentes. Dans les deux cas, les mesures XPS semblent indiquer que la fonctionnalisation avec le 1-décène à 312 nm se fait *via* des liaisons N-C et/ou O-C et Si-C. Cependant la quantité de liaisons Si-C formées est plus importante dans le cas du traitement plasma.

Alors que les deux surfaces semblent, à première vue, présenter une composition chimique de surface similaire (majoritairement présence de liaisons Si-F, de liaisons Si-H et en plus faible quantité de liaisons Si-OH et  $\text{NH}_x$ ), pourquoi le mode de greffage n'est-il pas identique ?

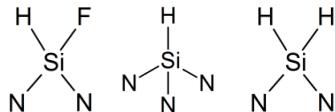
Il existe en fait des différences dans la nature des liaisons Si-H présentes en surface. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la position de la bande infrarouge des Si-H n'est pas exactement la même dans les deux cas : elle est centrée vers  $2210\text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  après plasma alors qu'elle est bimodale et avec des contributions vers  $2130\text{ cm}^{-1}$  et  $2135\text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  décapé au HF. Les espèces présentes en surface ne sont donc pas exactement les mêmes.

Tentons de faire un bilan des espèces de type Si-H présentes en surface dans l'un et l'autre cas. Les espèces contenant une liaison Si-H et un oxygène sont présentes en faible quantité et pour simplifier la discussion, elles ne sont pas prises en considération. Les espèces liées par une unique liaison à la surface sont considérées comme trop peu stables et ne sont pas non plus considérées dans cette discussion.

Pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  décapé à l'acide fluorhydrique, en raison du nombre de liaisons Si-F présentes en surface, il est peu probable que les atomes de silicium portent deux atomes d'hydrogène. De telles espèces ne sont donc pas prises en considération ici. Dans ce cas, d'après les résultats présentés au chapitre 2, les espèces contenant les liaisons Si-H sont majoritairement sous les formes suivantes :



Le plasma favorisant l'hydrogénéation de la surface, les espèces contenant deux atomes d'hydrogène sont plus probables. Par ailleurs, les fréquences de vibration suggèrent qu'il n'y a pas de groupements Si-H liés à un atome de silicium, un résultat attendu puisque le matériau est quasi-stœchiométrique. Par conséquent, sur la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , traitée par plasma, les espèces contenant les liaisons Si-H sont majoritairement sous les formes suivantes :



Sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , une partie importante des espèces présentant les liaisons Si-H contient donc aussi un atome de fluor ((N N F)SiH, (N Si F)SiH et (Si Si F)SiH). Il est possible que le greffage soit moins favorable sur de telles espèces. En effet, la présence de l'atome de fluor, très électronégatif, peut éventuellement modifier la réactivité des liaisons Si-H qui peuvent être moins disponibles pour une hydrosilylation. La présence d'espèces telles que (N N N)SiH et (N N Si)SiH permettrait de justifier la présence en faible quantité de liaisons Si-C lors de la fonctionnalisation.

Sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  traité avec le plasma, la présence en plus grande quantité d'espèces hydrogénées non fluorées ((N N N)SiH et (N N)SiH<sub>2</sub>) pourrait expliquer la formation des liaisons Si-C lors du greffage.

On peut donc penser que ce n'est pas uniquement la présence des liaisons Si-H qui explique la différence de comportement lors de la fonctionnalisation entre le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et le  $\text{Si}_5\text{N}_4$ , mais l'environnement des liaisons Si-H présentes en surface.

Au stade où nous sommes arrivés lors de ce travail, il est difficile d'affirmer que la différence entre les modes de greffage sur le Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> traité plasma et le Si<sub>5</sub>N<sub>4</sub> décapé au HF réside uniquement dans l'environnement atomique des groupes Si-H présents en surface. Dans la mesure où nos résultats suggèrent aussi que dans certaines conditions (à 254 nm), l'absorption UV par la couche de nitrure de silicium peut jouer un rôle, on peut aussi suggérer un tel effet pour une irradiation à 312 nm. Les mesures d'ellipsométrie ont permis de mettre en évidence une différence d'absorption entre les deux couches à 312 nm (figure 74) : la couche est considérablement plus absorbante lorsqu'elle est riche en silicium. Une couche absorbante peut donc avoir une influence appréciable pour favoriser l'activation de la réaction. La détermination de la cause principale de l'origine de la différence de comportement lors de la fonctionnalisation entre les deux matériaux reste donc une question ouverte au terme de notre travail.

### 3.4 Conclusions

La surface du nitrure de silicium a pu être modifiée par le greffage de molécules organiques. Les couches organiques obtenues ont été caractérisées à la fois par spectroscopie infrarouge en géométrie ATR et par spectroscopie de photoélectrons X.

Sur le nitrure de silicium Si<sub>3,4</sub>N<sub>4</sub> non enrichi, il est possible de greffer des chaînes alkyles en faisant réagir les amines de surface avec un halogénoalcane. Cependant, les couches organiques obtenues sont relativement peu denses, la réaction étant limitée par la faible quantité de groupements amines présents en surface à l'issue du décapage de l'oxynitrure de surface.

Le nitrure de silicium peut être fonctionnalisé avec un 1-alcène. Différentes méthodes d'activation ont été testées.

L'activation à 254 nm apporte beaucoup d'énergie lors du greffage, et les différents types de nitrure de silicium étudiés absorbent sensiblement à cette longueur d'onde. Avec cette activation, de nombreuses chaînes sont présentes en surface, toutefois, les densités de chaînes greffées obtenues sont à nuancer. En effet, ces chaînes semblent en partie ne pas être liées de façon covalente à la surface. Elles sont constituées de molécules longues formées par le couplage de deux ou trois molécules de précurseurs et semblent se physisorber fortement sur la surface. Ce phénomène augmente artificiellement (par rapport à l'objectif d'un greffage covalent) la densité de molécules présentes en surface après traitement. L'irradiation a tendance à favoriser des réactions parasites et notamment à oxyder la surface. Enfin, les molécules greffées sont liées à la surface *via* des liaisons O-C et/ou N-C.

Si le matériau est suffisamment absorbant ou que des liaisons Si-H sont présentes en surface, l'activation à 312 m peut être une alternative intéressante. Elle permet d'obtenir un greffage mieux structuré et contrôlé, évite l'oxydation de la surface et les liaisons formées entre la surface et la couche organique sont des liaisons O-C et/ou N-C mais également Si-C. Toutefois, au-delà de ce résultat positif et encourageant, l'origine physico-chimique de l'obtention de ces couches moléculaires de bonne qualité demeure à préciser, plusieurs hypothèses pouvant être invoquées.

En effet, des différences importantes ont été observées en fonction de la stoechiométrie de la couche de nitrure de silicium. Un enrichissement en silicium permet d'améliorer la réaction de greffage, quelle que soit la méthode d'activation. Cette amélioration peut être due à une modification des propriétés des couches qui absorbent davantage les UV.

Mais on peut également considérer que la présence de groupements Si-H en surface après décapage joue un rôle important dans le greffage sur les couches enrichies en silicium, même si le nombre important de liaisons Si-C détectées par XPS après greffage semble rester modeste. Néanmoins, à l'appui de cette seconde hypothèse, il a été montré qu'il est possible d'améliorer le taux de greffage sur la couche de nitride de silicium quasi-stœchiométrique en soumettant la couche décapée à un plasma d'hydrogène. Dans ce cas, le plasma d'hydrogène permet la formation de liaisons Si-H en surface, et on constate une augmentation du greffage sur les atomes de silicium et la formation de liaisons Si-C. La création de groupements Si-H non liés à un atome de fluor paraît dans ce cas être aussi un élément important. La valeur du taux de greffage atteint dans ces conditions reste toutefois à déterminer quantitativement.

Au final, des tests de vieillissement devront être effectués pour voir si les différentes voies de greffage explorées dans ce chapitre apportent une stabilité suffisante à la couche moléculaire greffée sur le nitride de silicium. Le cas échéant, ces essais permettront de choisir la stratégie de fonctionnalisation la plus efficace en fonction de cet objectif.



## Chapitre 4

# Revêtement fonctionnel sur le nitrure de silicium

---

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la faisabilité de la fonctionnalisation contrôlée de la surface du nitrure de silicium par des molécules organiques. Selon la stoechiométrie de la couche, le traitement précédent la fonctionnalisation et les conditions réactionnelles, différentes densités de greffage *via* différentes liaisons ont été obtenues. Afin de tester la qualité et la stabilité du revêtement, et pour envisager une modification de surface pour des applications industrielles, le vieillissement de la couche organique greffée est étudié dans une première partie de ce chapitre.

Les couches étudiées dans le chapitre 3 ont été obtenues par le greffage de chaînes alkyles modèles. Pour apporter une propriété supplémentaire à la surface du nitrure de silicium, notamment la modification de son énergie de surface, le greffage de molécules plus fonctionnelles est étudié dans une seconde partie de ce chapitre. Les molécules choisies pour apporter une fonction hydrophobe à la surface sont des molécules perfluorées [209].

## 4.1 Vieillissement des couches organiques greffées

Différents types de vieillissements peuvent être utilisés pour tester la stabilité de la couche dans le temps. Le premier test réalisé a été de laisser à l'air un échantillon afin de le caractériser par XPS d'évaluer son éventuelle dégradation. Le second est un test de vieillissement normalisé, en brouillard salin neutre, couramment utilisé dans l'industrie verrière.

### 4.1.1 Vieillissement à l'air du nitrure de silicium fonctionnalisé

Une surface greffée de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  riche en silicium est laissée à l'air à température ambiante pendant un an. Des mesures de spectroscopie XPS sont effectuées en différents points de cette surface, chacun des points faisant environ  $650 \mu\text{m}$  de diamètre (point 1, 2 et 3 de la figure 80).

Deux zones différentes ressortent de l'analyse XPS des zones Si2p, C1s et O1s. Les points 2 et 3 n'ont quasiment pas changé par rapport à une surface fraîchement fonctionnalisée, le point 1, au contraire, est très différent. De façon frappante, le point 1 présente un pic C1s bien moins intense que les points 2 et 3, ce qui suggère qu'en ce point, la concentration en molécules greffées sur la surface est sensiblement plus basse. Il semble donc que l'oxydation de la surface du nitrure de silicium soit corrélée à une faible quantité de chaînes organiques : le pic O1s est beaucoup plus intense en ce point 1 et le pic Si2p présente un épaulement à haute énergie, caractéristique de la présence de liaisons Si-O.

La présence de la couche organique greffée permet donc de protéger de l'oxydation la couche de nitrure de silicium. Toutefois, lorsque la couche organique est moins dense et les chaînes greffées moins nombreuses, cette protection est nettement diminuée.

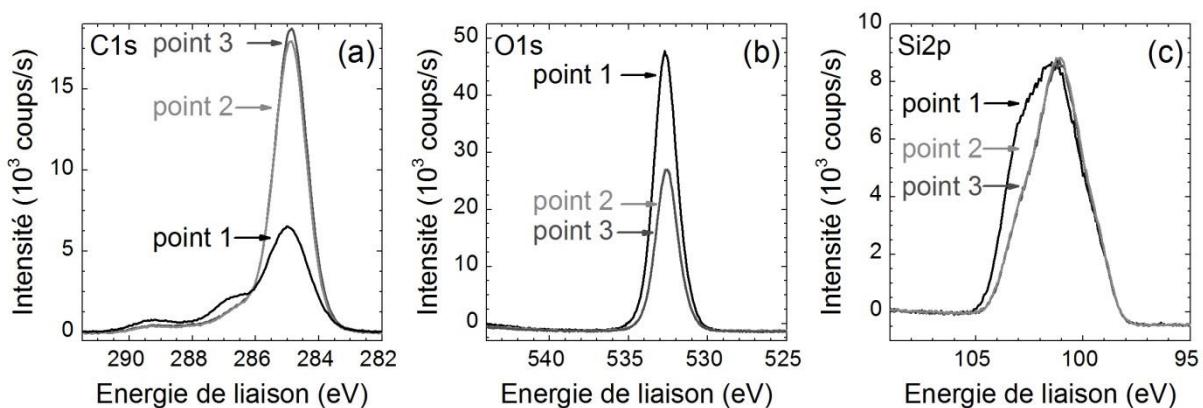


Figure 80 : Spectres XPS dans la zone C1s (a), O1s (b) et Si2p (c) en trois points différents (points 1, 2 et 3) d'une surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV (24 h, 254 nm) et laissée à l'air ambiant pendant un an.

### 4.1.2 Vieillissement normalisé de la couche de nitre de silicium fonctionnalisée

Pour cette étude, les couches de nitre de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_5\text{N}_4$  sont déposées sur du verre et elles sont fonctionnalisées par les procédures de greffages étudiées en détail dans le chapitre précédent (sur des couches de nitre de silicium déposées sur silicium) : fonctionnalisation dans le 1-décène sous UV (24 h 254 nm ou 312 nm).

Comme il a été vu dans le chapitre 1, la méthode classique de fonctionnalisation du verre par des molécules organiques repose sur une réaction de silanisation. Une surface de verre sur laquelle des chaînes décyles ont été greffées par cette méthode est utilisée comme surface de référence. La comparaison avec cette référence devrait permettre d'évaluer l'amélioration éventuelle apportée par le greffage sur le nitre de silicium. Une surface de verre fonctionnalisée par silanisation par le n-décyltriéthoxysilane sert donc de référence et est également mise à vieillir. Le détail du protocole expérimental de ce greffage se trouve en annexe A.

Afin de tester la stabilité de la couche organique greffée sur le nitre de silicium en milieu salin, un vieillissement normalisé, à concentration en NaCl, température, pH et taux d'humidité contrôlés, appelé test en brouillard salin neutre (BSN) est effectué (détails en annexe A). Les modifications de la surface sont suivies par des mesures d'angle de contact et sont présentées en figure 81).

De façon surprenante, l'échantillon de référence silane (figure 81-a) semble être le plus résistant au test de vieillissement, puisqu'il présente à la fois un angle de contact très élevé et qu'il semble stable tout au long du test (pendant 200 h). Ce résultat est surprenant puisque le greffage par silanisation a tendance à s'hydrolyser en milieu salin. Il est possible qu'une multicouche ait été formée, ce qui peut éventuellement retarder le vieillissement et la dégradation de la couche ; le test a peut-être été effectué sur un temps trop court pour voir cette diminution.

Sur la couche  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  fonctionnalisée (figure 81-b), l'angle de contact chute drastiquement dès le début du test (24 h) pour atteindre une valeur très faible ( $49^\circ$ ), proche de l'angle de contact d'une surface de nitre de silicium avec des contaminations organiques en surface.

Sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, fonctionnalisé à 254 nm, le résultat est peu reproductible (figure 81-c) : les deux échantillons testés présentent des comportements différents. Un des deux échantillons semble présenter un angle de contact élevé et stable dans le temps (bleu), alors que pour le second, l'angle de contact diminue lentement et progressivement, mais ne semble pas se stabiliser, y compris pour des temps longs de vieillissement (1200 h, figure 81-d).

Sur le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, fonctionnalisé à 312 nm, le comportement est similaire à celui de la fonctionnalisation à 254 nm : l'angle de contact diminue lentement et progressivement, sans toutefois se stabiliser (figure 81-e & f).

Cependant, ces tests ont été réalisés sur un nombre très limité d'échantillons. Des temps de vieillissement plus longs ainsi qu'un plus grand nombre d'échantillons seraient nécessaires pour valider ces résultats.

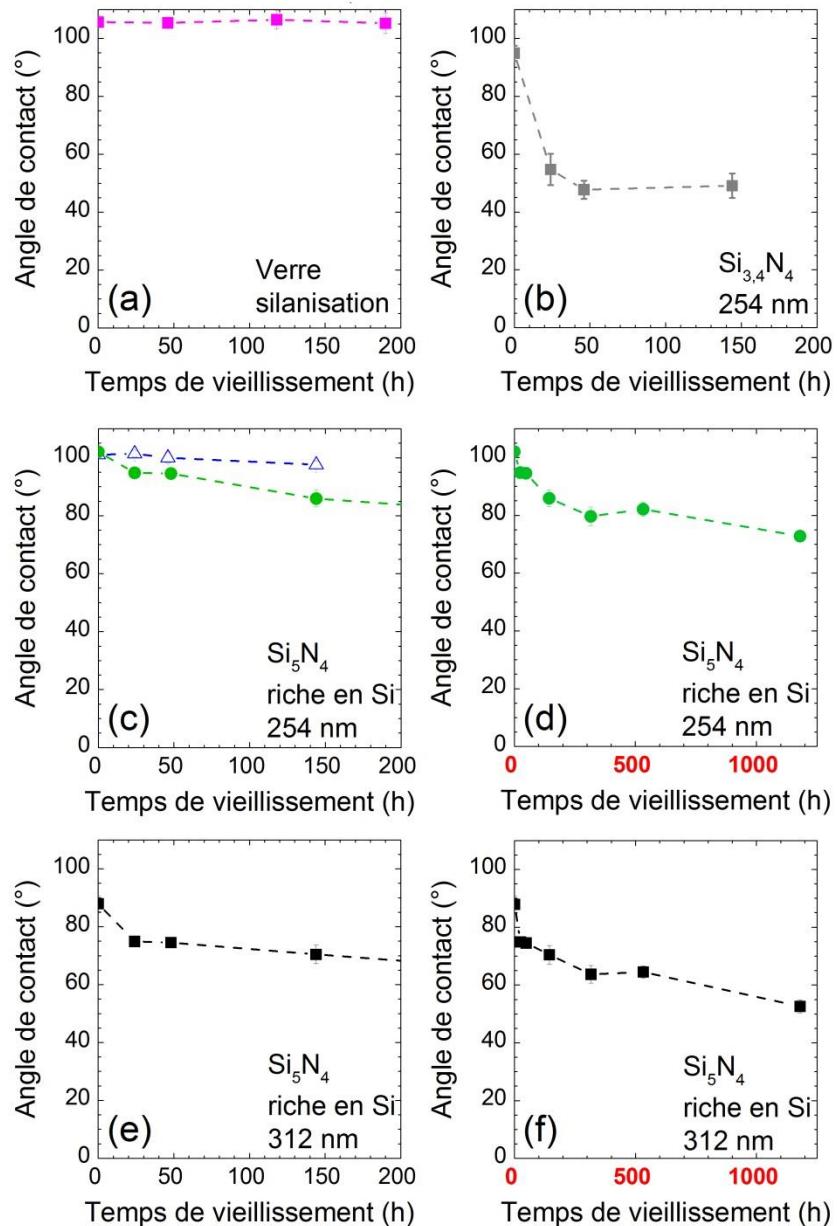


Figure 81 : Angles de contact de surfaces de nitrure de silicium déposées sur verre  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (b) et  $\text{Si}_5\text{N}_4$  (c à f) fonctionnalisées avec le 1-décène sous UV 24 h 254 nm (b, c & d) et 312 nm (e & f) et de verre silanisé avec le n-décytriéthoxysilane (a) lors du vieillissement en brouillard salin neutre (BSN) pendant 200 h (a, b, c, e) et 1200 h (d & f). Pour la figure (c), le test a été réalisé sur deux échantillons différents à deux dates différentes.

Plusieurs raisons pourraient justifier cette stabilité limitée des couches greffées.

La stabilité de la couche de nitrure de silicium  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  non modifiée est bien connue, puisqu'elle est utilisée dans différents empilements de couches minces [34]. En revanche, la stabilité de celle de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium n'a pas été testée et pourrait être responsable du manque de durabilité de la surface greffée. Un test de vieillissement de la couche non fonctionnalisée pourrait être effectué pour vérifier ce point.

Pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium, fonctionnalisé à 254 nm, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une partie des chaînes n'était pas liée de façon covalente à la surface. La diminution de l'angle de contact pour cette surface peut s'expliquer en partie par la perte de ces chaînes.

La stabilité de la liaison Si-C a été mise en évidence plusieurs fois dans la littérature, notamment lors de l'étude de la stabilité des couches organiques greffées par hydrosilylation sur le silicium [17, 35, 80]. Concernant la liaison N-C, l'affirmation est moins claire, mais il semble qu'elle soit plus résistante à l'hydrolyse que la liaison Si-O ou O-C [210].

Que ce soit sur  $\text{Si}_5\text{N}_4$  ou  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , une partie du greffage du 1-décène se fait *via* les liaisons Si-O-C. Or Sano et al. [85] ont montré que des chaînes alkyles greffées sur du silicium *via* ces liaisons étaient très peu stables à pH élevé, particulièrement par rapport à un greffage *via* Si-C. Ce résultat suggère que les molécules greffées *via* les liaisons O-C peuvent se décrocher lors du test de vieillissement. La perte de ces molécules peut créer des défauts dans la couche et permettre éventuellement l'accès aux liaisons arrières Si-N qui peuvent s'hydrolyser en présence d'eau ou à l'air [36, 117, 118]. De même, si la couche organique greffée n'est pas assez dense, les liaisons N-C et Si-C entre la surface et les molécules organiques ne vont pas être rompues, mais les liaisons Si-N arrières peuvent être hydrolysées, conduisant à la perte du revêtement organique. Ainsi, pour pouvoir rendre la fonctionnalisation sur nitrure de silicium durable, les trois conditions suivantes doivent être remplies : le greffage doit avoir lieu de façon covalente *via* des liaisons N-C ou Si-C (les liaisons O-C doivent être évitées), l'oxydation de la surface doit être limitée au maximum (puisque la formation de liaisons Si-O peut affaiblir la stabilité de la couche), enfin la couche greffée doit être suffisamment dense pour rendre les liaisons arrières Si-N hydrolysables peu accessibles.

Pour le moment, les tests de vieillissement en sont à un stade préliminaire et des améliorations peuvent être envisagées. Des tests plus longs devraient être effectués pour évaluer si une stabilisation de l'angle de contact a lieu une fois que les molécules physisorbées et greffées *via* des liaisons Si-O-C ont été éliminées. Des tests de vieillissement devraient également être effectués sur le nitrure de silicium traité avec le plasma d'hydrogène, puisque les couches formées semblaient denses et être ancrées sur la surface (au moins en partie) *via* des liaisons Si-C. Les tests de vieillissement ont été suivis uniquement par des mesures d'angle de contact, un suivi par spectrométrie infrarouge ou XPS pourrait permettre de mieux caractériser le vieillissement et de mieux comprendre les éventuelles faiblesses des couches greffées.

## 4.2 Greffage de molécules hydrophobes

Les molécules perfluorées sont connues pour conférer un caractère hydrophobe à la surface sur laquelle elles sont greffées [209]. Dans le chapitre précédent, la fonctionnalisation du nitrure de silicium a été effectuée en présence d'un 1-alcène sous activation thermique ou photochimique. Pour pouvoir réaliser le greffage, les molécules hydrophobes étudiées présentent la même double liaison C=C que les alcènes greffés précédemment et sont perfluorées sur le reste de la chaîne alkyle. La molécule étudiée ici est donc le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène. Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre pour maximiser le caractère hydrophobe de la molécule, des atomes d'hydrogène sont conservés sur les atomes de carbone engagés dans la double liaison. Ceci permet de préserver au moins partiellement la réactivité de la double liaison C=C. Si ces atomes d'hydrogène étaient remplacés par des atomes de fluor pour avoir une molécule totalement fluorée, l'électronégativité des atomes de fluor ôterait toute réactivité à la double liaison.

Le greffage direct de molécules perfluorées est d'abord réalisé sur silicium cristallin Si(111) afin d'être optimisé.

Dans la littérature, le greffage direct de molécule perfluorées par hydrosilylation sur silicium cristallin a été effectué par voie catalytique [200, 211] ou par voie thermique dans une enceinte à basse pression [212, 213]. Cependant, la voie catalytique semble présenter quelques problèmes de reproductibilité pour ces molécules perfluorées et la voie thermique basse pression est difficile à mettre en œuvre et nécessite un équipement spécifique.

Plus récemment, Zuilhof et al. ont proposé une fonctionnalisation multi-étape de la surface du silicium par des brosses de polymères fluorées, permettant d'obtenir un revêtement hydrophobe « auto-réparant » [214-216].

Sur nitrure de silicium, un greffage de molécules présentant un ou plusieurs groupements CF<sub>3</sub> en bout de chaîne a été réalisé [121, 122], principalement comme point d'accroche pour une fonctionnalisation ultérieure, mais peu d'études (ou aucune) ont porté sur la fonctionnalisation de chaînes majoritairement perfluorées.

### Greffage de molécules perfluorées sur le silicium

Le détail du protocole expérimental se trouve en annexe A. Après décapage dans le HF, le greffage sur la surface du Si(111) est réalisé sous atmosphère inerte avec le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène. Ce dernier se dégradant sous irradiation UV, la voie par activation thermique est favorisée. Les conditions expérimentales ont été optimisées précédemment. La réaction est optimale à 230°C pendant 16 h : une température plus élevée dégrade la molécule, une température plus faible ou un temps plus court ne permettent pas de former une couche dense. La couche greffée est caractérisée par spectroscopie infrarouge ATR et par XPS.

Le spectre infrarouge de la surface modifiée par le perfluorodécène est présenté en figure 82. Trois bandes négatives à 2081 cm<sup>-1</sup>, 2106 cm<sup>-1</sup> et 2136 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons (Si Si Si)SiH, (Si Si)SiH<sub>2</sub> et (Si)SiH<sub>3</sub>.

Les deux bandes positives à  $1148\text{ cm}^{-1}$  et  $1210\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'elongation des  $\text{CF}_2$  et celle à  $1247\text{ cm}^{-1}$  des vibrations d'elongation des  $\text{CF}_3$  [200, 211]. La présence de ces différentes bandes indique que la réaction d'hydrosilylation a bien eu lieu : lors de la modification thermique par le perfluorodécène, les liaisons  $\text{Si}-\text{H}_x$  sont remplacées par les chaînes perfluorées.

Les bandes d'elongation des  $\text{CH}_2$  sont peu visibles ( $2858\text{ cm}^{-1}$  et  $2928\text{ cm}^{-1}$ ), à la fois en raison du faible nombre de liaisons CH par molécules et probablement en raison de présence d'une légère contamination organique sur la surface de référence décapée. Une bande de faible intensité est visible à  $2965\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) et est due à la présence de contaminations organiques sur la surface greffée.

Enfin, la bande caractéristique du mode TO des vibrations Si-O-Si est également présente à  $1061\text{ cm}^{-1}$ . Elle indique que la surface s'est légèrement oxydée pendant le greffage.

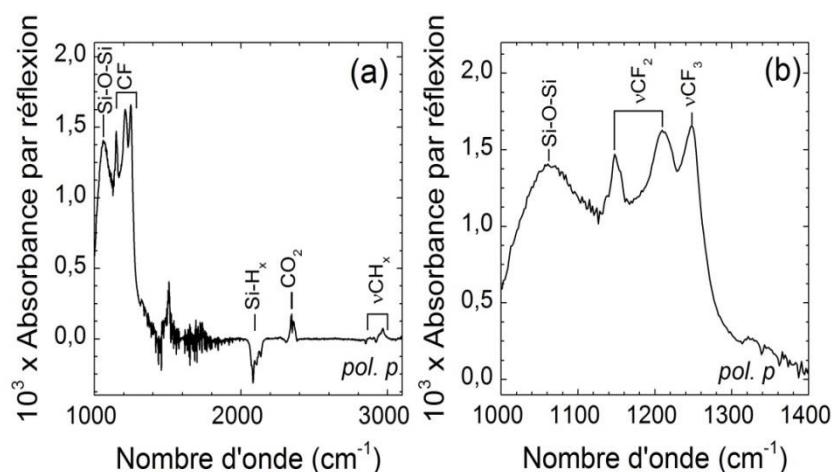


Figure 82 : Spectre infrarouge (ATR), en polarisation p, d'une surface de Si(111) décapée dans une solution de HF puis modifiée thermiquement (16 h, 230°C) par le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène de 1000 à 3100 cm<sup>-1</sup> (a) et dans la région des CF<sub>x</sub> (b). Le spectre de référence est celui de la même surface après décapage et avant fonctionnalisation.

De façon similaire à la fonctionnalisation par le 1-décène, une estimation quantitative des chaînes greffées est effectuée à partir de l'aire des bandes d'elongation des  $\text{CF}_2$  (détails en annexe E). Le nombre de chaînes greffées est de  $1,6 \cdot 10^{14}$  chaînes.cm<sup>-2</sup>, ce qui représente environ 20 % de sites substitués, en prenant comme nombre de sites le nombre d'atomes de silicium dans un plan dense d'une surface atomiquement plane de Si(111)). Dans le cas présent, le nombre d'atomes de silicium sur la surface initiale peut être différent, puisque le décapage a été effectué au HF et non pas au NH<sub>4</sub>F. En tout état de cause, l'encombrement stérique des molécules utilisées ne permet pas le greffage sur tous les atomes de silicium en surface.

Les spectres XPS (zone F1s, C1s et Si2p) obtenus sur cette même surface sont présentés en figure 83.

Un pic est présent dans la zone F1s, il est centré à 689,2 eV, ce qui est caractéristique des atomes de fluor liés aux atomes de carbone [202, 212]. Les deux contributions  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  sont proches en énergie [153, 202], elles sont donc difficilement décorrélables. L'existence de ce pic indique la présence des chaînes fluorées sur la surface, ce qui confirme les résultats infrarouges.

Six contributions sont nécessaires pour correctement reconstruire le pic de la zone C1s. Les deux contributions (291,8 eV et 294,2 eV) à haute énergie sont attribuées aux atomes de carbone reliés respectivement à deux ou trois atomes de fluor [202, 212, 213]. Cette contribution met en évidence la présence des chaînes fluorées sur la surface. Le rapport Aire( $\text{CF}_3$ )/Aire( $\text{CF}_2$ ) vaut 1/7. Il est identique à la proportion de  $\text{CF}_3$  par rapport au  $\text{CF}_2$  dans le perfluorodécène, ce qui signifie que la molécule n'a pas été dégradée lors de la fonctionnalisation.

La contribution à 284,8 eV est attribuée aux atomes de carbone liés à un ou deux atomes de carbone. Elle est due à la présence de deux  $\text{CH}_2$  dans la chaîne greffée. Toutefois, le rapport Aire(C-C)/Aire( $\text{CF}_2$ ) vaut quasiment 1, ce qui est trop élevé pour être uniquement attribué à ces deux  $\text{CH}_2$  de la chaîne (le rapport théorique est de 2/7). Des contaminations organiques sont probablement présentes en surface. Deux autres contributions moins intenses sont présentes à 286,3 eV et 289,2 eV, attribuées aux atomes de carbone liés à un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ces contributions confirment la présence de contaminations organiques.

Enfin, une contribution peu intense est présente à plus basse énergie (284,0 eV). Elle est attribuée aux atomes de carbone liés aux atomes de silicium. Elle est due à la formation de liaisons covalentes entre la surface Si(111) et les molécules organiques, lors de la réaction d'hydrosilylation.

Le pic de la zone Si2p présente une contribution à haute énergie (103,0 eV). La présence de ce pic signifie que la surface a été légèrement oxydée lors de la fonctionnalisation, ce qui confirme les résultats infrarouges.

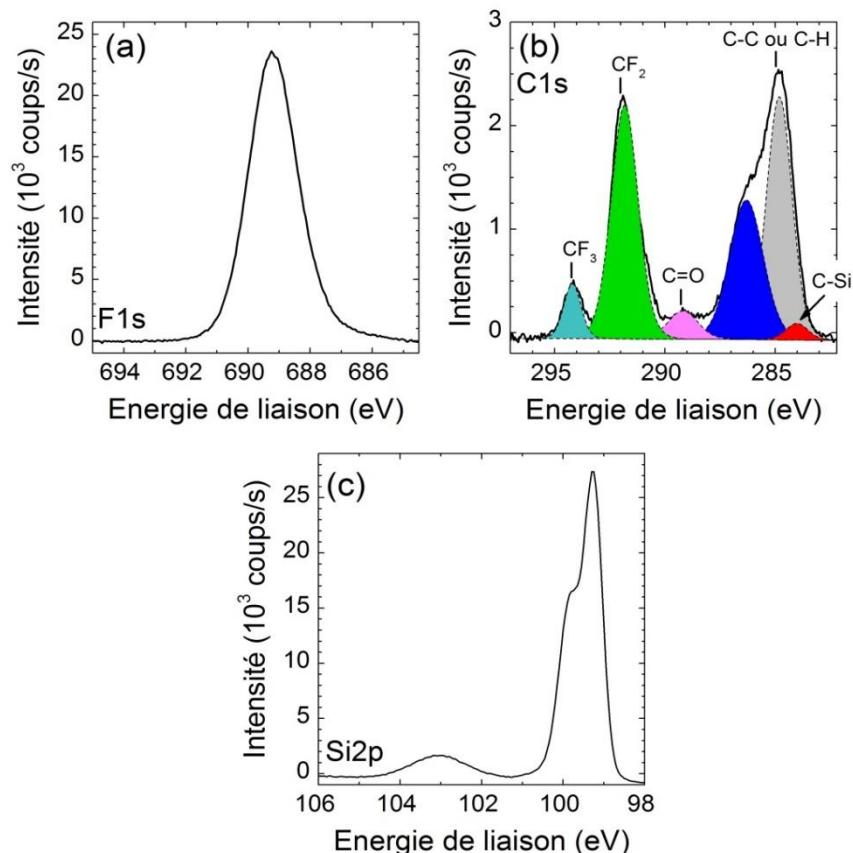


Figure 83 : Spectres XPS dans la zone F1s (a), C1s (b) et Si2p (c) d'une surface de Si(111) fonctionnalisée avec le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène par traitement thermique 16 h, 230°C.

### Fonctionnalisation de la surface du nitre de silicium $\text{Si}_5\text{N}_4$ par le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène

Les conditions expérimentales utilisées pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  enrichi en Si sont les mêmes que celles du greffage sur le silicium cristallin.

Le spectre infrarouge de la surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  modifiée par le perfluorodécène est présenté en figure 84. Comme sur le silicium cristallin, les trois bandes positives à  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1211 \text{ cm}^{-1}$  et  $1244 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des vibrations d'elongation des  $\text{CF}_x$  sont présentes, ce qui indique que la fonctionnalisation a bien eu lieu. La bande caractéristique du mode TO des vibrations Si-O-Si est également présente à  $1076 \text{ cm}^{-1}$ . Elle indique que la couche de nitre a aussi été légèrement oxydée pendant le greffage (comme le Si cristallin). Le nombre total de chaînes greffées, déduit de l'aire des bandes d'elongation des  $\text{CF}_2$ , est de  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ chaînes.cm}^{-2}$ , ce qui est très proche de ce qui est obtenu pour la fonctionnalisation par le 1-décène.

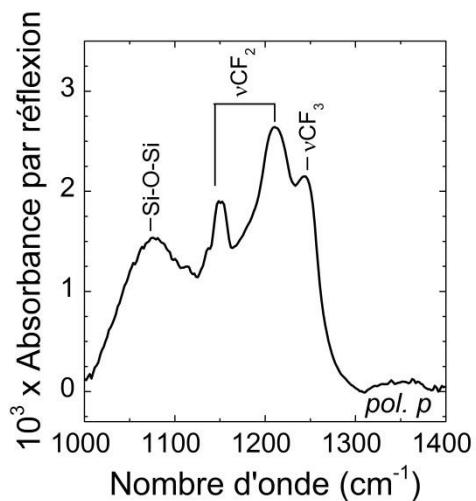


Figure 84 : Spectre infrarouge (ATR), en polarisation p, d'une surface de  $\text{Si}_5\text{N}_4$  riche en silicium décapée dans une solution de HF puis modifiée thermiquement (16 h,  $230^\circ\text{C}$ ) par le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène de  $1000$  à  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de référence est celui de la même surface après décapage et avant fonctionnalisation.

Le spectre XPS (zone C1s et F1s) de cette même surface est présenté en figure 85. Le pic de la zone C1s est semblable à celui obtenu sur Si(111). Les contributions à haute énergie ( $\text{CF}_3$  à  $294,3 \text{ eV}$  et  $\text{CF}_2$  à  $292,0 \text{ eV}$ ) indiquent la présence des chaînes perfluorées en surface. Des contaminations organiques sont présentes en surface (pic à  $289,4 \text{ eV}$  et  $287,6 \text{ eV}$ ) et le rapport Aire C-C/Aire  $\text{CF}_2$  vaut 1, ce qui est supérieur à la valeur attendue de  $2/7$ . La contribution associée aux liaisons Si-C est peu intense, la fonctionnalisation s'effectue principalement *via* des liaisons N-C ou O-C.

Deux contributions sont présentes sur le pic de la zone F1s à  $689,4 \text{ eV}$  et  $686,8 \text{ eV}$ , attribuées aux atomes de fluor liés respectivement aux atomes de carbone et de silicium. La contribution à haute énergie confirme la présence des chaînes fluorées et celle à basse énergie est due aux liaisons Si-F formées lors du décapage et qui sont toujours présentes après le greffage.

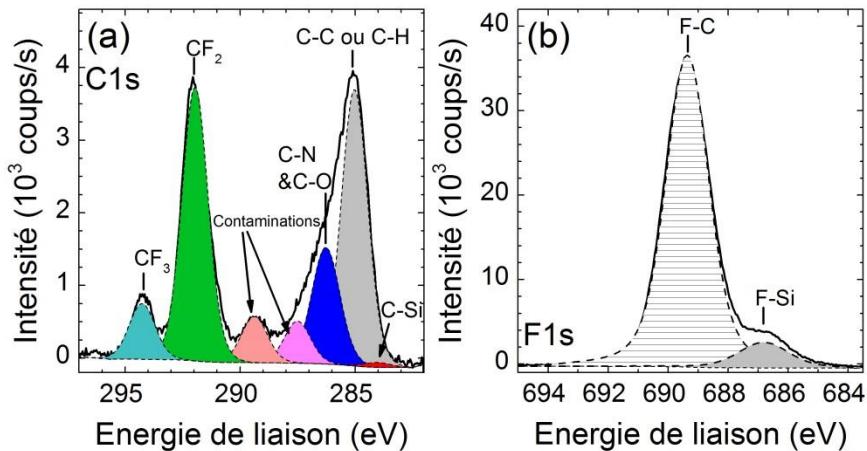


Figure 85 : Spectres XPS dans la zone C1s (a) et F1s (b) d'une surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée avec le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène par traitement thermique 16 h, 230°C.

Un profil XPS en profondeur est réalisé sur la surface fonctionnalisée. Les premiers temps d'abrasion (0 à 20 s) et un temps plus long (210 s) sont présentés en figure 86. Après 10 s d'abrasion, la composante associée aux liaisons C-F du pic F1s et celles associées aux  $\text{CF}_2$  et  $\text{CF}_3$  du pic C1s disparaissent, ce qui suggère que les chaînes fluorées greffées ont été retirées de la surface. Au contraire, la contribution Si-F du pic F1s et le pic Si2p sont légèrement plus intenses. Cette augmentation met en évidence l'atténuation des pics XPS des autres éléments lorsque la couche organique fluorée est présente en surface. Après 20 s d'abrasion, la contribution Si-F du pic F1s commence à diminuer, ce qui signifie que la surface de la couche de nitrure commence à être décapée. Après 210 s d'abrasion, le pic de la zone F1s n'est plus présent, le faisceau d'argon a décapé la surface de la couche de nitrure de silicium, éliminant les groupes de surface.

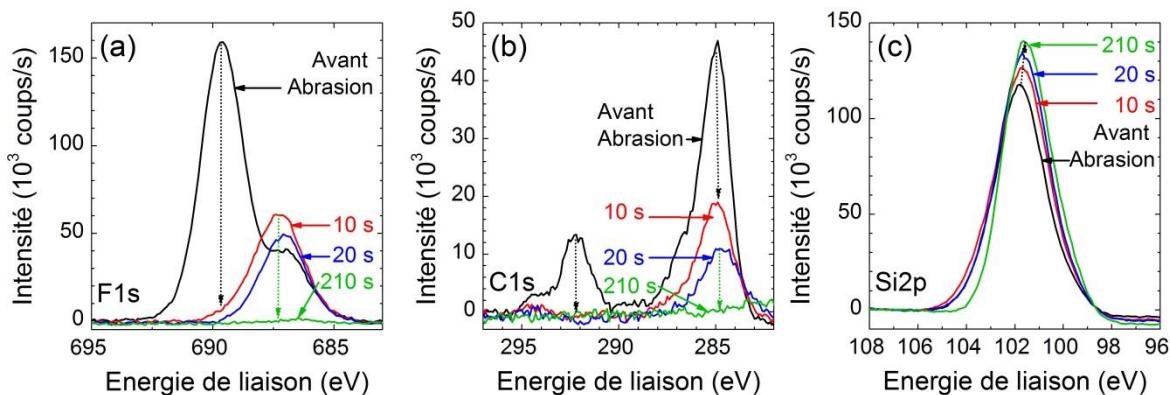


Figure 86 : Spectres XPS dans la zone F1s (a), C1s (b) et Si2p (c), d'une surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée par le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (16 h, 230°C), avant et après 10 s, 20 s et 210 s d'abrasion avec un faisceau d'argon monoatomique.

Des mesures d'angle de contact (à l'eau) sont effectuées sur cette surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée. Un angle moyen de  $100^\circ$  est obtenu, suggérant que la surface est devenue hydrophobe. Cette valeur peut sembler faible comparée aux surfaces modifiées par des chaînes alkyles, qui peuvent être du même ordre de grandeur (notamment pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisé

sous UV à 254 nm). Toutefois, avec une fonctionnalisation photochimique à 254 nm, une partie des chaînes n'est pas greffée de façon covalente à la surface, ce qui n'est pas forcément le cas lors d'une activation par voie thermique.

### 4.3 Conclusions

La modification de surface du nitre de silicium par des molécules organiques permet de le protéger de l'oxydation à l'air. Néanmoins, les tests de vieillissement industriels BSN se sont révélés légèrement décevants. Le manque de stabilité peut s'expliquer par différentes raisons : molécules physisorbées en surface, présence de liaisons O-C. De plus, si ces liaisons O-C sont rompues, la dégradation de la couche organique greffée peut être favorisée par l'exposition des liaisons Si-N arrières à une éventuelle hydrolyse. Toutefois, des améliorations sont envisageables pour améliorer la stabilité de ces couches, notamment le recours au plasma d'hydrogène avant la fonctionnalisation qui permet de favoriser la formation de liaisons Si-C lors du greffage, ce qui pourrait améliorer la stabilité des couches.

Les mesures infrarouges et XPS ont permis de mettre en évidence que le greffage de molécules perfluorées sur le nitre de silicium se fait avec un taux de greffage comparable aux chaînes alkyles. Cette fonctionnalisation permet de rendre la surface hydrophobe et d'obtenir des angles de contact de l'ordre de 100°. Des tests de vieillissement sont en cours afin d'évaluer la durabilité de la couche greffée. De façon remarquable, la procédure de greffage thermique mise au point sur silicium cristallin et qui requiert des conditions de réaction assez dures (230°C) se transpose sans grande difficulté sur nitre de silicium. Toutefois, une différence dans les modes d'amorçage des molécules sur la surface est à noter, les molécules perfluorées se liant à la surface de silicium par des liaisons Si-C et à la surface du nitre de silicium  $\text{Si}_5\text{N}_4$  par des liaisons N-C ou O-C. Même si la comparaison n'est pas directe (puisque le procédé de modification est différent), ce résultat n'est pas sans nous rappeler la différence entre le greffage photochimique de molécules sur  $\text{Si}_5\text{N}_4$  et sur Si. Ce rapprochement suggère que les limites rencontrées sur  $\text{Si}_5\text{N}_4$  dans le chapitre 3 pourraient peut-être davantage être dues à la nature chimique de la surface (groupes Si-H liés à un atome de fluor) qu'à l'absorption UV de la couche.



# Conclusion générale

---

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude détaillée de couches de nitrure de silicium préparées par pulvérisation cathodique magnétron. Les études se sont centrées sur la modification de la chimie de surface de celles-ci par différents traitements en milieu aqueux puis par l'immobilisation de molécules organiques dans le but d'obtenir un revêtement de surface durable et protecteur. Les différents essais et caractérisations ont permis d'optimiser et mieux comprendre la fonctionnalisation sur ces surfaces largement utilisées dans de nombreux domaines (par exemple dans l'industrie verrière, en microélectronique ou pour les biocapteurs).

Des aspects académiques et plus applicatifs se sont donc côtoyés dans cette thèse. Les résultats obtenus lors de cette étude ont permis d'améliorer la compréhension des mécanismes de décapage et de greffage de couches inorganiques sur nitrure de silicium. Ces travaux fondamentaux ont permis de mieux appréhender la composition chimique de la surface après le décapage de l'oxynitrite natif et de mettre en évidence les spécificités du nitrure de silicium vis-à-vis du greffage de surface. D'un point de vue plus applicatif, des voies prometteuses ont été ouvertes en vue d'une modification de surface du nitrure de silicium, et donc l'obtention de nouvelles propriétés.

L'étude préliminaire sur les caractéristiques spécifiques de notre couche de nitrure de silicium, présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit, est apparue importante dans la mesure où les caractéristiques de la couche peuvent considérablement varier selon la méthode et les paramètres de dépôt. La détermination de la stoechiométrie des couches a été discutée et le léger manque de reproductibilité du dépôt (particulièrement concernant la quantité d'oxygène) a été particulièrement examiné. Ces informations étaient essentielles pour l'optimisation et la compréhension des résultats ultérieurs.

Le conditionnement de la surface du nitrure de silicium, c'est-à-dire l'optimisation et la compréhension du retrait de sa couche d'oxynitrite natif a été l'objet de la première phase de ce travail, présentée dans le second chapitre. Différentes méthodes de décapage par voie liquide ont été étudiées. Les solutions fluorées (HF et NH<sub>4</sub>F) permettent de retirer efficacement cette couche d'oxynitrite, avec des cinétiques toutefois assez différentes, le décapage dans l'acide fluorhydrique étant nettement plus rapide que dans le fluorure d'ammonium.

La composition chimique de la surface a été finement caractérisée et quantifiée. Le décapage dans des solutions fluorées laisse majoritairement en surface des liaisons Si-F et dans une moindre mesure des liaisons N-H et Si-OH. Il a été mis en évidence que ces espèces de surface peuvent toutefois être modifiées à l'issue du décapage soit en modulant la composition de la couche du Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> ou en soumettant la surface à un traitement par plasma d'hydrogène à l'issue du décapage. Cette dernière méthode, comme l'utilisation d'une couche de nitrure riche en silicium (présentant des liaisons Si-Si) génère des liaisons Si-H en surface, non présentes sur la couche quasi-stoechiométrique. La présence de telles liaisons Si-H en surface est cruciale dans la

mesure où elles apparaissent comme utiles pour l'étape de fonctionnalisation. Une des forces de cette étude a été la caractérisation, la quantification précise et la modification des liaisons présentes en surface, permettant d'adapter au mieux et d'améliorer la compréhension de la fonctionnalisation.

Ces conclusions importantes ont pu être obtenues par la mise en place d'une combinaison de différentes techniques de caractérisation (spectroscopie XPS, IR et dosage colorimétrique) afin de connaître précisément la composition chimique de la surface. Elles ont permis de préciser les mécanismes microscopiques du décapage en expliquant, par exemple, pourquoi un enrichissement en silicium permettait l'obtention de liaisons Si-H en surface après le décapage. Au terme de l'étude que nous avons menée, les solutions fluorées demeurent les plus commodes pour décaprer l'oxynitride de surface. Elles ne sont cependant pas idéales. Elles laissent en effet la surface majoritairement couverte de liaisons Si-F. En dépit de leur grande stabilité, ces liaisons ne sont pas capables d'apporter une protection de la surface contre une oxydation ultérieure, qui s'amorce par les liaisons arrière du silicium. Réciproquement, elles sont trop stables pour constituer de bons points d'amorçage pour une fonctionnalisation de la surface. D'autres solutions de décapage pourraient être testées ; il serait notamment intéressant de poursuivre l'étude du décapage dans l'hydroxyde de potassium, qui pourrait s'avérer être une bonne alternative aux solutions fluorées, notamment pour obtenir une surface sans liaison Si-F. Toutefois, il serait assez logique de penser que dans ce cas-là, la surface comptera un nombre important de liaisons Si-OH. Or les liaisons Si-OH ne sont pas nécessairement intéressantes pour une fonctionnalisation ultérieure durable. On peut donc aussi songer à perfectionner les procédés de rinçage dans les solutions fluorées afin de limiter la formation des liaisons Si-OH lors des étapes de rinçage. Par exemple, on pourrait tenter d'utiliser des solvants autres que l'eau après le décapage dans l'acide fluorhydrique, typiquement des solvants apolaires, afin de limiter l'hydrolyse des liaisons Si-N lors du rinçage.

Une fois les procédures de décapage de l'oxynitride mises au point, différentes stratégies de fonctionnalisation ont pu être élaborées dans le chapitre 3. La surface du nitrite de silicium a été modifiée par l'immobilisation de molécules organiques, plus spécifiquement par la réaction d'un 1-alcène sous activation thermique ou photochimique, à deux longueurs d'onde différentes (312 nm et 254 nm).

L'activation à 254 nm apporte beaucoup d'énergie au système, ce qui peut induire des réactions parasites (oxydation de la surface par exemple) et conduit à la présence de nombreuses chaînes organiques en surface. Une partie des chaînes n'est pas greffée de manière covalente à la surface ; un couplage des molécules de précurseurs au voisinage de la surface a lieu, et le produit formé a tendance à se physisorber fortement sur la surface. Ce résultat se retrouve également pour le greffage à 254 nm sur le silicium cristallin, ce qui soulève des questions sur certains résultats de la littérature et suggère la nécessité de reconsidérer les mécanismes de greffage photochimiques à forte énergie.

Des différences importantes ont été observées selon la stoechiométrie de la couche de nitrite de silicium. Sur le nitrite de silicium quasi-stoechiométrique, le décapage ne laisse pas de liaisons Si-H en surface, mais majoritairement des liaisons Si-F. Le greffage s'initie alors par rupture des liaisons arrières Si-N, des liaisons N-H ou O-H. Comme on peut s'y attendre, le greffage a alors uniquement lieu *via* des liaisons N-C ou O-C mais pas Si-C.

Lorsque le matériau est enrichi en silicium, il est possible d'obtenir de bons résultats avec une activation à 312 nm (taux de greffage identique à une activation 254 nm), mais avec une réaction mieux contrôlée qui ne conduit pas à la physisorption de molécules non désirées en surface et permet d'obtenir des couches moléculaires mieux organisées. De façon spectaculaire, l'activation à 312 nm permet également d'obtenir des surfaces moins oxydées qu'à 254 nm. Cet effet est sans doute dû à une limitation de la création d'espèces réactives à haute énergie comme lors d'une irradiation à 254 nm, ce qui évite la dégradation et l'oxydation de la surface du nitrure de silicium par ces espèces trop réactives. Il est tentant d'attribuer l'obtention de couches greffées de bonne qualité après activation à 312 nm à la présence de liaisons Si-H en surface après le décapage de l'oxynitrite, mais cette explication s'avère insuffisante, dans la mesure où pratiquement aucun ancrage de la couche moléculaire par des liaisons Si-C n'est détectable après greffage. L'augmentation de l'efficacité du greffage pourrait donc être attribuée à l'augmentation de l'absorbance de la couche, ce qui permettrait une activation plus efficace de la réaction.

Toutefois, la présence de liaisons Si-H en surface après décapage joue un rôle important dans certaines conditions. En effet une couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  (quasi-stœchiométrique) soumise à un plasma d'hydrogène voit sa surface considérablement enrichie en liaisons Si-H de surface et présente alors des taux de greffage supérieurs à ceux obtenus pour les mêmes couches n'ayant pas subi de plasma. Dans ce cas, une part notable des molécules greffées est liée au nitrure de silicium par des liaisons Si-C. L'absence de liaisons Si-C après greffage sur nitrure de silicium enrichi en silicium décapé et leur présence sur nitrure de silicium quasi-stœchiométrique décapé et traité plasma montrent que l'environnement microscopique des groupes Si-H conditionne aussi la possibilité de réaliser un greffage efficace. De ce point de vue, il serait intéressant de savoir dans quelle mesure le traitement plasma d'une couche de nitrure enrichie en silicium après décapage permet d'obtenir des couches moléculaires plus denses ou mieux organisées. On peut dans ce cas espérer coupler la génération de groupes Si-H en surface avec l'environnement adéquat pour leur transformation en liaisons Si-C, et une activation renforcée des réactions de greffage. L'analyse d'une telle expérience serait aussi intéressante pour tester la validité des conclusions déjà obtenues.

La couche organique greffée permet de protéger le nitrure de silicium de l'oxydation, et plus généralement de protéger la surface. Les tests de vieillissement normalisés préliminaires présentés dans le chapitre 4 se sont avérés légèrement décevants sur ce plan, mais ils n'ont pas pu être réalisés sur les meilleures surfaces. Le manque de stabilité dans le temps peut s'expliquer par la présence initiale de molécules physisorbées sur les surfaces étudiées, ou par l'instabilité de la liaison Si-O-C dans l'environnement salin utilisé dans le test normalisé. Cependant, ce vieillissement dépend fortement du point d'accroche entre les molécules organiques et la surface. Des améliorations peuvent être apportées pour améliorer la stabilité des revêtements. Il serait possible de rincer la surface dans un solvant apolaire après le décapage, afin de réduire le greffage via des liaisons Si-O-C. Il serait intéressant aussi de tester le vieillissement de la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  fonctionnalisée après le traitement plasma, cette surface semblant très prometteuse en raison de la présence de liaisons Si-C. Des tests de vieillissement plus finement caractérisés (par exemple suivis par spectroscopie IR ou XPS) permettront de mieux comprendre les éventuelles faiblesses des couches greffées et d'améliorer en conséquence la fonctionnalisation.

Finalement, dans une visée plus prospective, des couches denses possédant un caractère naturel hydrophobe par la présence de liaisons C-F au sein de la chaîne carbonée ont été

immobilisées sur le nitrure de silicium. Le greffage a été mis en évidence, il sera maintenant important d'évaluer la stabilité des couches formées. Ces couches présentent déjà un intérêt applicatif évident et considérable mais on peut également envisager d'immobiliser d'autres types de molécules en surface. Une idée serait de générer des polymérisations en surface à partir de monomères fluorés afin de former un tapis moléculaire important et hydrophobe qui pourrait améliorer la durabilité du revêtement.

Au terme de ce travail, on voit donc que beaucoup de pistes ont été ouvertes, tant sur le plan fondamental que sur le plan pratique : compréhension des procédés de décapage, mise en évidence des conditions nécessaires à l'efficacité des réactions de greffage, contrôle de la chimie de surface du nitrure de silicium après décapage, réalisation de couches moléculaires modèles et fonctionnelles sur nitrure de silicium. Certains aspects restent en chantier, comme la compréhension détaillée des mécanismes de greffage et l'optimisation des conditions pour obtenir les couches moléculaires les plus denses et les mieux organisées, et surtout résistantes aux conditions de vieillissement. Il paraît possible d'affirmer que de telles avancées nécessiteront, comme celles réalisées au cours de ce travail, d'employer une approche privilégiant la caractérisation quantitative et détaillée des surfaces obtenues, qui permet de lever certaines ambiguïtés et d'opérer une rationalisation des procédés susceptible de conduire le plus rapidement possible à l'obtention de couches fonctionnelles présentant les qualités requises pour l'application projetée.

# Bibliographie

---

1. M. D. Knotter and T. J. J. Denteneer. Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**, F43.
2. M. R. Linford and C. E. D. Chidsey. Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 12631.
3. J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**, 92.
4. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 1805.
5. C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, and J. Pinson. Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, **336**, 113.
6. L.-H. Liu, D. J. Michalak, T. P. Chopra, S. P. Pujari, W. Cabrera, D. Dick, J.-F. Veyan, R. Hourani, M. D. Halls, H. Zuilhof, and Y. J. Chabal. Surface etching, chemical modification and characterization of silicon nitride and silicon oxide - selective functionalization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiO}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, **28**, 094014.
7. C. R. Kessel and S. Granick. Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly. *Langmuir*, 1991, **7**, 532.
8. F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, and G. Scoles. Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111). *Physical Review B*, 1998, **57**, 12476.
9. C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, and D. Bélanger. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir*, 1997, **13**, 6805.
10. J. M. Berquier, D. Ausserre, and L. Leger. Glazing provided with an anti-frost layer. 1991, US005071709.
11. J. M. Berquier. Non-wettable glass sheet. 1995, US005389427 A.
12. S. Miyasaka and H. Watanabe. Laminated glass with polyurethane resin layer and silane coupling agent layer. 1996, US005569537 A.
13. P. Girard and B. Poisson. Procédé de fabrication d'un vitrage pare-feu à gel aqueux. 1979, EP0001531 A1.
14. M. Droux and G. Bocquet. Sizing process, glass fibres thus obtained and their use for reinforcing plastic materials. 1979, EP0004816 A2.
15. A. Menawat, H. Joseph, and R. Siriwardane. Control of surface energy of glass by surface reactions: Contact angle and stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **101**, 110.
16. S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 1989, **5**, 1074.
17. N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, F. G. Trovela, A. Debrassi, A. A. Khamis, J. M. Alonso, A. a. Al Zahrani, T. Wennekes, H. a. Al-Turaif, C. van Rijn, Y. a. Alhamed, and H. Zuilhof. Hydrolytic and thermal stability of organic monolayers on various inorganic substrates. *Langmuir*, 2014, **30**, 5829.
18. H. R. Philipp. Silicon Nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (Noncrystalline). in *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1985, Academic Press: Boston. p. 771.

19. M. Mac. Infrared Optical Constants and Dielectric Response Functions of Silicon Nitride and Oxynitride Films. *physica status solidi (a)*, 2001, **183**, 439.
20. C. E. Morosanu. The preparation, characterization and applications of silicon nitride thin films. *Thin Solid Films*, 1980, **65**, 171.
21. S. Takuo, H. Katsumi, K. Koichi, and H. Koitiro. Vapor Deposition of Silicon Nitride Film on Silicon and Properties of MNS Diodes. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 1968, **7**, 122.
22. J. V. Dalton and J. Drobek. Structure and Sodium Migration in Silicon Nitride Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 1968, **115**, 865.
23. M. a. Karymov, A. a. Kruchinin, Y. A. Tarantov, I. a. Balova, L. a. Remisova, and Y. G. Vlasov. Fixation of DNA directly on optical waveguide surfaces for molecular probe biosensor development. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, **29**, 324.
24. H. Gao, R. Luginbühl, and H. Sigrist. Bioengineering of silicon nitride. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, **38**, 38.
25. J. Diao, D. Ren, J. R. Engstrom, and K. H. Lee. A surface modification strategy on silicon nitride for developing biosensors. *Analytical Biochemistry*, 2005, **343**, 322.
26. A. Tlili, M. A. Jarboui, A. Abdelghani, D. M. Fathallah, and M. A. Maaref. A novel silicon nitride biosensor for specific antibody–antigen interaction. *Materials Science and Engineering: C*, 2005, **25**, 490.
27. A. Barrat, P. Silberzan, L. Bourdieu, and D. Chatenay. How Are the Wetting Properties of Silanated Surfaces Affected by Their Structure? An Atomic-Force Microscopy Study. *EPL (Europhysics Letters)*, 1992, **20**, 633.
28. T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa, and S. Ozaki. Discriminating Molecular Length of Chemically Adsorbed Molecules Using an Atomic Force Microscope Having a Tip Covered with Sensor Molecules (An Atomic Force Microscope Having Chemical Sensing Function). *Japanese Journal Of Applied Physics*, 1993, **32**, L294.
29. A. S. Lea, J. D. Andrade, and V. Hlady. Compression of polyethylene glycol chains grafted onto silicon nitride surface as measured by scanning force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1994, **93**, 349.
30. T. Ito, M. Namba, P. Bühlmann, and Y. Umezawa. Modification of Silicon Nitride Tips with Trichlorosilane Self-Assembled Monolayers (SAMs) for Chemical Force Microscopy. *Langmuir*, 1997, **13**, 4323.
31. T. Nakagawa, K. Ogawa, and T. Kurumizawa. Atomic force microscope for chemical sensing. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1994, **12**, 2215.
32. P. Macquart, O. Guiselin, and V. Rondeau. Glass substrates coated with a stack of thin layers having reflective properties in the infra-red and/or solar ranges. 2003, US6602587 B2.
33. C. Baubet, K. Fischer, M. Loergen, J. C. Giron, N. Nadraud, E. Mattman, J. P. Rousseau, A. Hofrichter, and M. Jansen. Dielectric-layer-coated substrate and installation for production thereof. 2010, US7820017 B2.
34. C. E. Anderson and P. Macquart. Transparent substrate with antireflection coating. 1999, US5891556 A.
35. D. Aureau, J. Rappich, A. Moraillon, P. Allongue, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel. In situ monitoring of the electronic properties and the pH stability of grafted Si(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **646**, 33.
36. S. I. Raider, R. Flitsch, J. A. Aboaf, and W. A. Pliskin. Surface Oxidation of Silicon Nitride Films. *Journal of Electrochemical Society*, 1976, **123**, 560.
37. J. J. Gooding and S. Ciampi. The molecular level modification of surfaces: from self-assembled monolayers to complex molecular assemblies. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2704.

38. A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews*, 1996, **96**, 1533.
39. F. Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 2000, **65**, 151.
40. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 2005, **105**, 1103.
41. A. Ulman. Self-assembled monolayers of alkyltrichlorosilanes: Building blocks for future organic materials. *Advanced Materials*, 1990, **2**, 573.
42. S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, T. J. Marks, A. Malik, M. K. Durbin, W. Lin, G. K. Wong, and P. Dutta. Self-Assembled Chromophoric NLO-Active Monolayers. X-ray Reflectivity and Second-Harmonic Generation as Complementary Probes of Building Block–Film Microstructure Relationships. *Langmuir*, 1996, **12**, 4218.
43. J. Gun, R. Iscovici, and J. Sagiv. On the formation and structure of self-assembling monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1984, **101**, 201.
44. K. Mathauer and C. W. Frank. Naphthalene chromophore tethered in the constrained environment of a self-assembled monolayer. *Langmuir*, 1993, **9**, 3002.
45. A. Carvalho, M. Geissler, H. Schmid, B. Michel, and E. Delamarche. Self-Assembled Monolayers of Eicosanethiol on Palladium and Their Use in Microcontact Printing. *Langmuir*, 2002, **18**, 2406.
46. Z. Mekhalif, J. Riga, J. J. Pireaux, and J. Delhalle. Self-Assembled Monolayers of n-Dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces. *Langmuir*, 1997, **13**, 2285.
47. E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, and C. Gerber. Golden interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers. *Advanced Materials*, 1996, **8**, 719.
48. Y. Yao, Y.-Z. Ma, M. Qin, X.-J. Ma, C. Wang, and X.-Z. Feng. NHS-ester functionalized poly(PEGMA) brushes on silicon surface for covalent protein immobilization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, **66**, 233.
49. N. D. Brault, C. Gao, H. Xue, M. Piliarik, J. Homola, S. Jiang, and Q. Yu. Ultra-low fouling and functionalizable zwitterionic coatings grafted onto SiO<sub>2</sub> via a biomimetic adhesive group for sensing and detection in complex media. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **25**, 2276.
50. M. Wei, R. S. Bowman, J. L. Wilson, and N. R. Morrow. Wetting Properties and Stability of Silane-Treated Glass Exposed to Water, Air, and Oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, **157**, 154.
51. J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurkjian. Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica. *Langmuir*, 1993, **9**, 1749.
52. E. R. Pohl and F. D. Osterholtz. Molecular Characterization of Composite Interfaces. 1985. p. 157.
53. E. P. Plueddemann. Silane Coupling Agents. 2 ed. 1991: Springer US. XIII.
54. J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M. Chovelon, and N. Jaffrezic-Renault. Influence of the Deposition Process on the Structure of Grafted Alkylsilane Layers. *Langmuir*, 1997, **13**, 2271.
55. J. Fang and C. M. Knobler. Control of Density in Self-Assembled Organosilane Monolayers by Langmuir-Blodgett Deposition. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 10425.
56. R. G. Nuzzo and D. L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, **105**, 4481.
57. J. A. Williams and C. B. Gorman. Alkanethiol Reductive Desorption from Self-Assembled Monolayers on Gold, Platinum, and Palladium Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 12804.

58. R. Heinz and J. P. Rabe. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Sulfide and Alkanethiolate Adlayers on Ag(111). *Langmuir*, 1995, **11**, 506.
59. H. Rieley, G. K. Kendall, A. Chan, R. G. Jones, J. Lu-decke, D. P. Woodruff, and B. C. C. Cowie. Surface adsorption structures in 1-octanethiol self-assembled on Cu(111). *Surface Science*, 1997, **392**, 143.
60. C. Pirlot, J. Delhalle, J. J. Pireaux, and Z. Mekhalif. Surface modification of polycrystalline iron surfaces by n-dodecanethiol: an XPS investigation. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **138**, 166.
61. M. Jaouen. Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques. in *Université Paris-Sud*. 2014.
62. J. Pinson. Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. in *Aryl Diazonium Salts*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1.
63. J. A. Belmont, C. Bureau, M. M. Chehimi, S. Gam-Derouich, and J. Pinson. Patents and Industrial Applications of Aryl Diazonium Salts and Other Coupling Agents. in *Aryl Diazonium Salts*. 2012, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 309.
64. D. Belanger and J. Pinson. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 3995.
65. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Saveant. Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 5883.
66. A. C. Gouget-Laemmel, J. Yang, M. a. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and S. Szunerits. Functionalization of Azide-Terminated Silicon Surfaces with Glycans Using Click Chemistry: XPS and FTIR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012,
67. J. Yang, A. Siriwardena, R. Boukherroub, F. Ozanam, S. Szunerits, and A. C. Gouget-Laemmel. A quantitative method to discriminate between non-specific and specific lectin–glycan interactions on silicon-modified surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **464**, 198.
68. K. Khaldi, S. Sam, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, A. Moraillon, F. Ozanam, J. Yang, A. Kermad, N. Ghellai, and N. Gabouze. Active Acetylcholinesterase Immobilization on a Functionalized Silicon Surface. *Langmuir*, 2015, **31**, 8421.
69. J. Yang, A. Moraillon, A. Siriwardena, R. Boukherroub, F. Ozanam, A. C. Gouget-Laemmel, and S. Szunerits. Carbohydrate Microarray for the Detection of Glycan–Protein Interactions Using Metal-Enhanced Fluorescence. *Analytical Chemistry*, 2015, **87**, 3721.
70. J. M. Buriak. Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 1271.
71. M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey. Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 3145.
72. a. B. Sieval, a. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. Van Der Maas, W. H. De Jeu, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter. Highly Stable Si–C Linked Functionalized Monolayers on the Silicon (100) Surface. *Langmuir*, 1998, **14**, 1759.
73. A. B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter. An Improved Method for the Preparation of Organic Monolayers of 1-Alkenes on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. *Langmuir*, 1999, **15**, 8288.
74. A. B. Sieval, R. Opitz, H. P. A. Maas, M. G. Schoeman, G. Meijer, F. J. Vergeldt, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter. Monolayers of 1-Alkynes on the H-Terminated Si(100) Surface. *Langmuir*, 2000, **16**, 10359.

75. R. L. Cicero, M. R. Linford, and C. E. D. Chidsey. Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111). *Langmuir*, 2000, **16**, 5688.
76. J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey. Alkyl-terminated Si(111) surfaces: A high-resolution, core level photoelectron spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**, 213.
77. J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, and C. E. D. Chidsey. Determination of the bonding of alkyl monolayers to the Si(111) surface using chemical-shift, scanned-energy photoelectron diffraction. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**, 1056.
78. J. Terry, R. Mo, C. Wigren, R. Cao, G. Mount, P. Pianetta, M. R. Linford, and C. E. D. Chidsey. Reactivity of the H-Si (111) surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, **133**, 94.
79. F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, and M. Wezstein. Photoactivated Preparation and Patterning of Self-Assembled Monolayers with 1-Alkenes and Aldehydes on Silicon Hydride Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, **37**, 2462.
80. J. M. Buriak, M. P. Stewart, T. W. Geders, M. J. Allen, H. C. Choi, J. Smith, D. Raftery, and L. T. Canham. Lewis Acid Mediated Hydrosilylation on Porous Silicon Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, **121**, 11491.
81. J. M. Buriak and M. J. Allen. Lewis Acid Mediated Functionalization of Porous Silicon with Substituted Alkenes and Alkynes. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, **120**, 1339.
82. R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, and D. D. M. Wayner. New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface. *Langmuir*, 1999, **15**, 3831.
83. A. Fidélis, F. Ozanam, and J. N. Chazalviel. Fully methylated, atomically flat (111) silicon surface. *Surface Science*, 2000, **444**, L7.
84. S. Ciampi, J. B. Harper, and J. J. Gooding. Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si-C bonds: surface preparation, passivation and functionalization. *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 2158.
85. H. Sano, H. Maeda, T. Ichii, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige, and H. Sugimura. Alkyl and Alkoxy Monolayers Directly Attached to Silicon: Chemical Durability in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 2009, **25**, 5516.
86. D. Aureau, F. Ozanam, P. Allongue, and J.-N. Chazalviel. The titration of carboxyl-terminated monolayers revisited: in situ calibrated fourier transform infrared study of well-defined monolayers on silicon. *Langmuir*, 2008, **24**, 9440.
87. T. J. Senden and C. J. Drummond. Surface chemistry and tip-sample interactions in atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, **94**, 29.
88. J. D. Wolfe. Interference filters. 1991, 0 456 487 A2.
89. A. I. Belkind, E. Bjornard, J. J. Hofman, D. V. Jacobson, and S. J. Nadel. Transparent coatings by reactive sputtering. 1988, 0 279 550 A1.
90. V. M. Bermudez. Theoretical study of the electronic structure of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (0001) surface. *Surface Science*, 2005, **579**, 11.
91. V. M. Bermudez and F. K. Perkins. Preparation and properties of clean  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surfaces. *Applied Surface Science*, 2004, **235**, 406.
92. C. da Fonseca, F. Ozanam, and J. N. Chazalviel. In situ infrared characterisation of the interfacial oxide during the anodic dissolution of a silicon electrode in fluoride electrolytes. *Surface Science*, 1996, **365**, 1.
93. Y.-B. Park and S.-W. Rhee. Optoelectronic properties of fluorine-doped silicon nitride thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **343**, 33.
94. T. Solomun, A. Schimanski, H. Sturm, and E. Illenberger. Reactions of amide group with fluorine as revealed with surface analytics. *Chemical Physics Letters*, 2004, **387**, 312.

95. W. A. P. Claassen, W. G. J. N. Valkenburg, F. H. P. M. Habraken, and Y. Tamminga. Characterization of Plasma Silicon Nitride Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, **130**, 2419.
96. W. A. Lanford and M. J. Rand. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. *Journal of Applied Physics*, 1978, **49**, 2473.
97. R. Chow, W. A. Lanford, W. Ke-Ming, and R. S. Rosler. Hydrogen content of a variety of plasma-deposited silicon nitrides. *Journal of Applied Physics*, 1982, **53**, 5630.
98. C. Biasotto, J. A. Diniz, A. M. Daltrini, S. A. Moshkalev, and M. J. R. Monteiro. Silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition for micromechanical system applications. *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 7777.
99. A. N. Saxena and O. Tkal. Determination of the Etch Rate and the Refractive Index of Silicon Nitride Films with an Ellipsometer. *Journal of The Electrochemical Society*, 1968, **115**, 227.
100. C. R. Barnes and C. R. Geesner. Silicon Nitride Thin Film Dielectric. *Journal of The Electrochemical Society*, 1960, **107**, 98.
101. N. C. Tombs. Silane method for making silicon nitride. 1965,
102. J. T. Milek. Silicon Nitride for Microelectronic Applications: Part 1 Preparation and Properties. 1971: Springer US.
103. W. van Gelder and V. E. Hauser. The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, **114**, 869.
104. V. Y. Doo, D. R. Nichols, and G. A. Silvey. Preparation and Properties of Pyrolytic Silicon Nitride. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, **113**, 1279.
105. T. L. Chu, C. H. Lee, and G. A. Gruber. The Preparation and Properties of Amorphous Silicon Nitride Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, **114**, 717.
106. L. F. Cordes. Evidence of Excess Silicon in Reactively Sputtered Silicon Nitride Films. *Applied Physics Letters*, 1967, **11**, 383.
107. D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, and E. A. Taft. Properties of  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  Films on Si. *Journal of The Electrochemical Society*, 1968, **115**, 311.
108. V. Y. Doo, D. R. Kerr, and D. R. Nichols. Property Changes in Pyrolytic Silicon Nitride with Reactant Composition Changes. *Journal of The Electrochemical Society*, 1968, **115**, 61.
109. K. E. Bean, P. S. Gleim, R. L. Yeakley, and W. R. Runyan. Some Properties of Vapor Deposited Silicon Nitride Films Using the  $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$  System. *Journal of The Electrochemical Society*, 1967, **114**, 733.
110. N. C. Tombs, F. A. Sewell, and J. J. Comer. Solid Solution in the Silicon Nitride-Silicon Dioxide System. *Journal of The Electrochemical Society*, 1969, **116**, 862.
111. L. M. Loewenstein and C. M. Tipton. Chemical Etching of Thermally Oxidized Silicon Nitride: Comparison of Wet and Dry Etching Methods. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991, **138**, 1389.
112. S. M. Hu. Properties of Amorphous Silicon Nitride Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966, **113**, 693.
113. A. R. Janus and G. A. Shirn. Preparation and Properties of Reactively Sputtered Silicon Nitride. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1967, **4**, 37.
114. V. K. Rathi, M. Gupta, and O. P. Agnihotri. The dependence of etch rate of photo-CVD silicon nitride films on  $\text{NH}_4\text{F}$  content in buffered HF. *Microelectronics Journal*, 1995, **26**, 563.
115. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heubeger, and H. Baumgärtel. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behaviour of Passivation Layers. *Journal of Electrochemical Society*, 1990, **137**, 3612.

116. F. H. P. M. Habraken and A. E. Kuiper. Oxidation of silicon (oxy)nitride and nitridation of silicon dioxide: Manifestations of the same chemical reaction system? *Thin Solid Films*, 1990, **193**, 665.
117. F. H. P. M. Habraken and A. E. Kuiper. Silicon nitride and oxynitride films. *Materials Science and Engineering: R*, 1994, **12**, 123.
118. Y.-L. Li, Y. Liang, F. Zheng, K. Xiao, Z.-Q. Hu, and T. Shun. Fourier transformation infrared investigation of surface oxidation of ultrafine  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders. *Journal of Materials Science Letters*, 1995, **14**, 713.
119. C. A. Deckert. Etching of CVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in Acidic Fluoride Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 1978, **125**, 320.
120. M. M. Sung, G. J. Kluth, and R. Maboudian. Formation of alkylsiloxane self-assembled monolayers on  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . *Journal of American Vacuum Society*, 1999, 540.
121. N. Lange, P. M. Dietrich, A. Lippitz, N. Kulak, and W. E. S. Unger. New azidation methods for the functionalization of silicon nitride and application in copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC). *Surface and Interface Analysis*, 2016, **48**, 621.
122. M. Rosso, M. Giesbers, A. Arafat, K. Schroën, and H. Zuilhof. Covalently Attached Organic Monolayers on SiC and  $\text{Si}_x\text{N}_4$  Surfaces: Formation Using UV Light at Room Temperature. *Langmuir*, 2009, **25**, 2172.
123. A. Arafat, M. Giesbers, M. Rosso, E. J. R. Sudhölter, K. Schroën, R. G. White, L. Yang, M. R. Linford, and H. Zuilhof. Covalent Biofunctionalization of Silicon Nitride Surfaces. *Langmuir*, 2007, **23**, 6233.
124. L.-H. Liu, W. J. I. Debenedetti, T. Peixoto, S. Gokalp, N. Shafiq, J.-F. Veyan, D. J. Michalak, R. Hourani, and Y. J. Chabal. Morphology and chemical termination of HF-etched  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surfaces. *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, 261603.
125. V. M. Bermudez. First-Principles Study of the Initial Reaction of OH- and O-Terminated  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  Surfaces with Hydrogen Fluoride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 13699.
126. V. M. Bermudez. Wet-Chemical Treatment of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Surfaces Studied Using Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, F31.
127. P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer. Etching of Silicon in NaOH Solutions - Electrochemical Studies of n-Si(111) and (100) and Mechanism of the Dissolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 1993, **140**, 1018.
128. J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science*, 1999, **286**, 1550.
129. M. M. Deshmukh, D. C. Ralph, M. Thomas, and J. Silcox. Nanofabrication using a stencil mask. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**, 1631.
130. H. Ni, H.-J. Lee, and A. G. Ramirez. A robust two-step etching process for large-scale microfabricated  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  MEMS membranes. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, **119**, 553.
131. S. J. Patil and S. A. Gangal. Activated reactive evaporation deposited silicon nitride as a masking material for MEMS fabrication. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, **15**, 1956.
132. R. K. Kummamuru, L. Hu, L. Cook, M. Y. Efremov, E. A. Olson, and L. H. Allen. A close proximity self-aligned shadow mask for sputter deposition onto a membrane or cavity. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2008, **18**, 095027.
133. B. Folkmer, P. Steiner, and W. Lang. Silicon nitride membrane sensors with monocrystalline transducers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1995, **51**, 71.
134. N. Ou, J. H. Shyu, H. M. Lee, and J. C. Wu. Diameter-dependent guided resonance of dielectric hole-array membrane. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2009, **27**, 3183.

135. S. Sharma, M. K. Sunkara, M. M. Crain, S. F. Lyuksyutov, S. A. Harfenist, K. M. Walsh, and R. W. Cohn. Selective plasma nitridation and contrast reversed etching of silicon. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2001, **19**, 1743.
136. M. A. F. van den Boogaart, G. M. Kim, R. Pellens, J.-P. van den Heuvel, and J. Brugger. Deep-ultraviolet-microelectromechanical systems stencils for high-throughput resistless patterning of mesoscopic structures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2004, **22**, 3174.
137. A. Faucheuix, A. C. Gouget-Laemmel, C. Henry de Villeneuve, R. Boukherroub, F. Ozanam, P. Allongue, and J.-N. Chazalviel. Well-defined carboxyl-terminated alkyl monolayers grafted onto H-Si(111): packing density from a combined AFM and quantitative IR study. *Langmuir*, 2006, **22**, 153.
138. D. Aureau, K. Ridier, B. Bérini, Y. Dumont, N. Keller, J. Vigneron, M. Bouteemy, A. Etcheberry, and A. Fouchet. Advanced analysis tool for X-ray photoelectron spectroscopy profiling: Cleaning of perovskite SrTiO<sub>3</sub> oxide surface using argon cluster ion source. *Thin Solid Films*, 2016, **601**, 89.
139. S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron, and A. Etcheberry. Kinetics of Electrochemical Derivatization of the Silicon Surface by Grignards. *Langmuir*, 2002, **18**, 5851.
140. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation.
141. P. Launer. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations. in *Silicone Compounds Register and Review*, B.A.e.a.P. Systems, Editor. 1987. p. 100.
142. D. Cook. Protonation Site in Organic Bases from Infrared X-H Deformation Modes. *Canadian Journal of Chemistry*, 1964, **42**, 2292.
143. V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and S. B. Christman. Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology. *Applied Physics Letters*, 1988, **53**, 998.
144. P. K. Smith, R. I. Krohn, G. T. Hermanson, A. K. Mallia, F. H. Gartner, M. D. Provenzano, E. K. Fujimoto, N. M. Goeke, B. J. Olson, and D. C. Klenk. Measurement of protein using bicinchoninic acid. *Analytical Biochemistry*, 1985, **150**, 76.
145. S. E. Kakabakos, P. E. Tyllianakis, G. P. Evangelatos, and D. S. Ithakissios. Colorimetric determination of reactive solid-supported primary and secondary groups. *Biomaterials*, 1994, **15**, 289.
146. M. Ghasemi, M. Minier, M. Tatoulian, and F. Arefi-Khonsari. Determination of Amine and Aldehyde Surface Densities: Application to the Study of Aged Plasma Treated Polyethylene Films. *Langmuir*, 2007, **23**, 11554.
147. V. Krchňák, J. Vágner, and M. Lebl. Noninvasive continuous monitoring of solid-phase peptide synthesis by acid-base indicator. *International Journal of Peptide and Protein Research*, 1988, **32**, 415.
148. A. Akkoyun and U. Bilitewski. Optimisation of glass surfaces for optical immunosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2002, **17**, 655.
149. M. M. Bradford. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 1976, **72**, 248.
150. H. J. Chial, H. B. Thompson, and A. G. Splitterber. A Spectral Study of the Charge Forms of Coomassie Blue G. *Analytical Biochemistry*, 1993, **209**, 258.
151. G. Coussot, O. Vandenebeele-Trambouze, I. Desvignes, M. dobrijevic, A. Le Postollec, and P. Chazalnoel. Procédé de détection et de quantification d'une molécule comprenant au moins une fonction amine sur un support solide. 2009, FR2928457\_A1.

152. G. Coussot, C. Perrin, T. Moreau, M. Dobrijevic, A. Le Postollec, and O. Vandenabeele-Trambouze. A rapid and reversible colorimetric assay for the characterization of aminated solid surfaces. *Anal Bioanal Chem*, 2011, **399**, 1061.
153. Thermo Scientific XPS - Online Knowledge Base. Available from: <http://xpssimplified.com/elements/fluorine.php>.
154. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50–2000 eV range. *Surface and Interface Analysis*, 1991, **17**, 927.
155. R. C. Anderson, R. S. Muller, and C. W. Tobias. Chemical Surface Modification of Porous Silicon. *The Electrochemical Society*, 1993, **140**, 1393.
156. V. Dubin, C. Vieillard, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel. Preparation and Characterization of Surface-Modified Luminescent Porous Silicon. *Physica Status Solidi (b)*, 1995, **190**, 47.
157. V. M. Gun'ko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, and J. P. Blitz. Mechanism and Kinetics of Hexamethyldisilazane Reaction with a Fumed Silica Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **228**, 157.
158. R. Stine, C. L. Cole, K. M. Ainslie, S. P. Mulvaney, and L. J. Whitman. Formation of primary amines on silicon nitride surfaces: a direct, plasma-based pathway to functionalization. *Langmuir*, 2007, **23**, 4400.
159. P. Allongue, V. Costa-Kieling, and H. Gerischer. Etching Mechanism and Atomic Structure of H-Si(111) Surfaces Prepared in NH<sub>4</sub>F. *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, 1353.
160. P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, S. Morin, R. Boukherroub, and D. D. M. Wayner. The preparation of flat H-Si (111) Surfaces in 40 % NH<sub>4</sub>F revisited. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 4591.
161. K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, and J. W. Rabalais. Formation of C–N thin films by ion beam deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1995, **13**, 2110.
162. A. P. Dementjev, A. de Graaf, M. C. M. van de Sanden, K. I. Maslakov, A. V. Naumkin, and A. A. Serov. X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase in carbon–nitrogen films. *Diamond and Related Materials*, 2000, **9**, 1904.
163. P. Martin, R. Netterfield, T. Kinder, and A. Bendavid. Optical properties and stress of ion-assisted aluminum nitride thin films. *Applied Optics*, 1992, **31**, 6734.
164. J. A. Thornton and D. W. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, 1989, **171**, 5.
165. G. Lucovsky. Chemical effects on the frequencies of Si–H vibrations in amorphous solids. *Solid State Communications*, 1979, **29**, 571.
166. G. Lucovsky. Relation of Si–H vibrational frequencies to surface bonding geometry. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1979, **16**, 1225.
167. S. N. Sahu, T. S. Shi, P. W. Ge, J. W. Corbett, A. Hiraki, T. Imura, M. Tashiro, and V. A. Singh. Correlation between the observed infrared stretching frequency and the bond character of the Si–H bond. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, **77**, 4330.
168. K. P. Fears, S. E. Creager, and R. A. Latour. Determination of the Surface pK of Carboxylic- and Amine-Terminated Alkanethiols Using Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *Langmuir*, 2008, **24**, 837.
169. G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, and Y. J. Chabal. Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation. *Physical Review Letters*, 1990, **65**, 504.
170. J. E. Headrick and C. L. Berrie. Alternative Method for Fabricating Chemically Functionalized AFM Tips : Silane Modification of HF-Treated Si 3 N 4 Probes. *Langmuir*, 2004, 4124.

171. L. A. Wenzler, G. L. Moyes, L. G. Olson, J. M. Harris, and T. P. Beebe. Single-Molecule Bond-Rupture Force Analysis of Interactions between AFM Tips and Substrates Modified with Organosilanes. *Analytical Chemistry*, 1997, **69**, 2855.
172. L. A. Wenzler, G. L. Moyes, G. N. Raikar, R. L. Hansen, J. M. Harris, T. P. Beebe, L. L. Wood, and S. S. Saavedra. Measurements of Single-Molecule Bond-Rupture Forces between Self-Assembled Monolayers of Organosilanes with the Atomic Force Microscope. *Langmuir*, 1997, **13**, 3761.
173. V. V. Tsukruk and V. N. Bliznyuk. Adhesive and Friction Forces between Chemically Modified Silicon and Silicon Nitride Surfaces. *Langmuir*, 1998, **14**, 446.
174. D. V. Vezenov, A. Noy, L. F. Rozsnyai, and C. M. Lieber. Force Titrations and Ionization State Sensitive Imaging of Functional Groups in Aqueous Solutions by Chemical Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, **119**, 2006.
175. C. Ton-That, P. A. Campbell, and R. H. Bradley. Frictional Force Microscopy of Oxidized Polystyrene Surfaces Measured Using Chemically Modified Probe Tips. *Langmuir*, 2000, **16**, 5054.
176. T. Nakagawa. Sensing Molecular Density of Monolayers from Fluoroalkyltrichlorosilane Using Atomic Force Microscope Having a Tip Modified with Fluoroalkyltrichlorosilane Molecules. *Japanese Journal Of Applied Physics*, 1997, **36**, L162.
177. P. Wu, P. Hogreve, and D. W. Grainger. DNA and protein microarray printing on silicon nitride waveguide surfaces. *Biosensors and Bioelectronics*, 2006, **21**, 1252.
178. R. A. Williams and H. W. Blanch. Covalent immobilization of protein monolayers for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 1994, **9**, 159.
179. F. Ghasemi, E. S. Hosseini, X. Song, D. S. Gottfried, M. Chamanzar, M. Raeiszadeh, R. D. Cummings, A. A. Eftekhar, and A. Adibi. Multiplexed detection of lectins using integrated glycan-coated microring resonators. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, **80**, 682.
180. T. Thien Dien, N. Anh Tuan, P. Khoa Nhat Thanh, T. An Thu Thi, D. Tin Chanh Duc, and D. Chien Mau. Modification of silicon nitride surfaces with GOPES and APTES for antibody immobilization: computational and experimental studies. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, **6**, 045006.
181. S.-H. Lee, C.-S. Lee, D.-S. Shin, B.-G. Kim, Y.-S. Lee, and Y.-K. Kim. Micro protein patterning using a lift-off process with fluorocarbon thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, **99**, 623.
182. D. Caballero, E. Martinez, J. Bausells, A. Errachid, and J. Samitier. Impedimetric immunosensor for human serum albumin detection on a direct aldehyde-functionalized silicon nitride surface. *Analytica Chimica Acta*, 2012, **720**, 43.
183. K. L. Mittal. Silanes and other coupling agents. 1992, Utrecht.
184. F. Cattaruzza, A. Criscenti, A. Flamini, M. Girasole, G. Longo, A. Mezzi, and T. Prosperi. Carboxylic acid terminated monolayer formation on crystalline silicon and silicon nitride surfaces. A surface coverage determination with a fluorescent probe in solution. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 1461.
185. M.-J. Bañuls, V. González-Pedro, C. A. Barrios, R. Puchades, and Á. Maquieira. Selective chemical modification of silicon nitride/silicon oxide nanostructures to develop label-free biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **25**, 1460.
186. I. Keen, P. Broota, L. Rintoul, P. Fredericks, M. Trau, and L. Grøndahl. Introducing Amine Functionalities on a Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Surface: Comparing the Use of Ammonia Plasma Treatment and Ethylenediamine Aminolysis. *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 427.
187. E. H. Cordes and W. P. Jencks. On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, **84**, 832.
188. W. Qin, S. Long, M. Panunzio, and S. Biondi. Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, 2013, **18**, 12264.

189. Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed, and A. Altaie. Synthesis and characterization of Schiff's bases of sulfamethoxazole. *Organic and Medicinal Chemistry Letters*, 2014, **4**, 1.
190. A. Titz, Z. Radic, O. Schwardt, and B. Ernst. A safe and convenient method for the preparation of triflyl azide, and its use in diazo transfer reactions to primary amines. *Tetrahedron Letters*, 2006, **47**, 2383.
191. Y. Ma, J. Zheng, E. F. Amond, C. M. Stafford, and M. L. Becker. Facile Fabrication of "Dual Click" One- and Two-Dimensional Orthogonal Peptide Concentration Gradients. *Biomacromolecules*, 2013, **14**, 665.
192. V. Castro, H. Rodríguez, and F. Albericio. CuAAC: An Efficient Click Chemistry Reaction on Solid Phase. *ACS Combinatorial Science*, 2016, **18**, 1.
193. A. Arafat, K. Schroën, L. C. P. M. de Smet, E. J. R. Sudhölter, and H. Zuilhof. Tailor-made functionalization of silicon nitride surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 8600.
194. H. Zuilhof, K. Schroen, and A. A. Khamis. Tailor-Made Functionalized Silicon and/or Germanium Surfaces. 2005, WO 2005/123273 A1.
195. A. T. Nguyen, J. Baggerman, J. M. J. Paulusse, C. J. M. van Rijn, and H. Zuilhof. Stable Protein-Repellent Zwitterionic Polymer Brushes Grafted from Silicon Nitride. *Langmuir*, 2011, **27**, 2587.
196. R. K. Manova, S. P. Pujari, C. a. G. M. Weijers, H. Zuilhof, and T. a. van Beek. Copper-free click biofunctionalization of silicon nitride surfaces via strain-promoted alkyne-azide cycloaddition reactions. *Langmuir*, 2012, **28**, 8651.
197. Z. Pei and H. L. Hwang. Formation of silicon nano-dots in luminescent silicon nitride. *Applied Surface Science*, 2003, **212–213**, 760.
198. Y. Coffinier, R. Boukherroub, X. Wallart, J.-P. Nys, J.-O. Durand, D. Stiévenard, and B. Grandidier. Covalent functionalization of silicon nitride surfaces by semicarbazide group. *Surface Science*, 2007, **601**, 5492.
199. R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**, 5145.
200. A. Faucheu. Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique. 2005, Ecole Polytechnique.
201. M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, and C. E. D. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, **109**, 3559.
202. G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, and A. Tressaud. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds. *Carbon*, 1997, **35**, 175.
203. C. Godet, H. Sabbah, M. Hervé, S. Ababou-Girard, S. Députier, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, and F. Solal. Thermal stability of perfluorinated molecular monolayers immobilized on pulsed laser deposited amorphous carbon surfaces. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2010, **16**, 012003.
204. S. Delpeux, F. Beguin, R. Benoit, R. Erre, N. Manolova, and I. Rashkov. Fullerene core star-like polymers—1. Preparation from fullerenes and monoazidopolymers. *European Polymer Journal*, 1998, **34**, 905.
205. A. F. Craievich, I. Denicolo, and J. Doucet. Molecular motion and conformational defects in odd-numbered paraffins. *Physical Review B*, 1984, **30**, 4782.
206. A. B. Sieval, B. Van den Hout, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter. Molecular modeling of covalently attached alkyl monolayers on the hydrogen-terminated Si(111) surface. *Langmuir*, 2001, **17**, 2172.

207. M. P. Stewart and J. M. Buriak. Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**, 7821.
208. X. Wang, R. E. Ruther, J. a. Streifer, and R. J. Hamers. UV-induced grafting of alkenes to silicon surfaces: photoemission versus excitons. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 4048.
209. V. H. Dalvi and P. J. Rossky. Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**, 13603.
210. H. J. Issaq. A Century of Separation Science. 2002, New York: CRC Press.
211. A. Faucheuix, A. C. Gouget-Laemmel, P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, F. Ozanam, and J.-N. Chazalviel. Mechanisms of thermal decomposition of organic monolayers grafted on (111) silicon. *Langmuir*, 2007, **23**, 1326.
212. H. Sabbah. Fonctionnalisation de la surface de couches minces de carbone amorphe. in *Thèse*. 2008.
213. H. Sabbah, J. P. Conde, V. Chu, A. Zebda, S. Ababou-Girard, F. Solal, and C. Godet. Thermal grafting of fluorinated molecular monolayers on doped amorphous silicon surfaces. *Journal of Applied Physics*, 2009, **105**, 064914.
214. N. S. Bhairamadgi, S. P. Pujari, C. J. M. van Rijn, and H. Zuilhof. Adhesion and Friction Properties of Fluoropolymer Brushes: On the Tribological Inertness of Fluorine. *Langmuir*, 2014, **30**, 12532.
215. Z. Wang and H. Zuilhof. Self-healing fluoropolymer brushes as highly polymer-repellent coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 2408.
216. Z. Wang and H. Zuilhof. Antifouling Properties of Fluoropolymer Brushes toward Organic Polymers: The Influence of Composition, Thickness, Brush Architecture, and Annealing. *Langmuir*, 2016, **32**, 6571.
217. S. de Monredon - Senani. Interaction Organosilanes / Silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. in *Physique et Chimie des Matériaux*. 2004, UNIVERSITÉ PARIS VI.
218. Chapter 4 Quantification of the silanol number. in *Studies in Surface Science and Catalysis*, E.F. Vansant, P.V.D. Voort, and K.C. Vrancken, Editors. 1995, Elsevier. p. 79.
219. J. H. De Boer and J. M. Vleeskens. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen. Series B*, 1957, **60**, 45.
220. R. Denoyel, J. C. Glez, and P. Trens. Grafting  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane onto silica: consequence on polyacrylic acid adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **197**, 213.
221. Y. J. Chabal. Surface infrared spectroscopy. *Surface Science Reports*, 1988, **8**, 211.
222. N. J. Harrick. Electric Field Strengths at Totally Reflecting Interfaces. *Journal of the Optical Society of America*, 1965, **55**, 851.

# Annexe A

## Annexe expérimentale

### A.1 Matériel

#### A.1.1 Informations générales

Les solutions de décapage (HF 50%, NH<sub>4</sub>F 40%), de nettoyage (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) et les solvants (acide acétique glacial, dichlorométhane, tétrahydrofurane, éthanol absolu anhydre) sont de qualité semi-conducteur ou VLSI Selectipur (concentration d'impuretés < 10-100 ppb) commercialisées par Carlo Erba ou Sigma-Aldrich. Le méthanol est commercialisé par Acros Organics. Le chloroforme deutéré (99,80 % D) et l'eau lourde (99,90 % D) sont commercialisés par Euriso-Top. L'hydroxyde de potassium, le bleu de Coomassie (Brilliant Blue G, 90 %), l'hexaméthyldisilazane (> 99 %), le 1-décène (97 %), l'hexaméthyldisiloxane (> 98,5 %), le bromodécane (98 %), le Florisil®, le 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène (99%) et l'acide trifluoroacétique sont commercialisés par Sigma-Aldrich. Le tétraméthyldisilazane (98 %) est commercialisé par Alfa Aesar. L'eau de rinçage et de préparation des solutions est une eau ultra pure produite par une station Millipore assurant une résistivité de 18,2 MΩ.cm.

#### A.1.2 Substrats

##### Silicium cristallin

Le fournisseur du silicium est Siltronix. Le silicium est monocristallin, poli sur les deux faces, d'orientation (111) ou (100), de type p (dopé au bore) et d'épaisseur 525 microns.

Le silicium utilisé est de type float zone (purifié par fusion de zone). Ce procédé permet de minimiser la quantité d'oxygène contenu dans le volume, ce qui est important pour les mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR, puisqu'il permet d'éviter la bande l'absorption de l'oxygène interstitiel à 1100 cm<sup>-1</sup>.

##### Dépôt des couches de Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub>

La couche de nitrure de silicium est déposée par pulvérisation cathodique magnétron à Saint-Gobain Recherche. Elle est déposée sur différents substrats selon l'utilisation qui en est faite. La couche est principalement déposée sur chacune des faces du *wafer* de silicium (non décapé) décrit précédemment pour faciliter les caractérisations spectroscopiques (notamment infrarouge). Elle est également déposée sur verre pour les tests de vieillissement.

La cible utilisée est une cible de silicium dopée aluminium (8 % en masse). La pression d'entrée est de 9.10<sup>-6</sup> mbar, celle de la chambre de dépôt est de 1,5 µbar. La puissance est de

2300 W. Les flux d'argon et d'azote sont réglés pour obtenir la stœchiométrie souhaitée. La vitesse du plateau est ajustée afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée : plus la vitesse du plateau est élevée, moins la couche est épaisse. Cette épaisseur est contrôlée à la fois par des mesures de profilométrie (Dektak 8 Veeco) et par ellipsométrie (voir section A.6). Celle-ci est comprise entre 20 et 40 nm afin de limiter l'absorption lors des mesures infrarouge (en mode réflexion totale atténuee).

## A.2 Décapage des surfaces de nitrure de silicium et de silicium

### Décapage par voie liquide

Lors de cette étape, toutes les manipulations sont réalisées dans des piluliers en Téflon. L'utilisation des ions F<sup>-</sup> au cours du décapage proscrit l'utilisation de récipients en verre de silice.

L'échantillon et les piluliers Téflon sont d'abord nettoyés avec une solution de « piranha » H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3/1 (v/v) à 100°C, pendant au moins 10 min. Ce traitement permet d'éliminer toute trace de contamination organique. La surface est ensuite rincée abondamment à l'eau ultrapure et conservée dans celle-ci jusqu'au décapage, afin d'éviter toute contamination organique de la surface. L'échantillon est ensuite immergé dans une solution de décapage. La surface de nitrure de silicium est décapée soit dans une solution d'acide fluorhydrique HF (0,02 %, 0,2 %, 2 % ou 5 % - 0,01 M, 0,12 M, 1,2 M ou 2,9 M, 15 s ou 30 s), de fluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>F (40% - 12,0 M, 1 min à 60 min) ou d'hydroxyde de potassium (80°C, 0,1 M à 3,5 M, 30 s à 300 s). La surface de silicium est décapée pendant 5 s dans une solution d'acide fluorhydrique HF 50 %. L'échantillon est finalement rincé rapidement à l'eau ultrapure et soigneusement séché à l'azote.

### Dosage des NH<sub>x</sub> de surface par la méthode du bleu de Coomassie (CBB)

Afin de mettre en évidence la présence ou l'absence de liaisons NH<sub>x</sub> après le décapage, un dosage chimique des liaisons de surface est effectué. Après l'étape de nettoyage dans une solution de « piranha » (échantillon de référence) et de retrait de la couche d'oxyde au HF 0,2% ou 2% 30 s, NH<sub>4</sub>F 40% 15 min ou KOH 1 M 90 s 80°C, la surface de Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> est protonée dans une solution S1 méthanol /acide acétique /eau (10 % /5 % /85 % en volume) de pH 2,4, pendant 10 min sous agitation argon. La surface est ensuite plongée pendant 15 min sous agitation argon dans une solution S2 de CBB, avec [CBB] = 0,1 g.L<sup>-1</sup> dans une solution méthanol /acide acétique /eau (10 % /5 % /85 % en volume). L'échantillon est ensuite rincé 3 x 10 min dans S1 puis 10 min dans de l'eau ultrapure MilliQ et est séché à l'azote. La surface est enfin plongée dans une solution S3 (tampon ammoniacal/MeOH = 1/1 (v/v)), pH 11 de volume précis pendant 5 min sous agitation argon. L'absorbance de la solution obtenue est ensuite mesurée à 611 nm par spectroscopie UV-Visible (voir section A.6).

### Dosage des Si-OH de surface par silanisation

La surface de Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> fraîchement décapée (HF 0,2% ou 2% 30 s, NH<sub>4</sub>F 40% 15 min ou KOH 1 M 90 s 80°C) est plongée 1 min dans l'hexaméthyldisilazane (HMDS), puis rincée 2 min dans le dichlorométhane, séchée sous azote et caractérisée par spectroscopie infrarouge en mode ATR. Pour la courbe de calibration infrarouge, des solutions d'hexaméthyldisiloxane (HMDSO)

de différentes concentrations (0,0075 à 0,06 M) sont préparées dans le chloroforme deutéré et sont mesurées dans une cellule infrarouge *in-situ*, en utilisant un prisme de silicium oxydé (angle de 44,5°) comme fenêtre infrarouge.

#### Dosage des Si-H de surface

Pour la courbe de calibration infrarouge, des solutions de tétraméthyldisilazane (TMDS) de différentes concentrations (0,015 à 0,06 M) sont préparées dans l'éthanol absolu et sont mesurées dans une cellule infrarouge *in-situ*, en utilisant un prisme de silicium oxydé (angle de 45,5°) comme fenêtre infrarouge.

#### Plasma d'hydrogène

Après un décapage HF 0,2% (0,12 M) 30 s, une seule face des échantillons de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  est exposée à un plasma d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) radiofréquence 13,56 MHz, d'une puissance de  $\sim 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ , à une pression d' $\text{H}_2 \sim 200 \text{ mbar}$ , à température ambiante, pendant un temps variant de 10 s à 720 s.

### A.3 Greffage de molécules organiques sur la surface du nitrure de silicium, du silicium cristallin ou du verre

Pour l'ensemble des fonctionnalisations, la verrerie utilisée est soigneusement lavée dans des solvants organiques (acétone et éthanol) et au détergent (TFD4 de Franklab) afin d'éliminer le maximum de contaminations organiques. La verrerie est ensuite rincée à l'eau ultrapure et séchée à l'étuve au moins une nuit.

#### Greffage du 1-décène

Afin d'éviter toute oxydation de la surface, il est nécessaire de limiter au maximum l'eau et l'oxygène dans le milieu réactionnel. Le 1-décène utilisé est donc dégazé à chaud, dans le but d'ôter l'eau sous argon dans un Schlenk, en quartz pour l'irradiation à 254 nm, en verre dans les autres cas (activation thermique ou UV 312 nm). Le 1-décène est au préalable purifié sur colonne de silice, afin d'éliminer les impuretés résiduelles (peroxydes). Pour cela, le Florisil® est utilisé pour sa capacité à capter les molécules protiques grâce à ses groupements MgO.

La surface de nitrure de silicium (ou du silicium) est décapée une première fois dans une solution d'acide fluorhydrique (30 s 0,2 % pour le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , 30 s 2 % pour le  $\text{Si}_5\text{N}_4$  et 5 s 50 % pour le Si(111)) et est mesurée en infrarouge en mode ATR afin d'obtenir la surface de référence. Afin d'éviter tout début d'oxydation, la surface est de nouveau traitée dans les mêmes conditions à l'acide fluorhydrique au dernier moment. L'échantillon fraîchement décapé et rincé, est directement transféré dans le Schlenk en continuant le dégazage à l'argon à température ambiante pendant 15 min. Le Schlenk est ensuite fermé hermétiquement.

Lorsque l'activation est thermique, le Schlenk est placé 24 h dans un bloc chauffant à environ 180°C. Dans le cas de l'irradiation UV, il est placé entre 3 h et 24 h dans un réacteur UV constitué de 8 tubes. La puissance d'irradiation fournie à l'échantillon est de 5  $\text{mW.cm}^{-2}$ .

La surface est particulièrement difficile à rincer et doit donc être soumise à un rinçage approfondi : typiquement quatre fois de suite 5 min dans le tétrahydrofurane (THF) sous ultrasons et 5 min dans le dichlorométhane. La surface est ensuite séchée sous argon et est caractérisée par spectroscopie infrarouge en mode ATR et par spectroscopie XPS.

#### Greffage du 1-bromodécane

Le 1-bromodécane est également dégazé à chaud sous argon dans un Schlenk. Comme pour le 1-décène, la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  est décapée une première fois dans une solution d'acide fluorhydrique (30 s, 0,2) et est mesurée en infrarouge en mode ATR afin d'obtenir la surface de référence. Elle est de nouveau traitée à l'acide fluorhydrique au dernier moment (30 s, 0,2 %). L'échantillon fraîchement décapé et rincé, est directement transféré dans le Schlenk en continuant le dégazage à l'argon à température ambiante pendant 15 min. Le Schlenk est ensuite fermé hermétiquement. Le Schlenk est placé 24 h dans un bloc chauffant à 110°C. La surface est ensuite rincée de nombreuses fois au THF et au dichlorométhane, mise sous ultrasons dans les mêmes solvants et séchée sous argon. La surface est stockée sous azote en attendant la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR et/ou par spectroscopie XPS.

#### Greffage du 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène

Le 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène est dégazé dans un Schlenk pendant quelques minutes sous argon. Il subit ensuite un cycle « gel, pompe, dégel » afin d'éliminer l'oxygène présent en solution. Pour cela, le Schlenk est relié à une pompe à vide, puis est plongé dans de l'azote liquide jusqu'au gel total du perfluorodécène. Le vide est ensuite réalisé dans le Schlenk pendant 3 min. Le réactif est ensuite remis à l'état liquide par réchauffement à l'air ambiant sous vide. Ce cycle est réalisé quatre fois avant l'introduction en boite à gants.

Comme précédemment, la surface de l'échantillon est décapée une première fois dans une solution d'acide fluorhydrique (30 s 2 % pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et 5 s 50 % pour le Si(111)) et est mesurée en infrarouge en mode ATR afin d'obtenir la surface de référence. Afin d'éviter tout début d'oxydation, la surface est de nouveau traitée à l'acide fluorhydrique au dernier moment.

L'introduction de la solution de 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène et de l'échantillon dans le réacteur se fait en boîte à gants. Le réacteur est bien fermé hermétiquement à l'aide d'un joint téflon/polyéthylène et il est chauffé à 230°C pendant 16 h.

L'échantillon est ensuite rincé dans une solution 3% d'acide trifluoroacétique dans le THF (10 min), puis dans le THF (deux fois 5 min) et enfin dans le dichlorométhane (deux fois 5 min) et est séché sous argon. La surface est stockée sous azote en attendant la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode ATR et/ou par spectroscopie XPS.

#### Greffage du n-décyltriéthoxysilane

Le verre est poli au Cerox (oxyde de cérium). Une étape de primage est ensuite réalisée à partir du tétraéthylorthosilicate ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  – TEOS), afin de former une sous-couche améliorant le greffage du silane. Ce composé est hydrolysé pendant une heure sous agitation à température ambiante dans une solution de TEOS à 0,3 % (masse) dans un solvant isopropanol / HCl (0,3 M) (90 % / 10 % en masse). Il est ensuite déposé par chiffonnage sur le verre : un chiffon de salle blanche est placé sur un support en verre de 10 cm de largeur et imbibé avec la solution au

moyen d'une pipette, la surface est ensuite chiffonnée selon un circuit croisé pour bien couvrir toute la surface. Après 10 min de séchage, la couche de n-décyldiméthoxysilane peut être déposée. Le composé est préalablement hydrolysé pendant une heure sous agitation à température ambiante dans une solution de n-décyldiméthoxysilane à 3 % (masse) dans un solvant isopropanol / HCl (0,3 M) (90 % / 10 % en masse). Il est ensuite déposé par chiffonnage sur le verre. Après 10 min de séchage, l'excès de silane est retiré avec de l'isopropanol.

## A.4 Vieillissement des couches en brouillard salin neutre

Le test de vieillissement en brouillard salin neutre (BSN) est un test de vieillissement accéléré qui consiste à exposer les échantillons dans des vapeurs salines. Ce test en atmosphère corrosive a pour but d'être plus proche des conditions atmosphériques qu'un test d'immersion en solution. Ce test est réalisé dans une enceinte de corrosion au brouillard salin Erichsen permettant de contrôler la température (35°C), le pH (7) et la concentration de NaCl (50 g.L<sup>-1</sup>). Pour ces tests, les couches organiques sont greffées dans les mêmes conditions que précédemment, sur une couche de nitride de silicium déposée sur verre (une seule face). Les échantillons mesurent 5 x 5 cm<sup>2</sup>.

## A.5 Les techniques d'analyse de surface

### Spectroscopie de photoélectrons X

Les mesures XPS sont effectuées avec les spectromètres *Thermo K-Alpha*, *Thermo-VG Escalab 250Xi* ou *Thermo Theta Probe* (mesures résolues en angle) à l'Institut Lavoisier. Une source de rayons X monochromatique Al K $\alpha$  (1486,6 eV) est utilisée pour l'excitation. La détection est effectuée perpendiculairement à la surface de l'échantillon, en utilisant un mode d'analyse d'énergie constante (énergie passante 20 eV). Les spectres sont traités avec le logiciel *Thermo Fisher Scientific Avantage*. Le nitride de silicium n'étant pas conducteur et même isolant à certaines compositions ou épaisseurs, les pics XPS peuvent parfois se retrouver décalés vers de plus hautes énergies par effet de charge. Pour compenser ce décalage, l'énergie des pics est corrigée en fixant l'énergie du pic du carbone C1s à 285,0 eV.

Pour connaître la composition de la couche en profondeur, l'abrasion est effectuée avec une source d'argon ionique générant des ions Ar<sup>+</sup> monoatomiques à une énergie de 2000 eV. Cela permet d'abréger la couche de nitride à une vitesse d'environ 5 nm/min. Afin d'effectuer des abrasions moins rapides et moins impactantes pour la surface, l'abrasion par une source générant des clusters d'atomes d'argon Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> a également été utilisée. L'intérêt de ces clusters portant une seule charge pour un très grand nombre d'atome d'argon (figure 87) est de présenter une énergie par atome beaucoup plus faible. À la différence du projectile monoatomique qui s'implante, le cluster se désintègre au contact de la surface, sans implantation d'argon. L'abrasion par cluster ionique permet donc de simplement éliminer les contaminations de surface ou également d'effectuer des abrasions de la couche plus progressive et plus douce, en minimisant les effets de perturbation de la couche induits par le bombardement ionique et ainsi d'accéder à des informations plus résolues verticalement, ce qui par exemple peut aider à l'étude de monocouches.

L'analyse résolue en angle (AR-XPS) par le spectromètre *Theta probe* permet de séparer les photoélectrons selon leur angle de sortie par rapport à la surface. Ainsi, pour la même quantité de matière traversée, les électrons éjectés avec les angles les plus rasants proviennent des couches les plus surfaciques, comme notamment les espèces physisorbées uniquement présentes en extrême surface.

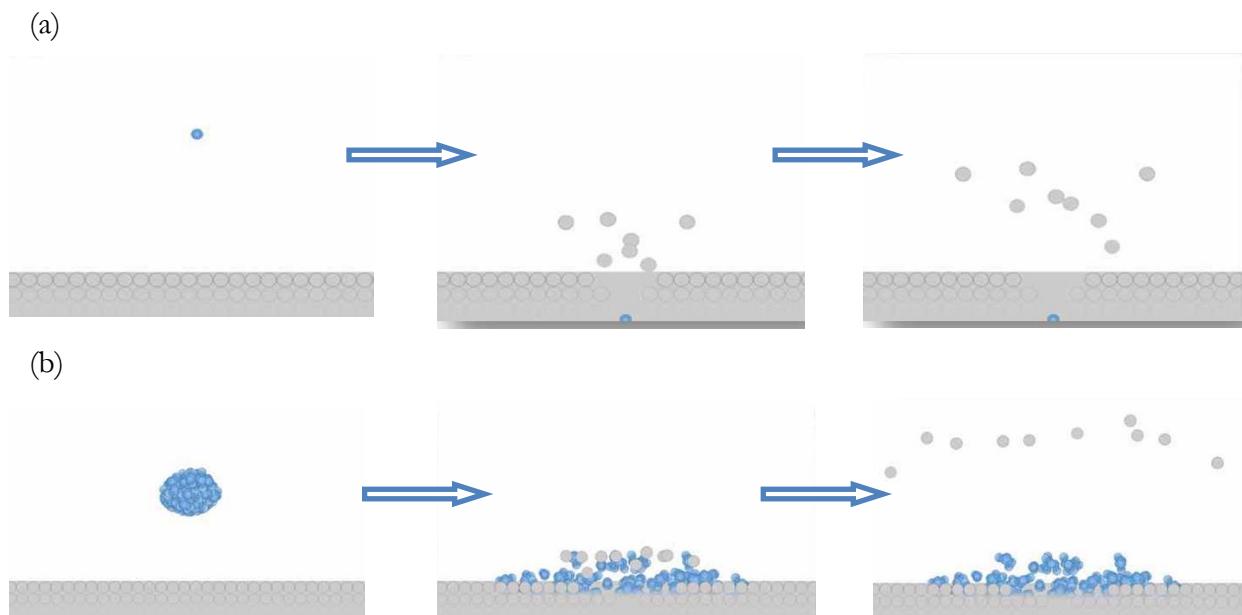


Figure 87 : Principe de l'abrasion argon ionique monoatomique (a) et sous forme de cluster (b).

#### Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en transmission

Les spectres FTIR en transmission sont enregistrés au laboratoire Physique de la Matière Condensée (PMC) sur un spectromètre FTIR *Bruker Equinox*, dans une chambre purgée à l'azote, dans la gamme spectrale de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup> (100 scans, résolution de 4 cm<sup>-1</sup>). La surface sondée se trouve inclinée à 45° sur le faisceau IR. Les spectres sont présentés en absorbance (logarithme népérien) en utilisant comme référence un spectre enregistré avant la modification de surface.

#### Spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR)

Les spectres ATR-FTIR sont enregistrés au laboratoire PMC sur un spectromètre FTIR *Bruker Equinox* ou sur un spectromètre FTIR *Bomem MB100*, couplé à un compartiment ATR externe purgé à l'azote, comprenant un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Tous les spectres sont enregistrés en polarisation s et p dans la gamme spectrale de 950 à 4000 cm<sup>-1</sup> (100 ou 4 × 100 scans, résolution de 4 cm<sup>-1</sup>). Pour les mesures IR-ATR, les échantillons sont façonnés en forme de prisme avec une dimension d'environ 20 × 15 × 0,5 mm<sup>3</sup>. Pour cela, des morceaux de *wafer* de silicium, sur lequel le nitrate de silicium a été déposé, sont collés à la cire dans un support en aluminium fabriqué spécifiquement. Ils sont ensuite polis par différentes étapes grâce à des papiers abrasifs de cinq tailles de grain décroissantes puis avec des pâtes diamantées (taille des grains de 6 à 1 µm) sur un feutre ras. Après récupération des échantillons polis, la graisse, les résidus de cire et les particules de poussière sont éliminés par rinçage dans de l'acétone, du trichloréthylène, de l'éthanol et enfin de l'eau MilliQ. L'angle des biseaux et les dimensions sont

précautionneusement mesurés après le polissage afin de calculer le nombre réel de réflexions internes (environ 25). Les spectres sont présentés en absorbance (logarithme népérien), sont normalisés par le nombre de réflexion et utilisent comme référence un spectre enregistré avant la modification de surface. La calibration est réalisée dans une cellule infrarouge en PTFCE faite sur mesure, d'un volume d'environ 0,5 mL. Le haut et le bas de la cellule sont connectés à un tube PTFE d'un diamètre de 0,8 mm, permettant de remplir la cellule avec la solution sans rompre la purge à l'azote de la chambre ATR du spectromètre. Sur un des côtés de cette cellule se trouve une ouverture circulaire (10 mm de diamètre), permettant à la solution d'être en contact direct avec la surface du prisme, l'étanchéité entre la solution et le prisme se faisant grâce à un joint torique. Cette ouverture correspond à 9,4 réflexions.

### Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie sont effectuées à Saint-Gobain Recherche avec un appareil de type *Woolam VASE* (Variable Angle spectroscopic ellipsometer) *M-2000 Xi*. Les spectres sont enregistrés sur la gamme spectrale de 200 à 1000 nm, avec 2 nm d'intervalle. Avant de réaliser les mesures, l'appareil est calibré grâce à un *wafer* de silicium de référence. Les données sont acquises pour deux angles d'incidence de 50° et 75°. Le mode high accuracy est sélectionné. Les données sont traitées avec le logiciel *Complete Ease*. Pour l'ajustement de l'empilement, le modèle de Tauc-Lorentz est choisi pour le nitrule de silicium.

### Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures ont été effectuées avec le microscope à force atomique *Bruker Veeco diNanoscope V-ICON* à Saint-Gobain Recherche. Le mode tapping a été utilisé avec pointes standards de nitrule de silicium (rayon de courbure 10 nm). Les images sont traitées avec le logiciel *Nanoscope Analysis*.

La rugosité moyenne quadratique des images est obtenue par la formule suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum Z_i^2}{N}}$$

### Angle de contact

Les angles de contact sont mesurés à Saint-Gobain Recherche avec un tensiomètre *Krüss DSA 100*, avec des gouttes d'eau de 3 µL. Pour chaque échantillon, la valeur fournie est la moyenne d'au moins cinq gouttes.

### Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres UV-Visible sont enregistrés au laboratoire PMC avec un spectrophotomètre *Cary 50* et une cuve d'absorption en quartz Hellma 6040 - UV, d'un volume maximal de 1400 µL et longueur du trajet optique de 10 mm, dans la gamme spectrale 400 – 800 nm.

### Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) 1H

Les spectres RMN sont enregistrés au laboratoire PMC avec un spectromètre *Bruker Ultrashield* 300 MHz. Le 1-décène est dilué dans le chloroforme deutéré.

### Spectrométrie de masse des ions secondaires (ToF-SIMS)

Les mesures SIMS sont effectuées à Saint-Gobain Recherche avec un spectromètre à temps de vol *TOF-SIMS 5* de *Ion-Tof*, en mode statique (analyse très superficielle permettant de déterminer la nature des éléments et molécules présentes), avec une source d'analyse  $\text{Bi}_3^+$ , une surface analysée de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , pendant 100 s. Les données sont traitées avec le logiciel d'analyse *SurfaceLab d'Ion-Tof*.

### Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus au laboratoire PMC à l'aide d'un diffractomètre *X'Pert PANalytical* en géométrie de Bragg-Brentano, utilisant une anode au cuivre ( $K\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ ) et un détecteur linéaire *X'Celerator*. Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : de  $10^\circ$  à  $27,5^\circ$   $2\theta$  et de  $29^\circ$  à  $80^\circ$   $2\theta$  (pour éviter le pic de Bragg des plans(111) du *waffer* de silicium à  $28,443^\circ$   $2\theta$ ), avec un pas angulaire de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 60 s, conduisant respectivement à des temps d'acquisition de 30 min et 23 min. Les diffractogrammes ont été analysés avec le logiciel *Highscore (PANalytical)* couplé à la base de données ICDD. Les échantillons ont été analysés sous air à la température ambiante.

### Rélectométrie des rayons X

Les analyses par rélectométrie ont été réalisées avec un diffractomètre haute résolution *D8 Discover (Bruker AXS)* en géométrie de faisceau parallèle monochromatisé, avec un monochromateur avant germanium utilisant une anode au cuivre ( $K\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ ) et un détecteur linéaire *LynxEye* en mode ponctuel (0 D). Une fente avant de divergence de 0,1 mm et des fentes arrières de Soller équatoriales de  $2,5^\circ$  ont été utilisées. Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : de  $0^\circ$  à  $4^\circ$   $2\theta$ , avec un pas angulaire de  $0,002^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 0,4 s. Les échantillons ont été mesurés sous air à la température ambiante. Les diffractogrammes ont été analysés avec le logiciel LEPTOS (version 7.7, Bruker AXS). Le modèle utilisé pour ajuster les courbes est un algorithme de Levenberg-Marquardt. L'empilement modélisé est le suivant : Si(111)/ $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ .

## Densité et cristallinité de la couche de nitrure de silicium

### B.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin de vérifier si la couche de nitrure de silicium est amorphe lorsqu'elle est déposée par pulvérisation cathodique magnétron sur la surface d'un *wafer* de Si(111), non désoxydé, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur la surface du Si(111) et sur le  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  déposé sur Si(111). Les résultats sont présentés en figure 88.

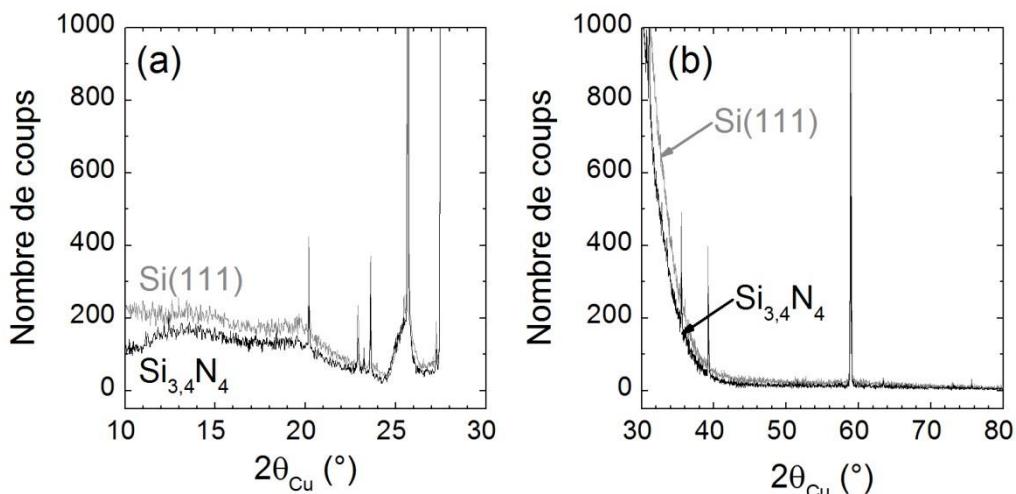


Figure 88 : Diffractogrammes d'un *wafer* de silicium (111) (gris) et d'une couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  déposée sur le Si(111) (noir). Les diffractogrammes ne sont pas mesurés sur toute la gamme de  $2\theta$  pour éviter le pic de Bragg des plans(111) du *wafer* de silicium à  $28,443^{\circ} 2\theta$ .

Des raies de diffraction sont présentes sur la surface du  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  mais elles sont toutes attribuées au *wafer* de silicium sur lequel la couche est déposée. Dans la limite de sensibilité des mesures de DRX, ces mesures indiquent que la couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  étudiée est amorphe.

## B.2 Caractérisation par réflectométrie des rayons X

Afin d'évaluer la densité des couches de nitrule de silicium, des mesures de réflectométrie d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  sont effectuées et le diffractogramme correspondant est présenté en figure 89.

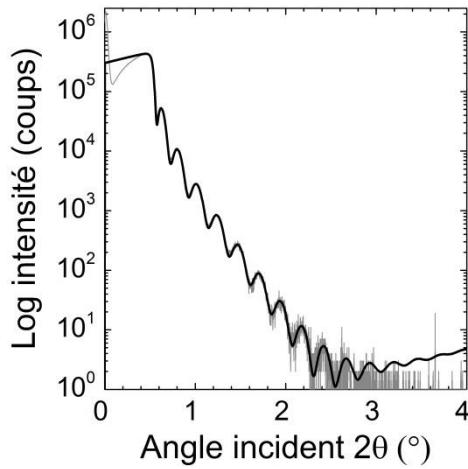


Figure 89 : Courbe de réflectivité d'une surface de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$  et son ajustement.

L'épaisseur de la couche, sa rugosité et sa densité sont déduites de l'ajustement de ce diffractogramme. L'épaisseur de la couche est déduite des mesures de réflectivité avec une grande précision (de l'ordre de 0,1 nm). L'épaisseur des couches est comprise entre 32 et 35 nm, cette valeur variant légèrement d'un dépôt à l'autre. Pour la détermination de la rugosité et de la densité de la couche de  $\text{Si}_{3,4}\text{N}_4$ , les deux paramètres sont corrélés entre-eux. La densité obtenue est typiquement de 3,0 + 0,2.

# Quantification absolue de la composition chimique de la surface

Une quantification de la composition chimique de la surface n'a été proposée que très récemment (en 2016) par Chabal et al. [6] et seulement de manière relative à une surface de référence, référence qui diffère d'un groupement étudié à l'autre. Il est cependant possible d'obtenir un ordre de grandeur en quantification absolue des valeurs fournies par Chabal et al. [6], en estimant le nombre de sites de surface de chacune des références qu'ils utilisent.

Pour les liaisons Si-F, la référence utilisée pour la calibration est une surface de Si(111), décapée au fluorure d'ammonium et donc atomiquement plane, pour laquelle un tiers des Si-H est remplacé par des Si-F. Ce nombre de Si-F correspond à un tiers de monocouche. Le nombre maximum de sites hydrogénés présents sur la surface du silicium (111) est de  $7,8 \cdot 10^{14}$  Si-H.cm<sup>-2</sup> [137]. La densité surfacique en Si-F du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> décapée au HF fournie par Chabal et al. de  $70 \pm 2$  % d'une monocouche correspondrait donc à  $5,5 \cdot 10^{14} \pm 0,2 \cdot 10^{14}$  Si-F.cm<sup>-2</sup>.

Pour les liaisons Si-OH, la référence est une surface d'oxyde de silicium. Le nombre moyen de silanols en surface de l'oxyde de silicium varie considérablement selon la nature de cet oxyde et la méthode de quantification (de  $2$  à  $8 \cdot 10^{14}$  OH.cm<sup>-2</sup>) [217, 218]. Une valeur moyenne souvent utilisée est celle déduite du calcul théorique de De Boer et vaut  $4,6 \cdot 10^{14}$  OH.cm<sup>-2</sup> [218, 219]. La densité surfacique en Si-OH du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> décapée au HF de  $37 \pm 16$  % de monocouche fournie par Chabal et al. correspondrait donc à  $1,7 \cdot 10^{14} \pm 0,7 \cdot 10^{14}$  Si-OH.cm<sup>-2</sup> (sans considérer l'erreur sur la densité de silanols sur la silice).

Pour la quantification des Si-NH<sub>2</sub>, la surface de référence est une couche d'oxyde de silicium fonctionnalisée avec des groupements  $-(CH_2)_{11}NH_2$  par silanisation avec l'amino-undécyltriéthoxysilane. Dans la littérature, différentes densités de greffage sont reportées pour la fonctionnalisation de l'oxyde de silicium par ce type de chaîne. Une valeur moyenne est par exemple fournie par Denoyel et al. et vaut  $4,8$  chaînes.cm<sup>-2</sup> ( $8 \mu\text{mol.m}^{-2}$ ) [220]. En prenant cette valeur, la densité surfacique en Si-NH<sub>2</sub> du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> décapée au HF de  $17 \pm 5$  % de monocouche fournie par Chabal et al. correspondrait donc à  $0,8 \cdot 10^{14}$  Si-NH<sub>x</sub>.cm<sup>-2</sup>.

Dans leur travaux, la surface du nitrate de silicium décapée serait donc composée quantitativement de  $5,5 \cdot 10^{14}$  Si-F.cm<sup>-2</sup>,  $1,7 \cdot 10^{14}$  Si-OH.cm<sup>-2</sup>,  $0,8 \cdot 10^{14}$  Si-NH<sub>x</sub>.cm<sup>-2</sup> et de liaisons Si-O-Si légèrement plus en profondeur.



## Annexe D

# Quantification des fluors de surface par XPS

---

Le nombre d'atomes de silicium sondés par unité de surface peut s'exprimer par la formule suivante :

$$N_{Si} = \frac{n_{Si} \times \mathcal{N}}{S} = \frac{d_{Si}}{M_{Si}} \times \frac{V}{S} \times \mathcal{N} = \frac{d_{Si}}{M_{Si}} \times \lambda \times \mathcal{N}$$

$N_{Si}/\text{cm}^2$  est le nombre d'atomes de silicium sondés par unité de surface,

$V$  est le volume sondé,

$S$  est la surface sondée,

$n_{Si}$  est la quantité de silicium dans le volume sondée,

$d_{Si}$  est la densité du silicium dans la couche,

$\lambda$  la profondeur d'échappement (le libre parcours moyen) des photoélectrons du silicium dans le nitrite de silicium (3,14 nm [154]),

$\mathcal{N}$  le nombre d'Avogadro ( $6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),

$M_{Si}$  la masse molaire du silicium ( $28,09 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

La densité du nitrite de silicium est donnée par la formule suivante :

$$\begin{aligned} d &= \frac{m_{Si} + m_N + m_O + m_{Al}}{V} \\ d &= \frac{n_{Si} \times M_{Si} + n_N \times M_N + n_O \times M_O + n_{Al} \times M_{Al}}{V} \\ d &= \frac{n_{Si} \times M_{Si} \left(1 + \frac{n_N}{n_{Si}} \times \frac{M_N}{M_{Si}} + \frac{n_O}{n_{Si}} \times \frac{M_O}{M_{Si}} + \frac{n_{Al}}{n_{Si}} \times \frac{M_{Al}}{M_{Si}}\right)}{V} \\ d &= d_{Si} \times \left(1 + \frac{n_N}{n_{Si}} \times \frac{M_N}{M_{Si}} + \frac{n_O}{n_{Si}} \times \frac{M_O}{M_{Si}} + \frac{n_{Al}}{n_{Si}} \times \frac{M_{Al}}{M_{Si}}\right) \end{aligned}$$

$d$  est la densité de la couche de nitrite de silicium (et vaut 2,95),

%N, %Si, %Al et %O les pourcentages atomiques des différents éléments présents dans la couche déduits des mesures XPS,

$M_N$ ,  $M_{Si}$ ,  $M_{Al}$ , et  $M_O$  sont les masses molaires des éléments considérés,

$V$  est le volume considéré,

$m_N$ ,  $m_{Si}$ ,  $m_{Al}$ , et  $m_O$  sont les masses des éléments considérés dans le volume  $V$ ,

$n_N$ ,  $n_{Si}$ ,  $n_{Al}$ , et  $n_O$  sont les quantités de matière des éléments considérés dans le volume  $V$ .

La densité du silicium  $d_{Si}$  dans le nitrure de silicium est donc donnée par la formule suivante :

$$d_{Si} = \frac{d}{\left(1 + \frac{\%N}{\%Si} \times \frac{M_N}{M_{Si}} + \frac{\%Al}{\%Si} \times \frac{M_{Al}}{M_{Si}} + \frac{\%O}{\%Si} \times \frac{M_O}{M_{Si}}\right)}$$

Enfin, le rapport entre le nombre d'atomes de fluor et celui de silicium par unité de surface vaut le rapport entre les quantités de fluor et de silicium déduites des mesures XPS :

$$\frac{N_F}{N_{Si}} = \frac{\%F}{\%Si}$$

Le nombre d'atomes de fluor par unité de surface vaut donc :

$$N_F = \frac{d_{Si} \times \lambda}{M_{Si}} \times N \times \frac{\%F}{\%Si}$$

Pour la surface du  $Si_{3,4}N_4$  décapée au HF, le rapport  $\%F/\%Si$  moyen est de 0,075, conduisant à un nombre de fluor par unité de surface de  $8,4 \cdot 10^{14} F.cm^{-2}$ .

## Annexe E

# Quantification par spectroscopie IR-ATR

### E.1 Reconstruction des bandes d'élongation $\nu\text{CH}$

Afin de quantifier le nombre de chaînes de molécules de la monocouche greffée, les bandes infrarouges ont été ajustées dans la région des  $\nu\text{CH}$ , au moyen de fonctions gaussiennes, de fonctions lorentziennes et de fonctions de Voigt. La position des pics, leur largeur et la proportion Lorentz/Gauss sont ajustables. Quatre bandes d'absorption positives correspondant aux modes de vibration d'élongation symétrique  $\nu_s$  et antisymétrique  $\nu_{as}$  des liaisons C-H dans le groupement  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont présentes entre 2850 et 2960  $\text{cm}^{-1}$ . Une cinquième bande est utilisée pour la reconstruction : un épaulement à 2900  $\text{cm}^{-1}$  est présent et est dû à une résonnance de Fermi. Un exemple de ces différents paramètres ajustés est donné dans le tableau suivant (pour une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fonctionnalisée avec le 1-décène sous irradiation UV 312 nm pendant 24 h).

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Profil (Lorentz / Gauss)	Aire ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_s\text{CH}_2$	2852,8	19,0	40%	0,0131
$\nu_s\text{CH}_3$	2877,5	20,0	0 %	0,00345
Fermi	2896	15,0	0 %	0,00236
$\nu_{as}\text{CH}_2$	2922,1	28,2	40 %	0,0367
$\nu_{as}\text{CH}_3$	2958,5	20,0	40 %	0,00728

Pour minimiser les erreurs, l'aire de la bande  $\nu_s\text{CH}_2$ , moins sensible aux paramètres de l'ajustement est utilisée pour la quantification.

## E.2 Quantification de groupements chimiques sur le silicium cristallin

Sous certaines hypothèses, l'analyse quantitative de groupements chimiques de surfaces (groupements Si-H ou Si-OH après le décapage, chaînes greffées) sur une surface de silicium est possible en considérant l'intensité des bandes d'absorption infrarouge.

A partir du spectre de référence ( $I_0$ ) et du spectre du même échantillon modifié (I), on calcule la variation d'absorbance par réflexion qui est définie par :

$$\Delta A = \frac{1}{N} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

N : nombre de réflexions internes que subit le faisceau infrarouge.

Le nombre de réflexions est déterminé par le rapport entre la longueur de l'échantillon et son épaisseur :

$$N = \frac{L}{e \times \tan \varphi} \quad (2)$$

L : longueur moyenne du prisme

e : épaisseur du prisme

$\varphi$  : angle de réflexion interne.

Compte tenu de la valeur élevée de l'indice de réfraction du silicium, l'angle d'incidence à la réflexion interne  $\varphi$ , dans les faits proches de  $45^\circ$ , peut être assimilé à l'angle entre la face d'entrée de la face du prisme et le plan de la surface étudiée.

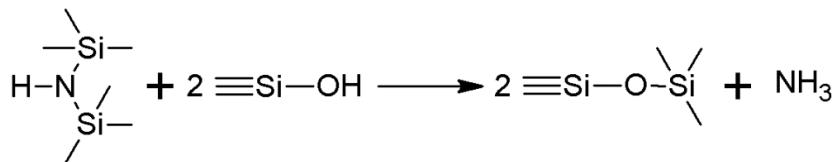
L'absorbance permet une étude quantitative car elle est proportionnelle à la variation de la quantité de matière absorbant le rayonnement infrarouge entre l'état de référence et l'état étudié. Grâce à une méthode développée au laboratoire physique de la matière condensée (PMC) par Anne Faucheux et al. [137], il est possible d'extraire la densité de groupements chimiques présents en surface du silicium, à partir de l'absorbance d'une bande caractéristique de ce groupement et d'une calibration. L'influence de la présence du nitrure de silicium sur cette calibration est décrite dans la partie suivante.

### Calibration

Trois quantifications par spectroscopie IR-ATR ont été réalisées dans cette thèse.

- La quantification des liaisons Si-H de la surface décapée au HF (ou  $\text{NH}_4\text{F}$ ), la quantification est directe et s'effectue à partir d'une calibration de la bande  $\nu_{\text{Si-H}}$  d'une solution de tétraméthyldisilazane (dans l'éthanol).
- Pour la quantification des chaînes alkyles après la fonctionnalisation, la quantification est effectuée à partir d'une calibration de la bande  $\nu_s\text{CH}_2$  d'une solution de dodécane.
- Pour la quantification des chaînes perfluorées greffées, la bande  $\nu\text{CF}_2$  d'une solution de 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (dans l'heptane) est utilisée pour la calibration.

- Pour la quantification des liaisons Si-OH de surface, celle-ci n'est pas directe. Les liaisons Si-OH de surface réagissent par silanisation avec l'hexaméthyldisilazane pour former des ponts siloxanes :



C'est cette molécule greffée qui est quantifiée et qui permet de remonter aux groupements silanols de surface. La quantification est effectuée à partir d'une calibration de la bande  $\delta\text{CH}_3$  d'une solution d'hexaméthylsiloxane de concentration connue (dans le chloroforme deutéré).

D'une manière générale, la géométrie de nos expériences de caractérisation des couches greffées est schématisée par la figure 90.

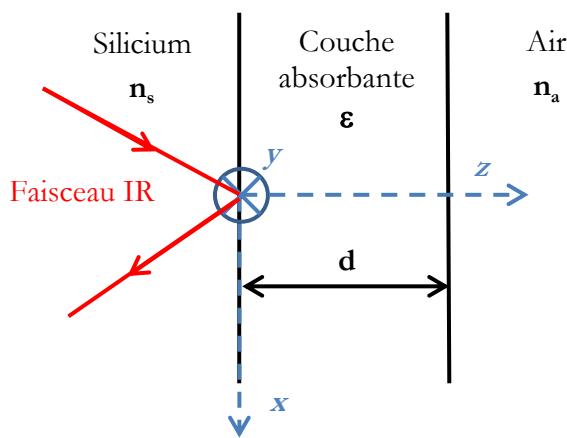


Figure 90 : Schéma d'une expérience en géométrie ATR.

L'absorption infrarouge est définie par la variation d'intensité réfléchie (pour une réflexion) due à la présence des groupements chimiques étudiés. Ils peuvent être décrits comme une tranche absorbante d'épaisseur  $d$  (supposée bien inférieure aux autres longueurs caractéristiques du problème) et de fonction diélectrique effective  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ . Elle se situe à l'interface entre le solide d'indice de réfraction  $n_s$  (3,42 pour le silicium) et un milieu homogène d'indice de réfraction  $n_a$ , supposé non absorbant (1 pour l'air). Avec ces hypothèses, il est possible de linéariser les expressions de la réflectivité et l'absorption de la couche en polarisation s et p peut alors être exprimée à la longueur d'onde  $\lambda$  par [221] :

$$a_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} I_y \epsilon_y'' d \quad (3)$$

$$a_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} \left[ I_x \epsilon_x'' d + I_z \frac{n_a^4}{\epsilon_z'^2 + \epsilon_z''^2} \epsilon_z'' d \right] \quad (4)$$

$\varphi$  : angle d'incidence du faisceau

$I_x, I_y, I_z$  : intensité du champ dans les trois directions (sans dimension)

$I_x$ ,  $I_y$  et  $I_z$  sont donnés par les expressions suivantes :

$$I_x = \frac{4 n_s^2 \cos^2 \varphi (n_s^2 \sin^2 \varphi - n_a^2)}{n_a^4 \cos^2 \varphi + n_s^4 \sin^2 \varphi - n_s^2 n_a^2} \quad (5)$$

$$I_y = \frac{4 n_s^2 \cos^2 \varphi}{n_s^2 - n_a^2} \quad (6)$$

$$I_z = \frac{4 n_s^4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi}{n_a^4 \cos^2 \varphi + n_s^4 \sin^2 \varphi - n_s^2 n_a^2} \quad (7)$$

Pour une interface silicium/air et  $\varphi = 45^\circ$ ,  $I_x = 1,98$ ,  $I_y = 2,19$ ,  $I_z = 2,39$ .

$N$  est défini comme le nombre de groupements chimiques par  $\text{cm}^{-2}$  de la bande étudiée ( $\text{CH}_3$  pour le dosage des Si-OH, Si-H pour le dosage de ces mêmes liaisons,  $\text{CH}_2$  ou  $\nu\text{CF}_2$  pour la quantification des chaînes greffées). Pour caractériser l'orientation des dipôles dynamiques par rapport à la surface, deux populations  $N_{//}$  et  $N_\perp$  peuvent être définies.  $N_{//}$  (respectivement  $N_\perp$ ) est le nombre équivalent d'oscillateurs correspondant à la projection de tous les dipôles dynamiques dans le plan de la surface (respectivement sur la normale à la surface). L'absorption infrarouge étant proportionnelle au carré du dipôle dynamique :

$$N = N_{//} + N_\perp \quad (8)$$

Afin de calibrer l'intensité de la bande  $\nu_s\text{CH}_2$  ( $\delta\text{CH}_3$ ,  $\nu\text{SiH}$  ou  $\nu\text{CF}_2$ ), l'intensité de cette bande d'absorption pour une solution de dodécane (d'hexaméthyldisiloxane, de tétraméthyldisilazane ou de 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène) de concentration connue est mesurée dans la même géométrie de réflexion interne totale, à l'interface entre le même solide et le liquide. Ce liquide, étant absorbant, possède un indice de réfraction complexe  $\tilde{n} = n_l + i k_l$ .

En réflexion interne, à l'interface entre un milieu d'indice fort et un milieu d'indice faible, le champ est évanescant : le champ électrique associé à l'onde électromagnétique décroît exponentiellement dans le second milieu d'indice faible à partir de la surface  $z = 0$ , suivant un profil de type  $\exp(-z/d)$ . Le coefficient d'extinction  $k_l$  est supposé suffisamment faible pour négliger l'atténuation due à l'absorption dans la décroissance de ce champ électromagnétique à l'interface. Dans ce cas, l'absorption par le liquide dépend de la profondeur de pénétration ( $\delta$ ) du champ électrique, définie par [222] :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_s^2 \sin^2 \varphi - n_l^2}} \quad (9)$$

Pour la raie  $\nu_s\text{CH}_2$  ( $2852 \text{ cm}^{-1}$ ), à l'interface silicium/dodécane,  $\delta = 2,64 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ .

Pour la raie  $\delta\text{CH}_3$  ( $1252 \text{ cm}^{-1}$ ), à l'interface silicium/hexaméthyldisiloxane,  $\delta = 6,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ .

Pour la raie  $\nu\text{SiH}$  ( $2120 \text{ cm}^{-1}$ ), à l'interface silicium/tétraméthyldisilazane,  $\delta = 3,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ .

Pour la raie  $\nu\text{CF}_2$  ( $1228 \text{ cm}^{-1}$ ), à l'interface silicium/1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène,  $\delta = 6,38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ .

Pour un milieu adjacent semi-infini, l'absorption du liquide (par réflexion) s'écrit, en polarisation p et s respectivement :

$$a_s^0 = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} I_y^0 2 n_l k_l \frac{\delta}{2} \quad (10)$$

$I_y^0$  est le coefficient normalisé de l'intensité du champ électrique dans le cas de l'interface silicium/liquide.

L'intensité du champ  $I_y^0$  peut être déduite de l'équation (6) et sa valeur pour les trois solutions de calibration est donnée dans le tableau suivant. De plus, Différentes concentrations des solutions de calibration ont été mesurées et l'aire intégrée des bandes  $\nu_s CH_2$  ( $\delta CH_3$  ou  $\nu SiH$ ) en polarisation s ( $a_s^0$ ) en fonction de la concentration C (nombre de molécules par  $cm^3$ ) de la solution est également donnée dans le tableau suivant :

	$n_l$	$\varphi$	$I_y^0$	$\frac{a_s^0}{C}$
Dodécane	1,42	45°	2,17	$6.47 \cdot 10^{-22} cm^2$
Hexaméthyldisiloxane (dans le chloroforme deutéré)	1,44	44,5°	2,48	$1.89 \cdot 10^{-21} cm^2$
Tétraméthyldisilazane (dans l'éthanol)	1,36	45,5°	2,33	$1.58 \cdot 10^{-21} cm^2$
1H, 1H, 2H-perfluoro-1-décène (dans l'heptane)	1,39	46	2,31	$8,88 \cdot 10^{-21} cm^2$

### Détermination de la concentration de surface

Pour obtenir la calibration désirée, des hypothèses sont nécessaires pour relier  $\epsilon$  et  $\tilde{n}$ .

D'une part, la réponse diélectrique à haute fréquence de la couche greffée est considérée isotrope et identique à celle du liquide, ce qui revient à dire que  $n_l \approx \sqrt{\epsilon'_x} \approx \sqrt{\epsilon'_y} \approx \sqrt{\epsilon'_z}$ .

D'autre part, il est raisonnable de supposer que le coefficient d'absorption correspondant à la vibration  $\nu_s CH_2$  ( $\delta CH_3$  ou  $\nu SiH$ ) est proportionnel à la concentration volumique de groupements  $CH_2$  ( $\delta CH_3$  ou  $\nu SiH$ ) aussi bien dans la couche greffée que dans le liquide, et ce, avec le même coefficient de proportionnalité dans les deux cas (même section efficace d'absorption). Physiquement, ces hypothèses reviennent à considérer que l'environnement des vibrateurs  $CH_2$  ( $\delta CH_3$  ou  $\nu SiH$ ) est similaire au sein d'une couche organique greffée et au sein du liquide. En notant C la concentration des vibrateurs, en prenant en compte l'orientation aléatoire des vibrateurs dans le liquide (ajout d'un facteur 1/3) et en considérant qu'il n'y a pas de direction privilégiée dans le plan de la couche, les hypothèses précédentes conduisent à :

$$\frac{N_\perp/d}{C/3} = \frac{\epsilon''_z}{2 k_l n_l} \quad (11)$$

$$\frac{N_{//}}{C/3} = \frac{\epsilon_x''}{2 k_l n_l} = \frac{\epsilon_y''}{2 k_l n_l} \quad (12)$$

Dans le cas de la polarisation s, l'absorption de la couche s'écrit donc à partir de l'équation (3) :

$$a_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} I_y \frac{6 n_l k_l}{C} \frac{N_{//}}{2} \quad (13)$$

Le rapport membre à membre des équations (14) et (10), conduit à :

$$\frac{a_s}{a_s^0} = \frac{I_y}{I_y^0} \frac{3}{C} \frac{N_{//}}{\delta} \quad (14)$$

D'où :

$$N_{//} = \frac{a_s}{a_s^0} \frac{I_y^0}{I_y} \frac{C}{3} \delta \quad (15)$$

De même, dans le cas de la polarisation p, l'absorption de la couche s'écrit à partir de l'équation (4) :

$$a_p = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} \left[ I_x \frac{N_{//}}{2} + I_z \frac{n_a^4}{\epsilon_z^2} N_{\perp} \right] \frac{6 n_l k_l}{C} \quad (16)$$

En tenant compte du fait que  $\epsilon_z'^2 + \epsilon_z''^2 \approx \epsilon_z'^2 \approx n_l^4$  et afin d'éliminer le terme en  $\frac{N_{//}}{2}$ , il est possible de former l'expression suivante :

$$I_y \times a_p - I_x \times a_s = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_s \cos \varphi} I_y I_z \frac{n_a^4}{n_l^4} N_{\perp} \frac{6 n_l k_l}{C} \quad (17)$$

D'où :

$$N_{\perp} = \frac{C}{3} \frac{\delta}{2} \frac{I_y^0}{I_y} \frac{I_y a_p - I_x a_s}{a_s^0 I_z \frac{n_a^4}{n_l^4}} \quad (18)$$

En étendant les équations (16) et (19) aux absorbances intégrées As et Ap,  $N_{\perp}$  et  $N_{//}$  s'expriment :

$$N_{//} = \frac{A_s}{A_s^0} \frac{I_y^0}{I_y} \frac{C}{3} \delta \quad (19)$$

$$N_{\perp} = \frac{C}{3} \frac{\delta}{2} \frac{I_y^0}{I_y} \frac{I_y A_p - I_x A_s}{A_s^0 I_z \frac{n_a^4}{n_l^4}} \quad (20)$$

Ainsi, pour un angle  $\varphi = 45^\circ$  :

Nombres de dipôles $\text{CH}_2$ déduit de la raie $\nu_s \text{CH}_2$	$N_{//} = 1,71 \times 10^{17} \times A_s$	(21)
	$N_{\perp} = 1,47 \times 10^{17} \times (2,19 \times A_p - 1,98 \times A_s)$	(22)
Nombres de dipôles $\text{CH}_3$ déduit de la raie $\delta \text{CH}_3$	$N_{//} = 7,88 \times 10^{16} \times A_s$	(23)
	$N_{\perp} = 5,92 \times 10^{17} \times (2,19 \times A_p - 1,98 \times A_s)$	(24)
Nombres de dipôles Si-H déduit de la raie $\nu \text{SiH}$	$N_{//} = 1,68 \times 10^{16} \times A_s$	(25)
	$N_{\perp} = 1,37 \times 10^{17} \times (2,19 \times A_p - 1,98 \times A_s)$	(26)
Nombres de dipôles $\text{CH}_2$ déduit de la raie $\nu_s \text{CH}_2$	$N_{//} = 1,80 \times 10^{16} \times A_s$	(27)
	$N_{\perp} = 9,95 \times 10^{16} \times (2,19 \times A_p - 1,98 \times A_s)$	(28)

A partir de  $N_{//}$  et  $N_{\perp}$ , il est possible de remonter au nombre de molécules en surface.

- Pour une chaîne alkyle greffée de  $n$  atomes de carbone, contenant donc  $(n - 1)$  groupements  $\text{CH}_2$ , le nombre de chaînes greffées par unité de surface vaut :

$$\text{Nombre de chaînes} = \frac{N_{//} + N_{\perp}}{(n - 1)} \quad (29)$$

- Pour la quantification des Si-OH de surface, trois groupements  $\text{CH}_3$  sont associés à un pont siloxane et donc à un site silanol. Le nombre de liaisons Si-OH de surface vaut donc :

$$\text{Nombre Si-OH} = \frac{N_{//} + N_{\perp}}{3} \quad (30)$$

- Pour la quantification des Si-H de surface, la quantification est directe et le nombre de liaisons Si-H de surface vaut donc :

$$\text{Nombre Si-H} = N_{//} + N_{\perp} \quad (31)$$

- Pour une chaîne de perfluorodécène greffée en surface, contenant 7 groupements  $\text{CF}_2$ , le nombre de chaînes greffées par unité de surface vaut :

$$\text{Nombre de chaînes} = \frac{N_{//} + N_{\perp}}{7} \quad (32)$$

### E.3 Influence de la présence de la couche de nitrure de silicium

Afin d'évaluer l'influence de la présence de la couche mince de nitrure de silicium sur la quantification par IR-ATR des espèces de surface, le champ électrique associé à l'onde IR transmis dans un système à trois couches Si/Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub>/air est comparé au champ électrique transmis dans un système à deux couches Si / air (celui pris en considération dans les calculs précédents). Cette modification du champ correspond à l'influence de la présence de la couche de nitrure de silicium. La géométrie en configuration ATR à trois couches Si / Si<sub>x</sub>N<sub>4</sub> / air est schématisée en figure 91.

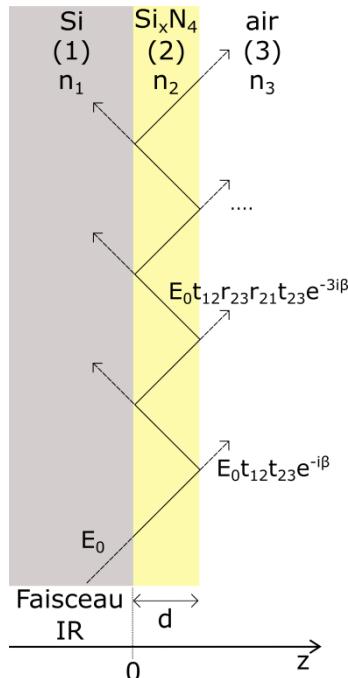


Figure 91 : Géométrie en configuration ATR, avec une couche de nitrure de silicium d'épaisseur  $d$  déposée sur le prisme de silicium.

Le champ électrique est de la forme :

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kz \cos \theta)} \quad (33)$$

$$\text{avec } k = \frac{2 \pi n}{\lambda} \quad (34)$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence,

$\omega$  est la pulsation de l'onde infrarouge,

$n$  est l'indice du milieu,

$\lambda$  est la longueur d'onde IR.

Le changement de phase associée au chemin optique parcouru en traversant la couche de nitrure est  $e^{-i\beta}$ , avec  $\beta$  :

$$\beta = 2 \pi \frac{n_2 \cos \theta_2}{\lambda} d \quad (35)$$

où  $n_2$  est l'indice du nitrure de silicium,

$\theta_2$  est l'angle d'incidence de l'onde au sein de la couche de nitrure de silicium,

$d$  est l'épaisseur de la couche de nitrure de silicium.

Comme l'indice  $n_1$  du silicium est de 3,42, celui  $n_2$  du nitre de silicium est de 1,9 et celui  $n_3$  de l'air est de 1, la réflexion est totale aux interfaces 1/2 ( $\text{Si}/\text{Si}_x\text{N}_4$ ) et 2/3 ( $\text{Si}_x\text{N}_4/\text{air}$ ). Les valeurs  $\cos \theta_2$  et  $\cos \theta_3$  sont imaginaires pures et sont données par les formules suivantes :

$$\cos \theta_2 = -i \sqrt{\frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1 - 1} \quad (36)$$

$$\cos \theta_3 = -i \sqrt{\frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - 1} \quad (37)$$

Comme on peut le voir en figure 91, le champ dans le milieu 3 à l'interface 2/3 ( $\text{Si}_x\text{N}_4/\text{air}$ ) est la superposition des contributions directes après traversée de la couche, et après 1, 2, ..., n aller-retour au sein de la couche de nitre de silicium.

$$E_t = E_0 \times \left( t_{12} t_{23} e^{-i\beta} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (r_{23} r_{21} e^{-2i\beta})^n \right] \right) \quad (38)$$

En sommant la série géométrique :

$$E_t = E_0 \times \frac{t_{12} t_{23} e^{-i\beta}}{1 - r_{21} r_{23} e^{-2i\beta}} \quad (39)$$

Or, d'après les lois de Fresnel :  $r_{21} = -r_{12}$

Le champ total transmis à l'interface 2/3 ( $\text{Si}_x\text{N}_4/\text{air}$ ) vaut donc :

$$E_t = E_0 \times \frac{t_{12} t_{23} e^{-i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}} \quad (40)$$

Si  $d/\lambda \ll 1$ , le changement de phase  $\beta$  est faible. En effectuant un développement limité à l'ordre 1, le champ électrique transmis peut s'exprimer par :

$$\frac{E_t}{E_0} \approx \frac{t_{12} t_{23} (1 - i\beta)}{1 + r_{12} r_{23} (1 - 2i\beta)} \quad (41)$$

$$\text{et} \quad \frac{E_t}{E_0} \approx \frac{t_{12} t_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} (1 - i\beta) \left( 1 + \frac{2i\beta r_{12} r_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \right) \quad (42)$$

Soit à l'ordre 1 en  $\beta$  :

$$\frac{E_t}{E_0} \approx \frac{t_{12} t_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \left( 1 - i\beta \frac{1 - r_{12} r_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \right) \quad (43)$$

L'absorbance infrarouge est proportionnelle à l'intensité du champ. Donc en prenant le module carré de l'expression précédente, on obtient :

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx \left| \frac{t_{12} t_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \right|^2 \left( 1 - i\beta \frac{1 - r_{12} r_{23}}{1 + r_{12} r_{23}} \right) \left( 1 + i\beta^* \frac{1 - r_{12}^* r_{23}^*}{1 + r_{12}^* r_{23}^*} \right) \quad (44)$$

Soit à l'ordre 1 en  $\beta$  :

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx |t_{13}|^2 (1 + i \frac{\beta^*(1 - r_{12}^* r_{23}^*)(1 + r_{12} r_{23}) - \beta(1 - r_{12} r_{23})(1 + r_{12}^* r_{23}^*)}{|1 + r_{12} r_{23}|^2}) \quad (45)$$

En remarquant que la somme  $\beta + \beta^*$  est nulle, puisque  $\beta$  est un nombre imaginaire pur, l'expression se simplifie en :

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx |t_{13}|^2 \left( 1 + 2\text{Im}(\beta) \frac{1 - |r_{12} r_{23}|^2}{|1 + r_{12} r_{23}|^2} \right) \quad (46)$$

De façon compacte, les relations de Fresnel s'expriment :

$$r_{12} = \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1 + \xi_2} \quad (47)$$

$$r_{23} = \frac{\xi'_2 - \xi'_3}{\xi'_2 + \xi'_3} \quad (48)$$

Avec en polarisation s :  $\xi_1 = n_1 \cos \theta_1$  (49)

$$\xi_2 = \xi'_2 = n_2 \cos \theta_2 \quad \xi'_3 = n_3 \cos \theta_3$$

et en polarisation p :  $\xi_1 = n_1 \cos \theta_2$   $\xi_2 = n_2 \cos \theta_1$  (50)

$$\xi'_2 = n_2 \cos \theta_3 \quad \xi'_3 = n_3 \cos \theta_2$$

Pour calculer les différents termes de l'équation (46), on évalue :

$$r_{12} r_{23} = \frac{\xi_1 \xi'_2 - \xi_1 \xi'_3 - \xi_2 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3}{\xi_1 \xi'_2 + \xi_1 \xi'_3 + \xi_2 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3} \quad (51)$$

$$1 + r_{12} r_{23} = 2 \frac{\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3}{\xi_1 \xi'_2 + \xi_1 \xi'_3 + \xi_2 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3} \quad (52)$$

$$\frac{1 - |r_{12} r_{23}|^2}{|1 + r_{12} r_{23}|^2} = \frac{|\xi_1 \xi'_2 + \xi_1 \xi'_3 + \xi_2 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2 - |\xi_1 \xi'_2 - \xi_1 \xi'_3 - \xi_2 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2}{4 |\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2} \quad (53)$$

$$\frac{1 - |r_{12} r_{23}|^2}{|1 + r_{12} r_{23}|^2} = \frac{((|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2)(\xi'_2 \xi'^*_3 + \xi'^*_2 \xi'_3) + (|\xi'_2|^2 + |\xi'_3|^2)(\xi_1 \xi'^*_2 + \xi'^*_1 \xi_2))}{2 |\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2} \quad (54)$$

Comme  $\xi_1 \xi'^*_2$  est imaginaire pur, le deuxième terme du numérateur est nul. De même,  $\xi'_2 \xi'^*_3$  est réel, le premier terme se réduit à :  $2 \xi'^*_2 \xi'_3 (|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2)$ .

On aboutit à :

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx |t_{13}|^2 \left( 1 + 2\text{Im}(\beta) \frac{|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2}{|\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2} \xi'_2 \xi'^*_3 \right) \quad (55)$$

Quelle que soit la polarisation :

$$\xi'_2 \xi'^*_3 = \sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2)} \quad (56)$$

En polarisation s,

$$|\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2 = (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)(n_1^2 - n_3^2) \quad (57)$$

$$|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 = n_1^2 \cos^2 \theta_1 + (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2) = n_1^2 - n_2^2 \quad (58)$$

D'où,

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx |t_{13}|^2 \left( 1 - \frac{4 \pi d}{\lambda} \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_3^2} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} \right) \quad (59)$$

En polarisation p,

$$|\xi_1 \xi'_2 + \xi_2 \xi'_3|^2 = (n_1^2 - n_3^2) \left( \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right) (n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2) \quad (60)$$

$$|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 = (n_1^2 - n_3^2) \left( \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right) \quad (61)$$

D'où,

$$\left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 \approx |t_{13}|^2 \left( 1 - \frac{4 \pi d}{\lambda} \frac{(n_1^2 - n_2^2) \left( \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)}{(n_1^2 - n_3^2) \left( \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} \right) \quad (62)$$

Cette expression fournit des coefficients d'intensité du champ modifié par rapport à ceux donnés par les équations (5) à (7) ( $I_x, I_y, I_z$ ).

En polarisation s (champ parallèle à l'axe  $O_y$ ), la valeur modifiée  $\tilde{I}_y$  est alors donnée par l'expression (59) où le premier terme correspond à la valeur de l'équation (6).

En polarisation p, le champ doit être projeté sur les deux axes x et z.

$\tilde{I}_x$  est alors donné par :

$$\left| \frac{E_{tx}}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 |\cos \theta_3|^2 \quad (63)$$

$\tilde{I}_z$  est alors donné par :

$$\left| \frac{E_{tz}}{E_0} \right|^2 = \left| \frac{E_t}{E_0} \right|^2 |\sin \theta_3|^2 \quad (64)$$

D'où,

$$\tilde{I}_x \approx I_x \left( 1 - \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\left( n_1^2 - n_2^2 \right) \left( \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)}{\left( n_1^2 - n_3^2 \right) \left( \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} \right) \left( \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - 1 \right) \quad (65)$$

$$\tilde{I}_y \approx I_y \left( 1 - \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - n_3^2} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} \right) \quad (66)$$

$$\tilde{I}_z \approx I_z \left( 1 - \frac{4\pi d}{\lambda} \frac{\left( n_1^2 - n_2^2 \right) \left( \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)}{\left( n_1^2 - n_3^2 \right) \left( \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_1 \right)} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_3^2} \right) \frac{n_1^2}{n_3^2} \sin^2 \theta_1 \quad (67)$$

Quand on utilise ces coefficients modifiés dans les équations (19) et (20), on s'aperçoit que la quantité  $N_{//}$  augmente et  $N_{\perp}$  diminue. Les deux effets se compensent en grande partie. En prenant en considération la présence de la couche de nitride de silicium, le nombre de molécules présentes à la surface  $N = N_{//} + N_{\perp}$  est donc affecté de moins de 4 % par rapport aux valeurs du modèle à deux couches Si/air de la partie E.2.



**Titre :** Conditionnement et fonctionnalisation de la surface du nitrure de silicium

**Mots clés :** Nitrure de silicium, fonctionnalisation de surface, XPS, Infrarouge, décapage.

**Résumé :** La fonctionnalisation de la surface du verre par des molécules organiques permet de modifier son énergie de surface ou d'améliorer l'adhésion d'un revêtement. La méthode classique de fonctionnalisation directe du verre repose sur une réaction de silanisation, via la formation de ponts siloxanes Si-O-Si. Ces ponts ont tendance à s'hydrolyser en milieu salin ou alcalin, entraînant la perte de la fonctionnalité du verre. Une solution envisagée consiste à déposer une couche de nitrure de silicium ( $\text{Si}_x\text{N}_4$ ) sur le verre, permettant de greffer des molécules organiques via des liaisons covalentes robustes : Si-C ou N-C. Le nitrure de silicium présente l'avantage d'être un matériau très souvent utilisé dans l'industrie verrière en raison de sa capacité à bloquer la diffusion des ions sodium et de protéger ainsi le verre de la corrosion.

L'objectif de ce travail de thèse est de caractériser et contrôler la surface du nitrure de silicium, puis d'optimiser et de comprendre la modification de sa surface par le greffage covalent de molécules organiques.

Lorsque le nitrure de silicium est exposé à l'air, une couche d'oxynitrite est formée en surface. L'optimisation et la compréhension du décapage de cette couche d'oxynitrite natif en milieu liquide est l'objet de la première phase de ce travail. La composition chimique de la surface est finement caractérisée et quantifiée en

combinant des mesures de spectroscopie infrarouge en mode de réflexion totale atténuee (IR-ATR), de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et des dosages chimiques de surface. Le décapage dans des solutions fluorées (HF et  $\text{NH}_4\text{F}$ ) permet de retirer efficacement la couche d'oxynitrite et laisse majoritairement en surface des liaisons Si-F et dans une moindre mesure des liaisons N-H et Si-OH. La composition chimique de la surface peut toutefois être modifiée pour former des groupements Si-H, soit en enrichissant la couche du  $\text{Si}_x\text{N}_4$  en silicium, soit en soumettant la surface à un traitement par plasma d'hydrogène à l'issue du décapage. A partir des observations expérimentales, une proposition décrivant les mécanismes mis en jeu lors du décapage est présentée.

Dans la seconde partie de la thèse, la surface du nitrure de silicium est modifiée par l'immobilisation de molécules organiques, plus spécifiquement par la réaction d'un 1-alcène sous activation thermique ou photochimique. La composition chimique de la surface et les conditions d'activation de la réaction modifient la réaction de greffage et la densité des couches organiques. En particulier, la présence de liaisons Si-H et l'enrichissement de la couche en silicium sont étudiés en détail. Dans une dernière partie, dans une visée plus applicative, des couches denses fluorées présentant un caractère hydrophobe naturel sont greffées sur la surface du nitrure de silicium.

**Title:** Control and functionalization of silicon nitride surface

**Keywords:** Silicon nitride, surface functionalization, XPS, Infrared, etching.

**Abstract:** Covalent grafting of organic molecules on glass can modify its surface physico-chemical properties or improve the adhesion of a coating. Such a functionalization usually relies on a silanisation reaction, bonding molecules to the surface through Si-O-Si bonds. Unfortunately, the resulting molecular layers do not exhibit long-term stability due to the hydrolysis of siloxane groups. One solution would consist in depositing a silicon nitride layer on glass, allowing the glass surface to be functionalized through more stable bonds N-C or Si-C. Silicon nitride layers are frequently used in glass industry. They are well-known for their durability properties and are often used as a protective layer against glass corrosion.

The aim of this project is to characterize and control the non-oxidized silicon nitride surface, then to optimize and understand the surface modification by covalent grafting of organic molecules.

When silicon nitride is exposed to atmosphere, an oxynitride layer is formed on its surface. Several efficient ways to remove this native oxynitride are first studied and optimized. The quantitative characterization and control of the surface chemical composition provide a reliable starting point for the functionalization step.

The surface chemical composition is quantitatively investigated by combining Attenuated Total Reflection InfraRed spectroscopy (ATR-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and chemical dosing. The etching in HF-based solutions efficiently removes the oxynitride layer and leads to a surface mainly covered with Si-F bonds and smaller amounts of Si-OH and N-H bonds. The surface composition can be modified by a H<sub>2</sub> plasma treatment performed after the wet etching or by changing the silicon nitride layer composition (silicon enrichment), leading in either case to the formation of Si-H bonds on surface. An etching mechanism is suggested from these experimental observations.

The second part of this work is focused on the grafting of the alkyl chains on the silicon nitride surface. The surface is reacted with a 1-alkene, using photochemical or thermal activation. The grafting efficiency depends on the surface composition and the activation conditions. The presence of surface Si-H bonds and the effect of Si enrichment are considered in details. In a final part, in an applicative view, functional hydrophobic molecules are grafted on the silicon nitride surface.

