

N° 23-2003

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science-Technologie-Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitement de Surface

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Hervé HIDALGO

le 11 Septembre 2003

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces
d'alumine dans une post-décharge micro-onde

Directeur de Thèse : M. Jean DESMAISON

Co-directeur : M. Pascal TRISTANT

Devant la commission d'examen composée de :

<u>Président</u> :	Monsieur Alain CATHERINOT	Professeur	Université de Limoges
<u>Rapporteur</u> :	Monsieur André RICARD Monsieur Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche Chargé de Recherche	Université de Toulouse Ecole des Mines de Nancy
<u>Examineur</u> :	Madame Agnès GRANIER Monsieur Jean DESMAISON Monsieur Pascal TRISTANT	Chargée de Recherche Professeur Maître de Conférences	Université de Nantes Université de Limoges Université de Limoges

N° 23-2003

UNIVERSITE DE LIMOGES
Faculté des Sciences et Techniques
Ecole Doctorale Science-Technologie-Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et de Traitement de Surface

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Hervé HIDALGO

le 11 Septembre 2003

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces
d'alumine dans une post-décharge micro-onde

Directeur de Thèse : M. Jean DESMAISON
Co-directeur : M. Pascal TRISTANT

Devant la commission d'examen composée de :

<u>Président</u> :	Monsieur Alain CATHERINOT	Professeur	Université de Limoges
<u>Rapporteur</u> :	Monsieur André RICARD Monsieur Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche Chargé de Recherche	Université de Toulouse Ecole des Mines de Nancy
<u>Examineur</u> :	Madame Agnès GRANIER Monsieur Jean DESMAISON Monsieur Pascal TRISTANT	Chargée de Recherche Professeur Maître de Conférences	Université de Nantes Université de Limoges Université de Limoges

Avant-propos

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de LIMOGES n°6638. Je tiens ici à en remercier son directeur **Monsieur J.F Baumard** ainsi que **Monsieur P. Fauchais**, responsable de l'axe « Procédé de Traitements de Surface ».

Ce travail a reçu le soutien financier du Conseil Régional du Limousin dont je remercie sincèrement le Président **Monsieur R. SAVY**.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à **Messieurs A. Ricard** et **T. Belmonte** qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteur ma thèse (lors de cet été de canicule) et à **Monsieur A. Catherinot** qui a accepté de présider le jury de soutenance. Je remercie aussi **Madame Agnès Granier** d'avoir participé à mon jury.

Je tiens à témoigner de ma grande reconnaissance à Messieurs **J. Desmaison** et **P. Tristant** de m'avoir encadrer tout au long de ces quatre années de recherche au sein de l'équipe.

J'exprime toute ma gratitude à **Mademoiselle C. Tixier** (ENSIL/SPCTS) pour ces longues heures de méditation sur le code de calcul ESTET qui ne nous ont malheureusement pas permis d'accéder à sa révélation.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans des collaborations très fructueuses tant en interne qu'avec des centres de recherche extérieurs dont je remercie les chercheurs :

- Messieurs **D. Tétard** et surtout **D. Merle** (SPCTS) pour leurs expériences sur la résolution des nombreux problèmes techniques qui ont affecté le réacteur,
- Messieurs **A. Denoirjean** (SPCTS) et **F. Rossignol** (ENSCI/SPCTS) pour les observations AFM des films,
- Madame **T. Merle** (SPCTS) pour la mise à disposition du dispositif de spectrométrie infrarouge,
- Messieurs **B. Soulestin** (ENSCI/SPCTS) et **R. Guinebretière** (ENSCI/SPCTS) respectivement pour les analyses par microscopie électronique en transmission et celles par diffraction des rayons X à incidence contrôlée,

- Messieurs **P. Carles** (SPCTS) et **G. Laborderie** (ENSCI/SPCTS) pour la microscopie électronique à balayage,
- Monsieur **C. Coupeau** (LMP, Poitiers) pour les essais de nanoindentation
- Monsieur **P. Jonnard** (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) pour les analyses EXES,
- Messieurs **W. Moller** et **U. Kreissig** (Institute of Ion Beam Physics and Materials Research / FZRossendorf, Dresde, Allemagne) pour les analyses ERDA,
- Mademoiselle **S. Karam** (C2M/IRCOM), Madame **A. Bessaudou** (C2M/IRCOM) ainsi que Monsieur **F. Louvet** (ENSCI) pour la mise en place des analyses par outils statistiques et le décryptage des données.

Je ne saurais oublier l'esprit d'entraide et l'ambiance amicale qui a régné au sein du laboratoire entretenu entre autre par Florence, Maryse, Piou, Olivier D., CriCri, TJoy, Thierry R., Gilles, Vincent, Nuno, Gwen, Ricardo, Carmen, Asif, Robert, Davide, Javier, Brigitte, Christophe C., Eric (la brique), Nicolas R., Sandrine L., Stéphane, Monsieur le Président Cyril, Eric L., Claire, David, Sébastien, Aurélien , Ding mais aussi Sandrine V., Alain, Paule, Jean-François, Nicolas L., Colette, Christophe L. et en particulier Manue, Eric A. et surtout Thibaut

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : LES PROCEDES DE DEPOT EN COUCHES MINCES : APPLICATION AUX DEPOTS D'ALUMINE	5
I. Revêtements : pourquoi modifier la surface et faire des dépôts ?	7
II. Pourquoi déposer de l'alumine ?	8
II.1. Rappels sur la cristallographie de l'alumine	8
II.1.1. La phase thermodynamiquement stable α	9
II.1.2. Les alumines de transition	9
II.2. Propriétés physico-chimiques de l'alumine	10
II.3. Utilisations de l'alumine en couches minces	11
III. Techniques de dépôt en couches minces	11
IV. Les dépôts physiques en phase vapeur d'alumine (PVD)	12
IV.1. Techniques de dépôt d'alumine par PVD	12
IV.2. Croissance des dépôts réalisés par PVD	14
IV.2.1. Germination et premières étapes de la croissance	14
IV.2.2. Morphologie des dépôts sous vide	16
IV.3. Propriétés des dépôts d'alumine réalisés par PVD	17
V. Les dépôts chimiques en phase vapeur d'alumine (CVD)	18
V.1. Technique de dépôt d'alumine par CVD thermique	18
V.2. Régimes cinétiques	19
V.3. Propriétés des dépôts d'alumine réalisés par CVD thermique	20
VI. Les procédés dérivés de la CVD thermique	21
VI.1. Les différents procédés : MOCVD, LPCVD, ALE	21
VI.2. Obtention de couches minces d'alumine par (LP)MOCVD	22
VI.2.1. Conditions expérimentales	22
VI.2.2. Les précurseurs de l'aluminium	23
VI.2.3. Les précurseurs de l'oxygène	24
VI.3. Propriétés des dépôts d'alumine réalisés par MOCVD et LPCVD	24
VII. La CVD assistée par plasma	25
VII.1. Qu'est-ce qu'un plasma ?	25
VII.2. Les différentes fréquences d'excitation	26
VII.2.1. Les décharges luminescentes à courant continu	26

VII.2.2. Les décharges basse fréquence ($f \rightarrow 300$ kHz)	27
VII.2.3. Les décharges radiofréquence ($f = 3-300$ MHz)	27
VII.2.4. Les décharges hyperfréquence ou micro-onde ($f = 300$ MHz-10 GHz).....	29
VII.3. Géométrie des réacteurs.....	31
VII.3.1. La PECVD en mode direct.....	32
VII.3.2. La PECVD en mode indirect ou en post-décharge.....	33
VII.3.3. Polarisation du porte-substrat positionné en post-décharge	33
VIII. Conclusion.....	34
CHAPITRE 2 : ETUDE PARAMETRIQUE	37
I. Le réacteur de dépôt.....	39
I.1. Enceinte et structure excitatrice	39
I.2. Porte-substrat et système de chauffage	40
I.3. Pompes et mesure de la pression.....	42
I.4. Systèmes d'excitation	42
I.4.1. Excitation micro-onde	42
I.4.2. Excitation radiofréquence	43
I.5. Distribution des gaz	43
II. Substrats utilisés et protocole de dépôt	45
II.1. Substrats	45
II.2. Le protocole de dépôt	45
III. Influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques des films	46
III.1. Les techniques d'analyse des couches.....	46
III.1.1. Prise de masse et épaisseur.....	46
III.1.2. Morphologie et cristallographie.....	48
III.1.3. Composition chimique.....	50
III.1.4. Propriétés mécaniques	55
III.2. Préparation de surface et premiers instants	64
III.2.1. Le chauffage de l'échantillon	64
III.2.2. La pulvérisation de la surface.....	65
III.2.3. Evolution de la composition chimique de la surface	67
III.2.4. Evolution de la morphologie de la surface lors des premiers instants	68
III.2.5. Interface Silicium-Alumine	69
III.2.6. Conclusion.....	70
III.3. Etude paramétrique	71
III.3.1. Choix des conditions initiales.....	71

III.3.2. Temps de dépôt.....	72
III.3.3. Puissance Micro-onde.....	74
III.3.4. Pression	76
III.3.5. Débit de TMA.....	78
III.3.6. Polarisation radiofréquence du porte-substrat	80
III.3.7. Distance Injecteur / Porte-substrat.....	82
III.3.8. Température du substrat	84
III.3.9. Synthèse des résultats	86
III.3.10. Etudes complémentaires	87
III.3.11. Conclusion.....	95
IV. Etude de la phase plasma.....	96
IV.1. La spectrométrie d'émission optique	96
IV.1.1. Principe de la spectrométrie d'émission optique	97
IV.1.2. Principe de l'actinométrie.....	99
IV.1.3. Cas des spectres moléculaires	100
IV.1.4. Acquisition en OES.....	101
IV.2. Stabilité du système : plasma d'argon.....	102
IV.3. Espèces émettrices des plasmas	103
IV.3.1. Oxygène seul.....	103
IV.3.2. Plasma de dépôt.....	104
IV.4. Homogénéité du plasma.....	106
IV.4.1. Homogénéité azimutale en décharge.....	106
IV.4.2. Homogénéité longitudinale près du porte-substrat.....	107
IV.5. Etude paramétrique	109
IV.5.1. Influence de la puissance micro-onde	110
IV.5.2. Influence du débit d'oxygène en plasma d'oxygène seul	111
IV.5.3. Influence de la pression	112
IV.5.4. Influence de la polarisation en plasma de dépôt.....	114
IV.6. Conclusion	115
V. Discussion	116
V.1. Réactions limitantes	116
V.2. Construction du dépôt.....	118
VI. Conclusion.....	119

CHAPITRE 3 : UTILISATION D'OUTILS STATISTIQUES POUR L'ETUDE DES RELATIONS ENTRE PARAMETRES EXPERIMENTAUX, PROPRIETES DES FILMS ET COMPOSITION DE LA PHASE PLASMA.....121

I. Méthodes statistiques d'analyse des données	123
I.1. La boîte à moustaches.....	123
I.2. Methodologie des plans d'expériences	125
I.2.1. L'expérimentique ou la science de l'expérimentation.....	125
I.2.2. Terminologie	125
I.2.3. Le plan d'expériences.....	126
I.3. Analyse en Composantes Principales.....	131
I.3.1. Principe de l'ACP	131
I.3.2. Limitation de l'ACP.....	133
I.3.3. Etude des variables – Cercle des corrélations	134
I.3.4. Etude des individus – Plan factoriel.....	136
II. Détermination de l'importance des paramètres	137
II.1. Définition du plan.....	137
II.1.1. Facteurs et sorties.....	137
II.1.2. Les expériences.....	138
II.2. Les résultats	139
II.3. Détermination des paramètres importants	140
II.3.1. Traitements statistiques des données	140
II.3.2. Vitesses de dépôt et qualité du film	141
II.3.3. Homogénéité en épaisseur	143
II.3.4. Détermination des facteurs importants.....	145
II.4. Validité du plan	146
II.5. Conclusions et perspectives du plan de criblage.....	147
III. Influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés des films	148
III.1. Le plan de surface de réponses.....	148
III.1.1. Choix du type de plan.....	148
III.1.2. Définition des facteurs.....	149
III.1.3. Définition des sorties.....	150
III.1.4. Définition des expériences.....	150
III.2. Résultats expérimentaux.....	151
III.3. Valeurs des coefficients et statistique de l'étude.....	153
III.4. Première approche par ACP	155
III.5. Présentation des résultats et de la pertinence du plan d'expériences.....	157

III.6. Influence sur les propriétés des dépôts.....	159
III.6.1. Influence sur le taux d'OH	159
III.6.2. Influence sur la vitesse de dissolution	161
III.6.3. Influence sur la densité	163
III.6.4. Récapitulatif	165
III.7. Influence sur les vitesses de dépôt.....	167
III.7.1. Influence sur la prise de masse	167
III.7.2. Influence sur la vitesse de dépôt.....	169
III.7.3. Récapitulatif	171
III.8. Corrélations entre caractéristiques	174
IV. Analyse de la phase gazeuse.....	176
IV.1. Influence des paramètres sur l'intensités des raies.....	176
IV.2. Caractéristiques de la phase plasma par actinométrie	178
IV.2.1. Choix des raies utilisées	178
IV.2.2. Résultats expérimentaux.....	180
IV.2.3. Influence des paramètres sur les composants du plasma.....	182
IV.2.4. Corrélation entre espèces du plasma	183
IV.3. Influence des espèces oxygénées (O, O ₂ ⁺)	186
IV.4. Influence des espèces contenant l'aluminium (Al, AlO).....	188
IV.5. Influence des espèces contenant l'hydrogène (H, OH)	189
V. Conclusion	191
 CONCLUSION GENERALE.....	 195
 ANNEXES	 201
Annexe 1 Rappels sur les plasmas	203
Annexe 2 Plan de surface de réponse appliqué au plasma	213
Annexe 3 Modélisation aérodynamique des écoulements dans le réacteur.....	227
 BIBLIOGRAPHIE	 235

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés comparées de l'alumine et de la silice (cristallisées et vitreuses)	10
Tableau 1-2 : Les précurseurs de l'aluminium	23
Tableau 1-3 : Propriétés comparées de l'alumine massive et en couches minces	34
Tableau 2-1 : Valeur du débit de TMA entraîné par le bullage d'argon	44
Tableau 2-2 : Fréquences de vibration caractéristiques des dépôts d'alumine	52
Tableau 2-3 : Evolution de l'épaisseur analysée en fonction de l'énergie des électrons incidents	55
Tableau 2-4 : Modules d'Young et coefficients de Poisson de différentes alumines	58
Tableau 2-5 : Teneur et épaisseur en oxyde en fonction du plasma d'argon pour une profondeur analysée de 10 nm	68
Tableau 2-6 : Teneur et épaisseur en oxyde en fonction de la température pour une profondeur analysée de 10 nm	68
Tableau 2-7 : Conditions standard de dépôt	72
Tableau 2-8 : Résumé des influences de l'augmentation des paramètres sur les propriétés (N : influence néfaste ; 0 : sans influence ; B : influence bénéfique)	86
Tableau 2-9 : Diamètre des colonnes et rugosité de la surface des films dans diverses conditions	90
Tableau 2-10 : Indexation des clichés de diffraction	94
Tableau 2-11 : Géométrie du système fibre optique/porte-fibre/enceinte	102
Tableau 2-12 : Niveau d'énergie des différentes transitions étudiées	105
Tableau 2-13 : Conditions standard pour l'étude paramétrique par OES	110
Tableau 2-14 : Influences de l'augmentation des paramètres sur les concentrations en espèces dans la zone proche du substrat	116
Tableau 2-15 : Conditions standard et optimales de dépôt	119
Tableau 3-1 : Plan de criblage : les facteurs et leurs modalités	137
Tableau 3-2 : Les sorties du plan	138
Tableau 3-3 : Le plan des expériences	138
Tableau 3-4 : Les valeurs des sorties des expériences du plan	139
Tableau 3-5 : Les valeurs des coefficients statistiques et des poids des facteurs pour les différentes sorties	140
Tableau 3-6 : Comparaison des valeurs simulées et expérimentales pour les 2 essais de vérification : influence des facteurs sur la variation des sorties	146
Tableau 3-7 : Nombre de facteurs et leurs niveaux pour un plan de Doehlert du second ordre à 4 facteurs dans l'espace réduit et réel	149
Tableau 3-8 : Valeur de la pression pour différents couples vitesse de la pompe / débit d'oxygène	149
Tableau 3-9 : Les sorties du plan	150

Tableau 3-10 : Les expériences du plan de surface de réponse	151
Tableau 3-11 : Valeurs des propriétés des dépôts pour les 21 expériences du plan	152
Tableau 3-12 : Coefficients de la fonction des réponses du plan et coefficients statistiques	153
Tableau 3-13 : Conditions expérimentales pour observer un maximum de densité	163
Tableau 3-14 : Valeur du quadruplet (T, P, V, D) pour les extrema des 3 sorties étudiées	165
Tableau 3-15 : Conditions expérimentales pour observer un extremum de vitesses de dépôt	171
Tableau 3-16 : Valeurs des intensités normalisés des raies des espèces du plasma pour les 21 expériences du plan	180

Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme de stabilité thermique des aluminés de transition	8
Figure 1.2 : Gamme d'épaisseur réalisable suivant les différentes techniques de dépôt	12
Figure 1.3 : Principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique	13
Figure 1.4 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille	15
Figure 1.5 : Modèle de croissance des cristaux	16
Figure 1.6 : Morphologie des dépôts réalisés par PVD suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte d'après (a) Movchan et (b) Thornton	17
Figure 1.7 : Exemple de réacteur de CVD thermique à paroi froide	19
Figure 1.8 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma	26
Figure 1.9 : Schéma de principe d'un réacteur à excitation radiofréquence (capacitif)	28
Figure 1.10 : Configuration d'excitation : capacitif ou inductif	28
Figure 1.11 : Applicateurs micro-ondes type surfatron (a) et surfaguide (b)	30
Figure 1.12 : (a) Différentes zones énergétiques d'un plasma micro-onde et (b) épaisseur des zones pour différentes pressions (d'après [102])	32
Figure 2.1: Le réacteur de dépôt	39
Figure 2.2 : Schéma de principe du porte-substrat et du système de chauffage	40
Figure 2.3 : Température de surface de l'échantillon (silicium, porte-substrat) déterminée par thermocouple	41
Figure 2.4 : Vue de dessous de l'injecteur de précurseur	43
Figure 2.5 : Le système d'entraînement du TMA par l'argon	44
Figure 2.6 : Procédure de dissolution du dépôt	47
Figure 2.7: Représentation en 3D de la répartition en épaisseur d'un dépôt d'alumine réalisé sur un wafer entier (10 min, 1600 W, 2 Pa, O ₂ 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4 cm, 550°C)	48
Figure 2.8: La microscopie à force atomique	49
Figure 2.9 : Spectre InfraRouge en transmission : (a) d'un substrat de silicium (le « blanc » étant fait dans l'air) et (b) dépôt type d'alumine (le « blanc » étant fait avec un silicium)	51
Figure 2.10 : Principe de l'ERDA à ions lourds	53
Figure 2.11 : Spectre HI-ERDA d'un film d'alumine : spectre SSB (a) et BIC (b)	53
Figure 2.12 : Courbe de charge-décharge théorique	56
Figure 2.13 : Evolution du module d'Young réduit (E_r) et de la dureté (H) en fonction de la profondeur d'indentation	58
Figure 2.14 : Dépôt en compression (a) et en tension (b)	59
Figure 2.15 : Influence de la température de consigne sur les contraintes thermiques	62
Figure 2.16 : Principe du test de la rayure en coupe [151] (a) et modes d'endommagement observés dans la trace d'une rayure monopasse à charge normale croissante vue de dessus (b)	63

Figure 2.17 : Fissures circulaires provoquées par le passage de la pointe : (a) Photographie et (b) représentation 3D	64
Figure 2.18 : Variation de la température du substrat lors du process : (a) plasma argon puis dépôt sans chauffage, (b) plasma argon puis dépôt à 600°C et RF 50 V	65
Figure 2.19 : Influence (a) de la polarisation et (b) de la température du substrat sur la vitesse de gravure	66
Figure 2.20 : Influence de la correction de masse sur la densité	66
Figure 2.21: Observation par AFM de l'échantillon 3 (350°C, 500V): (a) de la surface du substrat juste avant dépôt et (b) après 2 secondes de dépôt	69
Figure 2.22: Observation par MET en coupe de l'interface Al ₂ O ₃ /Si	70
Figure 2.23 : Influence du temps de dépôt sur (a) la prise de masse par unité de surface avec ou sans correction de la pulvérisation lors du pré-dépôt et (b) l'épaisseur du dépôt (1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)	73
Figure 2.24 : Influence du temps de dépôt sur les propriétés des films (1600 W, 2 Pa, O ₂ 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)	74
Figure 2.25 : Influence de la puissance micro-onde sur les propriétés des dépôts (10 min, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)	75
Figure 2.26 : Influence de la pression sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, O ₂ , 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)	77
Figure 2.27 : Influence du débit de TMA sur (a) la prise de masse et (b) la vitesse de dépôt (10 min, 1600 W, 2 Pa, O ₂ 125 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)	79
Figure 2.28 : Influence du débit de TMA sur le rendement de la réaction	80
Figure 2.29 : Influence de la polarisation sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, 4cm, 550°C)	81
Figure 2.30 : Influence de la distance sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, O ₂ 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 550°C)	83
Figure 2.31 : Influence de la température sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm)	85
Figure 2.32 : Influence (a) de la température, (b) la polarisation, (c) du débit de TMA et (d) la pression sur la stœchiométrie des films	88
Figure 2.33 : Influence (a) de la température, (b) la polarisation, (c) du débit de TMA et (d) la pression sur le taux d'impureté (H, C) des films	89
Figure 2.34 : Morphologie des couches réalisées en surface par AFM et en coupe par MEB dans différentes conditions	91
Figure 2.35: Morphologie de surface des couches réalisées à 1800 W (4×4 μm ²)	92
Figure 2.36: (a) Diagramme de diffraction d'une couche recuite à 800°C par GIRXD	93
Figure 2.37: Observation par MET d'une couche réalisée dans les conditions standard : (a) Vue générale de la couche et (b) structure cristallisée dans une phase amorphe	93
Figure 2.38: Diagramme de diffraction de films réalisés à différentes températures (200°C, 600°C, 780°C)	94
Figure 2.39: Morphologie du film réalisé à 780°C : (a) parallèlement (vue de dessus) et (b) perpendiculairement (vue en coupe) au substrat	95
Figure 2.40 : Diagramme d'énergie de l'atome A	97

Figure 2.41 : Diagramme d'énergie des atomes A et B	99
Figure 2.42 : Schéma de principe de l'acquisition en spectrométrie d'émission optique : positionnement et géométrie de la fibre optique	101
Figure 2.43 : Variation de (a) la puissance réfléchie et (b) l'intensité d'une raie d'argon en fonction de la puissance incidente sans modification de l'accord (Ar 100 sccm ; 1,5 Pa)	103
Figure 2.44 : Exemple de spectre d'émission du plasma de dépôt	104
Figure 2.45 : Homogénéité azimutale du plasma : influence (a) de la puissance micro-onde à 2,5 Pa et (b) de la pression à 1600 W sur l'intensité de O 7772 ($d(O_2)=125$ sccm)	106
Figure 2.46 : Homogénéité longitudinale du plasma : influence (a) de la position du porte-substrat à 2,3 Pa et (b) de la pression à 24 cm sur l'intensité de la raie O 7772 ($d(O_2)=125$ sccm, MW 1600 W, RF 0V)	107
Figure 2.47 : Influence de la position de la fibre optique sur la concentration des espèces d'un plasma de dépôt	109
Figure 2.48 : Influence de la puissance micro-onde sur (a) l'intensité d'une raie d'oxygène et (b) la « concentration » en oxygène à différentes positions d'observation	110
Figure 2.49 : Influence de la puissance micro-onde sur (a) l'intensité des raies et (b) la « concentration » de différentes espèces pour un plasma de dépôt en post-décharge	111
Figure 2.50 : Influence de la pression sur l'intensité d'une raie d'oxygène pour différents débits d'oxygène	112
Figure 2.51 : Influence de la pression sur (a) l'intensité de raies d'oxygène et d'argon et (b) la « concentration » en oxygène	113
Figure 2.52 : Influence de la pression sur la « concentration » en (a) aluminium (Al et AlO) et oxygène et (b) hydrogène (H, OH)	113
Figure 2.53 : Influence de la polarisation sur l'intensité relative des espèces observées à 25,6 cm du centre de la décharge dans un plasma de dépôt	114
Figure 3.1 : Principe de la boîte à moustaches	123
Figure 3.2 : Exemple de boîte à moustaches pour 2 variables	124
Figure 3.3 : Répartition de la variance pour un plan de Doelhart en 2D et 3D	131
Figure 3.4 : Changement d'axe issu de l'ACP ; à partir des axes réels (U_j, U_j'), l'ACP permet de déterminer les axes C_1 et C_2 de plus grande variance	132
Figure 3.5 : Différents type de corrélation entre 2 série de données	133
Figure 3.6 : Projection dans le plan Axe1/Axe2 de deux variables	135
Figure 3.7 : Cercle des corrélations	135
Figure 3.8 : Représentation conjointe des variables et des individus dans un plan factoriel	136
Figure 3.9: Influence des facteurs sur les vitesses de dépôt (pavé blanc) et les marqueurs de qualité des films (pavé gris)	142
Figure 3.10 : Influence des huit facteurs sur les coefficients d'homogénéité des couches	143
Figure 3.11 : Influence des huit facteurs sur les coefficients d'homogénéité des couches dans la partie centrale (diamètre 4cm)	144
Figure 3.12 : Diagramme de Pareto : importance des facteurs	145
Figure 3.13 : Etude statistique des résultats des sorties du plan : boxplot ou diagramme à boîte à moustaches	152

Figure 3.14 : Relation entre valeurs calculées et valeurs simulées pour (a) la prise de masse et (b) l'adhérence	154
Figure 3.15 : Etude par ACP de la relation entre propriétés des dépôts et paramètres expérimentaux : projection dans 2 plans principaux et tableaux des corrélations	155
Figure 3.16 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs du plan sur le taux d'OH (aire de la bande OH normalisée par l'épaisseur) dans le film	158
Figure 3.17 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs du plan sur l'aire de la bande OH normalisée par l'épaisseur du film	160
Figure 3.18 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs sur la vitesse de dissolution suivant 2 plans principaux : (a) température/polarisation, (b) Pression/Distance	162
Figure 3.19 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la densité suivant 2 plans principaux : (a) température/polarisation, (b) Pression/Distance	164
Figure 3.20 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la prise de masse suivant 2 plans principaux : (a) Pression/Distance, (b) température/polarisation	168
Figure 3.21 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la vitesse de dépôt (en épaisseur) suivant 2 plans principaux : (a) Pression/Distance, (b) température/polarisation	170
Figure 3.22 : Etude par ACP des relations entre les propriétés des dépôts (projection des variables et tableau des corrélations)	174
Figure 3.23 : Etude par ACP des relations entre les intensités des raies et les 3 facteurs (projection dans le plan Axe1/Axe2 et tableau des corrélations)	177
Figure 3.24 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs du plan sur l'intensité de la raie Ar 7504	178
Figure 3.25 : (a) Etude par ACP des relations entre les concentrations des différentes espèces déterminées par actinométrie	179
Figure 3.26 : Etude statistique de la répartition des valeurs des sorties du plan (a) en tenant compte de toutes les expériences et (b) sans tenir compte de l'expérience	181
Figure 3.27 : Etude par ACP des relations entre la composition du plasma et les paramètres expérimentaux (projection des variables et tableau des corrélations)	182
Figure 3.28 : Etude par ACP des relations entre les espèces du plasma (projection des variables et tableau des corrélations)	184
Figure 3.29 : Etude par ACP des relations entre les espèces oxygénées du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)	187
Figure 3.30 : Etude par ACP des relations entre les espèces contenant de l'aluminium du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)	188
Figure 3.31 : Etude par ACP des relations entre les espèces contenant de l'hydrogène du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)	190
Figure 3.32 : Section efficace d'ionisation par collision électronique du $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	193

Introduction générale

Depuis plus de vingt ans, le développement des techniques de dépôt physique (PVD) ou chimique (CVD) sous vide a conduit à leur utilisation dans un très grand nombre de domaines mais plus particulièrement en microélectronique (films conducteurs, isolants ou semi-conducteurs), en mécanique (dépôts de couches anti-usure et anti-corrosion).

En CVD dite « classique » ou « thermique », la température du substrat (600-1400°C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction hétérogène à l'origine de la croissance du matériau déposé. Afin de diminuer la température d'élaboration, sous l'impulsion de la microélectronique, différentes variantes se sont développées en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques (MOCVD) réagissant à basses températures (300-800 °C) ou à des espèces activées chimiquement par un plasma froid et/ou un rayonnement (CVD assistée par plasma (PECVD) ou par laser (LCVD)). Les plasmas froids résultant d'une décharge électrique dans un gaz sont des milieux ionisés hors équilibre thermodynamique, dans lesquels l'énergie est essentiellement transmise aux électrons. Ce sont ces électrons qui excitent et dissocient les molécules avec création d'espèces très réactives (ions, radicaux, métastables) conduisant à la formation de couches à des températures proches de l'ambiante.

La technique de dépôt PECVD, développée au laboratoire depuis une dizaine d'année, est basée sur le principe de l'application d'une excitation par un champ électromagnétique micro-onde (2,45 GHz) en configuration post-décharge (substrat positionné loin de la décharge) pour le dépôt de couches minces de silice (thèses d'Hélène DEL PUPPO (1992), Christophe REGNIER (1995), Florence NAUDIN (2000)), de carbone amorphe hydrogéné de type DLC (Christelle TIXIER (1995) et d'alumine (Marie-Christine NTSAMA-ETOUNDI (1997)). Ces différentes études ont permis :

- de mettre à profit les potentialités de ce procédé pour la réalisation sur des substrats métalliques (TA6V) de couches assurant l'isolation électrique et la protection contre la corrosion de capteurs d'extensométrie utilisés en aéronautique (SiO_2 , Al_2O_3) ou l'hémocompatibilité de pièces destinées à la réalisation de valves cardiaques (DLC),
- d'améliorer le dispositif expérimental par la mise en œuvre d'un réacteur de seconde génération permettant l'établissement d'un plasma de grand diamètre (250 mm) et offrant plus de libertés dans les modifications des conditions expérimentales (pression et température) via des modifications majeures (groupe de pompage turbomoléculaire à vitesse variable, porte-substrat chauffant et polarisable (RF)),
- d'appréhender les phénomènes réactifs non seulement par l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques physico-chimiques des dépôts mais aussi sur celles de la phase gazeuse (température, densité électronique et composition du milieu plasma). Dans le cas des dépôts de silice, une approche plus conceptuelle a aussi été mise en œuvre sur la base de simulations numériques permettant de déterminer la répartition des écoulements dans le réacteur, la répartition du champ électromagnétique dans le quartz et la chimie du plasma.

Dans cette stratégie de recherche, notre contribution a eu pour but essentiel l'amélioration de la maîtrise du procédé de dépôt de couches d'alumine en vue de leur utilisation dans :

- la réalisation de nouveaux composants pour des dispositifs Micro-Electro-Mécaniques (MEMS) en relation avec le centre de projet SPCTS-IRCOM (Films Minces et Micro-dispositifs pour Télécommunications)

- le développement de couches multifonctionnelles par procédé de dépôt multitechnique (Programme Matériaux, CNRS, Traitements de surface et dépôts de couches minces, 2000-2003, thèse de Thibaut HAURE, 2003).

En nous basant sur l'expérience acquise par Marie-Christine NTSAMA-ETOUNDI sur le dépôt de couches d'alumine réalisées dans le réacteur de première génération, nous avons procédé à une étude paramétrique qui a confirmé la complexité de la maîtrise d'un tel procédé mettant en jeu de nombreux paramètres expérimentaux. Nous avons alors décidé de faire appel à des outils statistiques, non encore mis en œuvre au sein du groupe de recherche, destinés à la mise en évidence des corrélations qui existent entre les différentes propriétés du système.

Le présent mémoire, qui synthétise les principaux résultats obtenus, est composé de trois chapitres :

- Le **premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique du dépôt de films minces d'alumine. Il décrit les différentes techniques d'obtention par voie sèche de ces couches ainsi que leurs propriétés physico-chimiques dans le but de positionner le dispositif de dépôt (PECVD micro-onde) utilisé par rapport aux autres procédés,
- Dans le **deuxième chapitre**, après la description du réacteur et des différentes techniques de caractérisation utilisées, sont présentés les principaux résultats de l'étude paramétrique de l'influence des paramètres expérimentaux sur les propriétés physico-chimiques des films et les propriétés de la phase gazeuse,
- En vue de la maîtrise du procédé de dépôt, le **troisième chapitre** est centré sur la présentation et l'utilisation des techniques de traitement statistique des données. Dans un premier temps, un plan d'expériences semi-quantitatif, dit de criblage, conduit à l'identification des paramètres les plus importants pour contrôler les propriétés physico-chimiques des films. Ensuite, à partir de ceux-ci, un plan d'expériences prédictif, de type surface de réponse, a été construit pour relier les paramètres expérimentaux aux propriétés des films. Enfin, la recherche de traceurs dans la phase gazeuse de la qualité des films a été entreprise par l'établissement de corrélations à l'aide de l'Analyse en Composantes Principales (ACP).

**Chapitre 1 : LES PROCEDES DE DEPOT
EN COUCHES MINCES :
APPLICATION AUX DEPOTS D'ALUMINE**

Ce chapitre a pour but de présenter les procédés de dépôt permettant la réalisation de couches minces d'alumine et en particulier les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Comme le travail expérimental de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la maîtrise du procédé, nous avons focalisé notre attention, dans ce premier chapitre, sur le matériau à synthétiser, à savoir l'alumine, et les différentes techniques par voie sèche permettant de l'obtenir. Les phénomènes régissant le fonctionnement des plasmas sont présentés en annexe 1.

Dans un premier temps, une présentation des différentes caractéristiques de l'alumine et son utilisation en couches minces est réalisée. Dans un deuxième temps, les techniques de dépôt physique et chimique en phase vapeur, respectivement PVD et CVD, seront détaillées ainsi que les propriétés des films d'alumine obtenus. Enfin, dans un troisième temps, le procédé de CVD assistée par plasma sera exposé avec quelques types de configuration possibles.

I. REVETEMENTS : POURQUOI MODIFIER LA SURFACE ET FAIRE DES DEPOTS ?

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...) : l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...).

Au cours du XX^{ème} siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans des domaines suivants :

- Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche,
- Mécanique : les revêtements par des matériaux plus durs sur les outils de coupe ont permis d'augmenter les vitesses de coupe,
- Electronique : la microélectronique a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes,
- Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC) diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne)
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces.

II. POURQUOI DEPOSER DE L'ALUMINE ?

II.1. RAPPELS SUR LA CRISTALLOGRAPHIE DE L'ALUMINE

L'alumine présente différentes variétés allotropiques stables (α), métastables (γ , δ , θ , κ , ϵ , η , χ) [1] et amorphes. Les phases métastables peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$ — gibbsite, bayerite — ou $\text{Al}(\text{OOH})$ — boehmite, diaspore —), pour des températures de transition de phase encore mal connues (Figure 1.1 d'après [2]). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables pour de l'alumine pure tandis que les autres (ϵ , χ , η) ne le sont uniquement qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins.

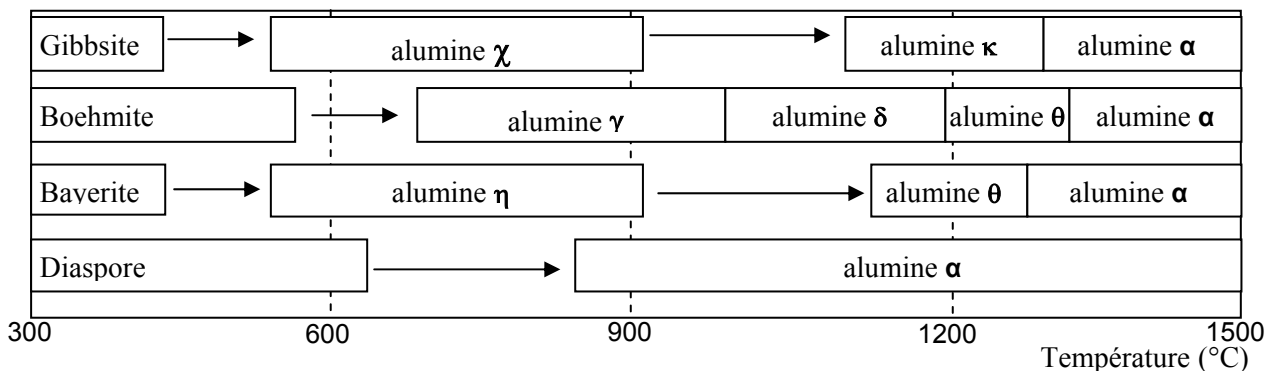


Figure 1.1 : Diagramme de stabilité thermique des alumines de transition

II.1.1. La phase thermodynamiquement stable α

Même si en réalité la structure est rhomboédrique, elle est définie comme un sous-réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte (JCPDS 43-1484) [1]. Les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques. Elle est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à α est irréversible et exothermique.

II.1.2. Les alumines de transition

II.1.2.1. La phase γ

La structure cristallographique de la phase γ (JCPDS 29-0063) est basée sur une structure spinelle de type AB_2O_4 [1] :

- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux oxygènes de la structure spinelle,
- $21\frac{1}{3}$ ions Al^{3+} sont répartis sur deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétra et octaédriques,
- $2\frac{2}{3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement dans les sites tétraédriques.

Cette structure peut incorporer des groupes hydroxyles qui, en concentration suffisamment élevée, la stabilise [3]. Elle possède une densité de nucléation supérieure à celle de la phase α en début de croissance ce qui entraîne une surface moins rugueuse [3].

II.1.2.2. Les autres phases métastables

Les autres phases métastables sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène avec des configurations variables d'ions Al^{3+} dans les sites interstitiels [1] qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase α .

La plus intéressante est la phase κ . Sa structure de base est une structure orthorhombique d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant 1/3 des sites tétraédriques et octaédriques et formant une ligne selon la direction (100) [1]. Elle possède une faible taille de grains, une porosité pratiquement nulle, une conductivité thermique faible et une dureté plus importante que la phase α [4].

II.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALUMINE

Le Tableau 1-1 permet la comparaison entre les principales propriétés de l'alumine massive et celles de la silice sous leurs formes thermodynamiquement stables (respectivement corindon et quartz) ou sous leurs formes vitreuses [5].

La silice est un des matériaux les plus étudiés et utilisés pour réaliser des revêtements mais l'alumine a des propriétés qui lui permettent de remplacer ce matériau dans de nombreuses applications. Une température de fusion plus élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation plus proche de celui des aciers ($\alpha_a \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique plus importante permettent des applications de l'alumine à plus hautes températures. Pour des applications mécaniques, l'alumine présente une dureté beaucoup plus grande que la silice conduisant à l'utilisation de ce matériau comme abrasif.

Tableau 1-1 : Propriétés comparées de l'alumine et de la silice (cristallisées et vitreuses)

Propriétés	Alumine		Silice	
	corindon	vitreuse	quartz	vitreuse
Température de fusion (°C)	2100		1700	
Densité	3,98	3,7-3,9	2,2	1,18
Indice de réfraction	1,76		1,46	1,46
Coefficient de dilatation ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	8,1	8,4	0,54	0,75
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	26-35	19	1,46	1,8
Module d'Young (GPa)	350-400	360	72-74	68
Dureté (GPa)	21		0,8	
Constante diélectrique	9-10		3,8	3,8
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	10^{13}	10^{14}	$5 \cdot 10^9$
Rigidité électrique ($\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	100-300	150	25-40	

Que ce soit pour l'alumine ou la silice, les caractéristiques de leur phase vitreuse sont assez proches des valeurs des phases hautes températures bien que l'on puisse remarquer que les propriétés électriques (résistivité) ainsi que les densités sont un peu plus faibles.

II.3. UTILISATIONS DE L'ALUMINE EN COUCHES MINCES

Les propriétés physico-chimiques très intéressantes de l'alumine sous forme de couches minces sont exploitées dans un grand nombre d'applications :

- Chimique : les films denses d'alumine sont utilisés comme barrière à l'environnement chimique du substrat métallique [6], ou polymère [7, 8] et peuvent aussi servir de barrière de diffusion [8] ou de capteur d'humidité [9],
- Mécanique : un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de fonctionnement [10],
- Electronique : l'utilisation comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs de type MISFET [11], SOI [12, 13], MEMS [14],
- Thermique : une épaisseur importante est nécessaire afin de créer un gradient thermique important à l'intérieur de la couche pour protéger le substrat de la chaleur [15],
- Optique : les films d'alumine permettent la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge [16, 17] et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [18].

De plus, les techniques de dépôt par couches minces permettent la réalisation de membranes de très faible épaisseur [19].

III. TECHNIQUES DE DEPOT EN COUCHES MINCES

De nombreuses techniques (Figure 1.2) permettent de réaliser des revêtements plus ou moins épais (de l'ordre de la monocouche à celui du centimètre) d'alumine. Elles peuvent être classées en deux groupes : les techniques par voie humide nécessitant l'utilisation d'un liquide (réaction électrochimique : anodisation de l'aluminium [20] ; par technique sol-gel : spin-coating et dip-coating [21]) et les techniques par voie sèche (projection thermique [22], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [23], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [24]) sur un substrat métallique, céramique ou polymère.

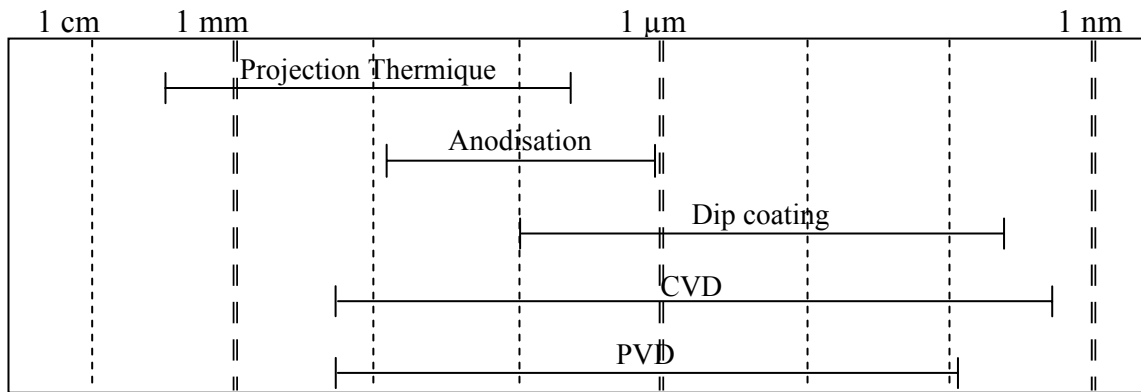


Figure 1.2 : Gamme d'épaisseur réalisable suivant les différentes techniques de dépôt

Nous allons maintenant nous focaliser sur les techniques de dépôt de couches minces par voie sèche réalisées sous vide pouvant permettre de réaliser des dépôts minces ($<10 \mu\text{m}$) d'alumine que sont les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).

IV. LES DEPOTS PHYSIQUES EN PHASE VAPEUR D'ALUMINE (PVD)

IV.1. TECHNIQUES DE DEPOT D'ALUMINE PAR PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque [25]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (10-5-10 Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène

La génération directe de vapeur d'alumine à partir d'une source solide est difficile à réaliser à cause de la très haute température de fusion de cette céramique (2100°C). Il faut alors utiliser des procédés physiques (plasma, canon à ions, laser...) permettant la pulvérisation de la surface. Une autre technique consiste à générer une vapeur d'aluminium qui est oxydée en phase vapeur ou en surface par l'introduction d'un gaz oxydant comme l'oxygène (PVD réactive). Ces deux techniques qui distinguent les régimes de pulvérisation élémentaire et de pulvérisation des composés peuvent être couplées.

On distingue différentes variantes en fonction de la technique d'évaporation de la cible [25].

L'évaporation thermique (Figure 1.3a) est la technique la plus simple : un résistor réfractaire chauffé par effet Joule permet d'obtenir les températures nécessaires pour obtenir une tension de vapeur saturante d'aluminium suffisante (voire une fusion) [26]. Un vide très poussé (10^{-5} Pa) est nécessaire pour éviter que les collisions entre les particules lors du transport entre la source et le substrat entraîne une germination en phase homogène. Cependant, les vapeurs obtenues ne réagissent que partiellement avec l'oxygène ce qui ne permet pas une bonne adhérence entre le dépôt et le substrat. Afin de combler ce manque de réactivité, la réaction peut être séquentielle en réalisant dans un premier temps une couche mince d'aluminium par évaporation qui est, par la suite, oxydée soit en chauffant le dépôt sous atmosphère oxydante (H_2O , O_2) [27], soit par un plasma d'oxygène [28, 29, 30].

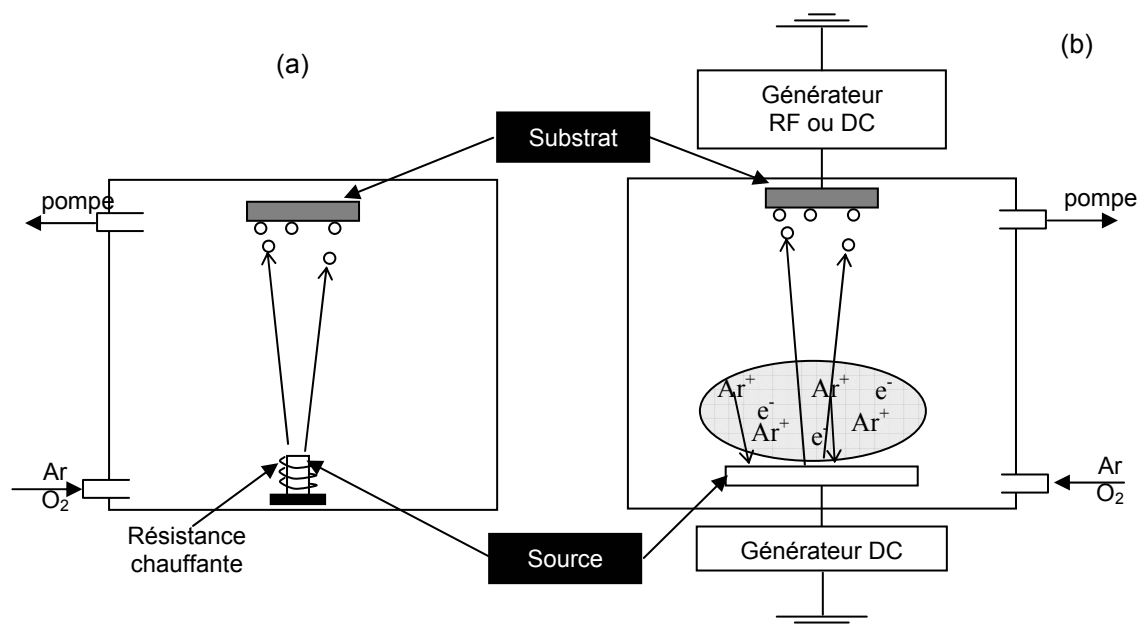


Figure 1.3 : Principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique

Comme la tension de vapeur saturante de l'alumine est trop faible, les dépôts par évaporation thermique directe d'alumine solide ne sont pas possibles. Une technique de pulvérisation de la surface de la source (cible) sans passer par l'état liquide doit être employée. Le bombardement ionique créé par un plasma de décharge continue ou radiofréquence d'un gaz neutre (Ar) permet d'obtenir des dépôts d'alumine sans chauffer la cible en utilisant une cible soit en alumine soit en aluminium (en atmosphère oxydante) par

pulvérisation (sputtering) cathodique (Figure 1.3b). Afin d'améliorer la pulvérisation de la source, l'application d'un champ magnétique permet de confiner les électrons énergétiques du plasma aux alentours de la cible et donc de créer un nombre plus important d'ions et, de ce fait, d'augmenter la vitesse de pulvérisation (magnetron sputtering). Les espèces créées sont plus énergétiques que pour l'évaporation thermique (quelques eV contre 0,1 eV) mais peuvent être excitées par un plasma radiofréquence (ionized sputtering) [31]. Les pressions utilisées sont plus élevées (1-10 Pa) que pour l'évaporation thermique car un nombre de collisions assez important doit permettre au plasma d'être entretenu.

L'utilisation d'un gaz annexe entraîne l'incorporation d'impuretés dans la couche (par exemple, jusqu'à 6 %at d'argon dans les couches [32]) qui peut entraîner une détérioration importante de ses propriétés. Pour obtenir des couches sans impureté, des photons (ablation laser ou Plasma Laser Deposition) peuvent être utilisés [33] : un laser à excimer pulsé (20 ns) irradiant la cible crée un panache plasma composé de vapeur qui viennent se condenser sur le substrat tout en conservant la stœchiométrie de la cible. Cependant, un taux d'évaporation faible conduit à des vitesses de dépôt limitées.

Une autre technique consiste à liquéfier localement la surface de la cible à l'aide d'un faisceau électronique (Electron Beam PVD, EBPVD) : cette technique permet de vaporiser et de déposer le matériau à des vitesses très importantes (entre 500 et 1000 nm.min⁻¹) [34].

IV.2. CROISSANCE DES DEPOTS REALISES PAR PVD

Quelle que soit la technique de PVD, au niveau de la surface, la croissance des dépôts se fait en 2 phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître.

IV.2.1. Germination et premières étapes de la croissance

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du

germe (Figure 1.4) : il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune,...).

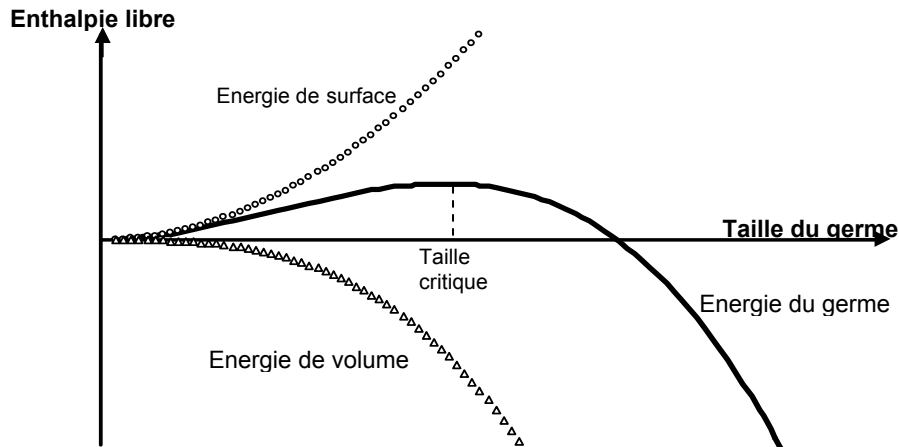


Figure 1.4 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille

Après la germination, trois types de croissance peuvent être distingués (Figure 1.5) :

- Volmer-Weber : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes ;
- Franck-Van den Meer : au contraire du mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître ;
- Stranski-Krastanov : l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (type Volmer-Weber).

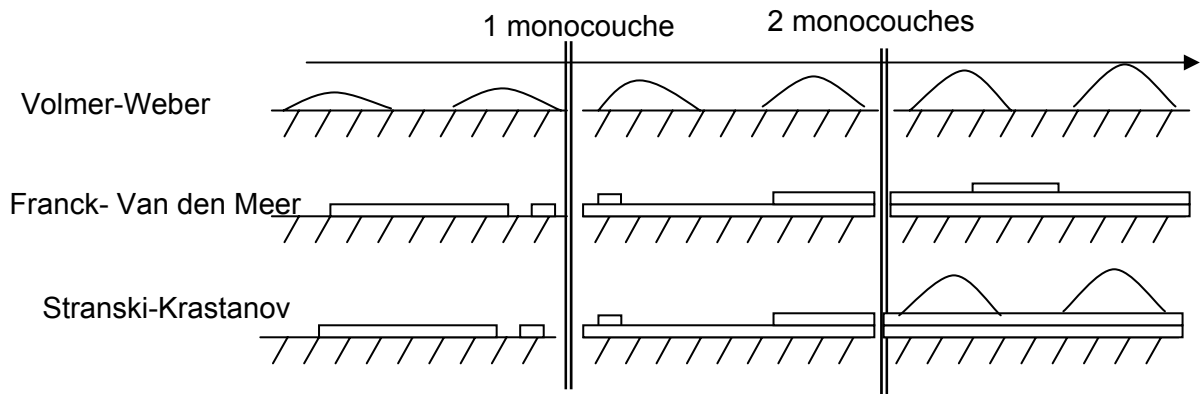


Figure 1.5 : Modèle de croissance des cristaux

IV.2.2. Morphologie des dépôts sous vide

Les modèles de croissance de couche en fonction de la température de synthèse ont été établis principalement dans le cas de la PVD. Movchan et Demchisin [35] ont tout d'abord distingué trois types de croissance pour différents dépôts de métaux et d'oxydes par EBPVD suivant le rapport entre la température du substrat pendant le dépôt (T_s) et la température de fusion (T_m) (Figure 1.6a):

- Zone 1 ($T/T_m < 0,3$) : la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide intercolonnaires. Ce faible nombre de colonnes est provoqué par un faible nombre de germes et une diffusion à la surface faible ;
- Zone 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixée sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1 ;
- Zone 3 ($T/T_m > 0,5$) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

A partir de ces travaux, Thornton [36] a développé un modèle qui tient compte non seulement de la température mais aussi de la pression dans l'enceinte (Figure 1.6b). Celle-ci joue sur la distribution des espèces qui arrivent à la surface entraînant des modifications de croissance. Tout en reprenant la définition des 3 zones de Movchan, il introduit une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 (zone T) dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

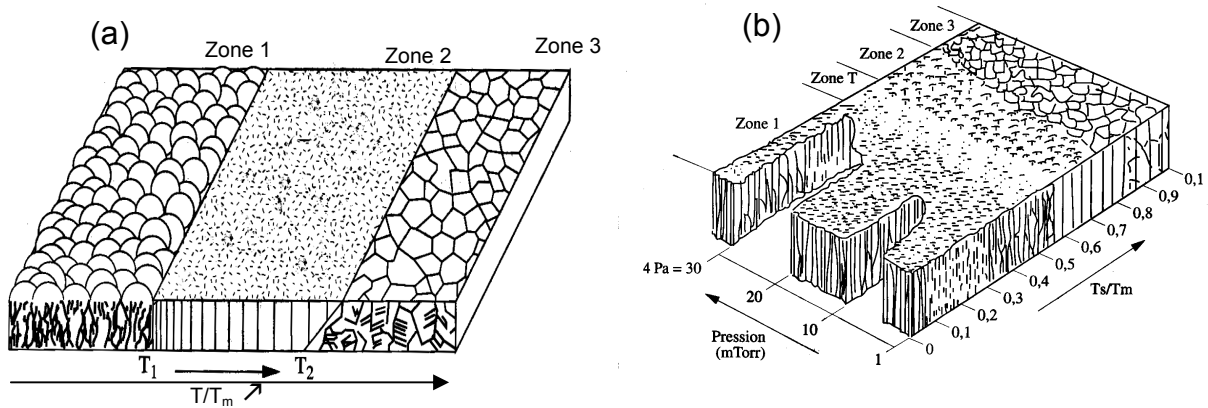


Figure 1.6 : Morphologie des dépôts réalisés par PVD suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte d'après (a) Movchan et (b) Thornton

IV.3. PROPRIETES DES DEPOTS D'ALUMINE REALISES PAR PVD

Les dépôts d'alumine par PVD sont principalement réalisés par pulvérisation magnétron radiofréquence. Les vitesses de dépôt sont faibles (de l'ordre de 1 à 100 nm.min⁻¹) mais augmentent avec la tension de pulvérisation, la pression totale dans l'enceinte ainsi que la densité de courant. Elle sont constantes en fonction du temps de dépôt mais diminuent lorsque la distance inter-électrode augmente [37]. Les dépôts, réalisés sans chauffage d'appoint, permettent le revêtement de polymères de type polycarbonate [38] ou poly(éthylène téréphtalate) [7, 32] en ayant des densités supérieures à 3,0 [38, 39].

Afin d'obtenir des dépôts stœchiométriques, il est nécessaire d'introduire dans la phase gazeuse de l'oxygène en plus de l'argon, même à partir d'une cible en alumine [40]. Cependant, cette introduction entraîne une forte diminution de la vitesse de dépôt [39]. Le ratio O/Al est pratiquement toujours supérieur à 1,5 (valeur théorique pour l'alumine Al₂O₃) et augmente lorsque la pression diminue [39, 41]. Peu d'impuretés sont détectées : l'incorporation par implantation d'argon a été décelée [32, 39] tandis que des groupements hydroxyles (OH) peuvent provenir d'impuretés hydrogénées présentes dans les gaz [41].

Les dépôts obtenus sont colonnaires, ce qui correspond à la première zone du schéma de Thornton [42] (Figure 1.6). Une diminution de pression entraîne une disparition des colonnes, une densification de la couche et un lissage de la surface qui se rapproche de la zone T [32].

Les films réalisés à basses températures apparaissent amorphe aux rayons X mais des recuits permettent d'obtenir une cristallisation gamma vers 400°C [37, 43, 44] puis alpha vers 750°C [43, 44]. L'ionisation des vapeurs entre la cible et le substrat permet d'obtenir la phase kappa dès 420°C [31].

La cristallinité des films contrôle :

- leur dureté : des films amorphes présentent une faible dureté (5-10 GPa) [44] tandis que les films d'alumine alpha sont très durs (20-21 GPa) [44], les phases kappa et gamma présentant des duretés intermédiaires (18-20 GPa) [31, 44],
- leur vitesse de dissolution dans une solution d'acide fluorhydrique : l'alumine amorphe obtenue à basse température à une vitesse de dissolution supérieure à celle de l'alumine gamma obtenue pour des températures supérieures [37].

V. LES DEPOTS CHIMIQUES EN PHASE VAPEUR D'ALUMINE (CVD)

Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893 [45].

V.1. TECHNIQUE DE DEPOT D'ALUMINE PAR CVD THERMIQUE

Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [46]. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

La réaction peut se décomposer en 5 phases :

- transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat,
- adsorption de ces réactifs sur la surface,
- réaction en phase adsorbée et croissance du film,

- désorption des produits secondaires volatils,
- transport et évacuation des produits gazeux.

La création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiques permettant la réaction : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant soit l'intégralité de l'enceinte (four à paroi chaude) soit seulement le porte-substrat (four à parois froides) (Figure 1.7).

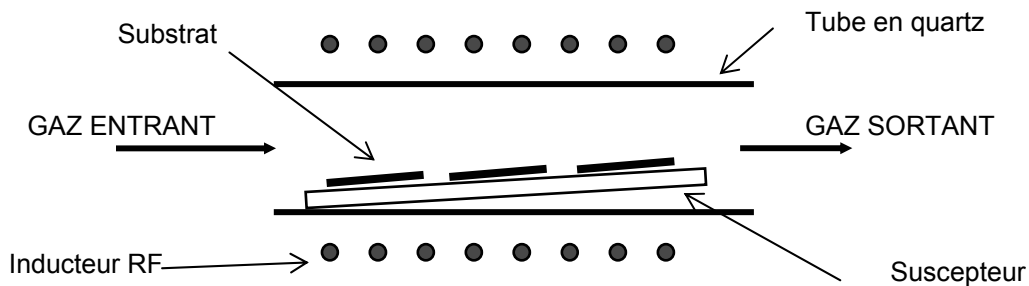


Figure 1.7 : Exemple de réacteur de CVD thermique à paroi froide

Les premières recherches sur les dépôts d'alumine par CVD thermique ont commencé dans les années 60 [47] mais ont été rapidement concurrencées par des techniques assistées qui seront détaillées dans le paragraphe suivant.

Les principaux précurseurs utilisés en CVD thermique sont le chlorure d'aluminium (AlCl_3) comme source d'aluminium, le dioxyde de carbone (CO_2) comme source oxydante, les gaz étant dilués dans l'hydrogène (ce mélange conduisant à la formation d'eau, source de l'oxydation de AlCl_3) [10].

V.2. REGIMES CINETIQUES

Dans le cas d'une réaction chimique à la surface d'un substrat, différents types de régime de cinétique peuvent être observés en fonction de l'étape limitant la réaction. Si la réaction à la surface consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit régime de diffusion (ou de transfert de masse). Si, au contraire, l'apport de matière réactive est supérieure à sa consommation par la réaction à la surface du substrat, c'est cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit régime de réaction.

La réaction conduisant au dépôt peut provenir :

- de la décomposition d'un précurseur (AB) directement adsorbé à la surface (s) suivant la réaction : $AB_{(g)} + s \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$,
- soit de la réaction $A_{(g)} + B_{(g)} + s \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$ entre un précurseur A adsorbé sur un site s et un autre précurseur B qui peut être soit en phase gazeuse (modèle du type Langmuir-Hinshelwood) soit adsorbé sur un autre site (modèle du type Rideal-Eley).

Le régime de réaction est favorisé par : une faible réactivité des espèces, un flux d'espèce limité, une température faible (la vitesse de diffusion varie faiblement avec la température ($\alpha T^{1/2}$)), une pression totale abaissée (permettant de limiter la diffusivité des espèces ($D \propto P^{-1}$)) tandis que la vitesse de réaction suit une loi d'Arrhénius ($v \propto \exp(-E_a/kT)$).

Les phases de germination-croissance puis les différentes morphologies des dépôts détaillées pour la PVD lors du paragraphe IV.2 sont la plupart du temps valables en CVD.

V.3. PROPRIETES DES DEPOTS D'ALUMINE REALISES PAR CVD THERMIQUE

Contrairement aux techniques PVD, la CVD thermique permet la réalisation de dépôt à pression atmosphérique et peut être facilement intégrée à une chaîne de production en continu. Cependant, la CVD nécessite non seulement l'utilisation de gaz dangereux (explosifs à l'air, à l'eau, inflammable...) comme des halogénures mais aussi un contrôle très précis de la température des substrats lors du dépôt (dépôt limité par la réaction de surface).

Compte tenu des contraintes thermodynamiques, les températures nécessaires à la réalisation des dépôts sont de l'ordre de 700-1000°C et conduisent à différents types de cristallisation : de la phase amorphe à la phase α [23] en passant par les phases γ [48], κ [49] avec des vitesses de dépôt relativement faibles ($\approx 1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) et des taux de contamination en chlore limités (0,1 % en poids). Cette gamme de température élevée limite l'utilisation de cette technique de dépôt aux substrats pouvant subir un tel traitement thermique (la phase κ de l'alumine est très utilisée pour revêtir des outils de coupe [49, 50] tandis que la phase α sert de barrière de diffusion [23]).

Contrairement à la PVD pour laquelle le dépôt est très directif (seule la surface du substrat en vue de la source est recouverte), la CVD thermique dans des conditions permettant un contrôle du dépôt par la réaction de surface permet la réalisation de dépôt conforme, c'est-à-dire ayant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz.

VI. LES PROCÉDES DERIVES DE LA CVD THERMIQUE

En CVD thermique, la température nécessaire à l'activation de la réaction est souvent supérieure à la température maximale que peut admettre le substrat. Afin de réduire la température de synthèse, il faut utiliser des précurseurs plus réactifs à basses températures, ou changer de source d'énergie.

VI.1. LES DIFFERENTS PROCÉDES : MOCVD, LPCVD, ALE

L'utilisation d'un précurseur plus réactif passe par l'utilisation d'un ou plusieurs composés présentant des liaisons de faible énergie et qui se rompent à basse température. Les plus utilisés sont les organométalliques qui comportent, la plupart du temps dans leur structure, des liaisons caractéristiques du matériau à déposer. Toutefois les dépôts par MOCVD (Metal-Organic CVD), réalisés à des températures inférieures de 200 à 500 °C par rapport à la CVD thermique, ont un coût supérieur induit par le prix élevé des précurseurs organométalliques.

Cependant, pour certains substrats très sensibles, cette diminution de température de dépôt n'est pas encore assez importante. En réduisant la pression (Low Pressure CVD), les réactions en phase gazeuse sont limitées tandis qu'une meilleure désorption des sous-produits permet d'obtenir un taux d'impureté plus faible. La gamme de pression (100-500 Pa) est quand même supérieure à celle utilisée en PVD car l'introduction de gaz limite le pompage. L'utilisation d'une enceinte sous vide limite l'implantation dans une chaîne en continu. La technique de revêtement en lot (batch) est la plus développée au niveau industriel bien que certains réacteurs utilisent la technique du lit fluidisé [56].

A partir de la MOCVD, la croissance de dépôts épitaxiés est réalisée en contrôlant la réaction de façon à déposer monocouche par monocouche. L'ALE (Atomic Layer Epitaxy)

Procédés de dépôt en couches minces : application aux dépôts d'alumine

consiste à introduire de manière séquentielle le précurseur de l'aluminium puis l'oxydant pour construire le dépôt sous forme de couches monoatomiques.

Si la pression de vapeur saturante est trop faible, l'introduction d'un ou plusieurs précurseurs liquides directement dans le réacteur (Pulsed Injection MOCVD) [57], en atomisant les précurseurs dans un aérosol (Aerosol Assisted CVD) [46] et/ou en polarisant le substrat (Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition ESAVD) [46] permet de réaliser des dépôts à partir de précurseur liquide.

La réaction de dépôt peut aussi être activée grâce à :

- une onde électromagnétique [46, 58], laser ultraviolet ou visible, qui peut servir soit à chauffer localement le substrat, pour initier la réaction (effet photothermique) à des points chauds sur le substrat, soit à activer les réactions en phase gazeuse (effet photolytique) : Photo-Assisted CVD ou Laser CVD [59],
- un faisceau d'électrons ou d'ions [60, 61] qui apporte directement les espèces ionisées (Electron-Beam/Ion-Beam CVD EB-CVD / IB-CVD),
- une flamme dans laquelle est injecté un spray atomisé du précurseur [46, 62]. (Flame-Assisted CVD ou Combustion CVD).

VI.2. OBTENTION DE COUCHES MINCES D'ALUMINE PAR (LP)MOCVD

VI.2.1. Conditions expérimentales

Avec l'utilisation de précurseurs très réactifs, les températures de dépôt nécessaires pour obtenir des couches minces d'alumine sont réduites : dès 200°C, des dépôts sont obtenus mais les propriétés des films sont améliorées à des températures supérieures [6]. De la MOCVD à pression atmosphérique jusqu'à la Low Pressure CVD (1 Pa), une grande gamme de pression permet l'obtention de dépôts dans le même réacteur sans modification majeure de celui-ci. Les dépôts à basses pressions présentent en revanche une meilleure protection à la corrosion du substrat [63].

VI.2.2. Les précurseurs de l'aluminium

Depuis une dizaine d'année, l'utilisation de précurseurs organométalliques s'est largement développée en microélectronique. Equivalent du silane (SiH₄), précurseur le plus employé pour les dépôts de silice [64], l'alane (AlH₃) ne peut être utilisé car instable : il faut donc stabiliser la structure par substitution des hydrogènes par un ou plusieurs groupements organiques. Les organométalliques utilisés en MOCVD sont obtenus par substitution à partir de l'alane de groupements alkyle, amine, voire β-dicétone.

Tableau 1-2 : Les précurseurs de l'aluminium

Substituants	Réf.	Nom	Abréviation	Formule Chimique
amine	65	TriMethylAmine Alane N, N, N-triméthylaminoalane	TMAA	H ₃ Al N(CH ₃) ₃
	66	TriEthylAmine Alane N, N, N-triéthylaminoalane	TEAA	H ₃ Al N(C ₂ H ₅) ₃
	67	DiMethylEthylAmine Alane N, N, N-diméthyléthylaminoalane	DMEAA	H ₃ Al N[(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)]
alkyl	68	DiMethylAluminium Hydride diméthylalane	DMAH	H Al (CH ₃) ₂
	69	DiMethyl Aluminium Isopropoxyl diméthylisopropoxylaluminium	DMAPri	Pr _i Al (CH ₃) ₂
	69	DiMethyl AluminiumButyl butyldiméthylaluminium	DMABut	Bu Al (CH ₃) ₂
	69	DiEthyl Aluminium Isopropoxyl diéthylisopropoxylaluminium	DEAPri	Pr _i O Al (C ₂ H ₅) ₂
	70	Triisobutylaluminium triisobutylaluminium	TIBA	Al(Bu _i) ₃
	16, 71	Aluminium TriSecButoxyl secbutoxylaluminium	ATSB	Al(OBu _s) ₃
		TriMethyl Aluminium Triméthylaluminium	TMA	Al (CH ₃) ₃
	3, 11	Aluminium TriIsoPropoxyl Triisopropoxylaluminium	ATI	Al (OPr _i) ₃
nitrate	72, 73	Nitrate aluminium Nitrate d'aluminium		Al (NO ₃) ₃
β-dicétone	74, 75	Acetylacetonate aluminium tetrakis(pentane-2,4-dionato-o,o')aluminium		Al(acac) ₃

Ces précurseurs sont généralement liquides à température ambiante (certains sont même solides (Al(OPr_i)₃)) avec une pression de vapeur saturante qui diminue avec la longueur de la chaîne carbonée substituante [74]. Ils sont très réactifs à l'air ou à l'eau et doivent être stockés dans des contenants étanches. Ils peuvent être utilisés directement à l'état liquide [72, 76], par évaporation par chauffage [71] mais ils sont le plus souvent entraînés par un gaz porteur (argon [75, 77], azote [65, 74], hydrogène [78] ou hélium [3]).

Les amines ou les nitrates conduisent à des dépôts contenant moins de carbone [59] qu'avec les alkyls car ils ne possèdent que des liaisons Al-N mais se décomposent à température ambiante pour former des NO_x toxiques.

Le diméthylalane (DMAH) se décompose facilement en alane (AlH₃) et en TMA rendant ce précurseur très intéressant [68]. Les alkyls sont stabilisés par des liaisons Al-C plus fortes que les liaisons Al-N. Pour les courtes chaînes substituantes, on peut observer une polymérisation (jusqu'à n=3). Dans le cas du TriMethylAluminium, il a été montré que le dimère [Al(CH₃)₃]₂, cycle à 4 branches Al-C-Al-C [79, 80], était toujours présent en très petite quantité dans la phase gazeuse mais que sa concentration augmentait quadratiquement avec la pression partielle dans le conteneur [81].

VI.2.3. Les précurseurs de l'oxygène

Leur nombre est plus restreint que pour les précurseurs de l'aluminium : l'oxygène bien sûr mais aussi le dioxyde de carbone (CO₂), l'eau (H₂O) ou le protoxyde d'azote (N₂O). Comme pour la CVD thermique, l'utilisation du CO₂ est couplée à l'utilisation de l'hydrogène (H₂) comme gaz porteur pour former H₂O. Les films réalisés à l'aide d'oxygène présentent de meilleures qualités que ceux réalisés avec N₂O et contiennent plus d'oxygène [3]. Le protoxyde d'azote formant peu de radicaux, la réaction doit être activée soit par l'introduction de trace d'oxygène, soit par effet photolytique [82].

VI.3. PROPRIETES DES DEPOTS D'ALUMINE REALISES PAR MOCVD ET LPCVD

Les vitesses de dépôt d'alumine par MOCVD ou LPCVD sont du même ordre de grandeur qu'en CVD thermique (quelques dizaines de nanomètre par minute) et sont aussi très sensibles à la température du substrat (dépôts limités par la réaction de surface).

Les films sont la plupart du temps amorphes au rayons X mais présentent quand même une nanocristallisation γ lorsqu'ils sont réalisés à plus haute température [83] tandis que de la boémite (AlO(OH)) peut être détectée en surface [84]. Des recuits permettent d'obtenir les phases γ puis α (respectivement à 800 et 1200°C) [63]. A basse température les films peuvent être poreux et contenir un taux non négligeable d'OH [63].

VII. LA CVD ASSISTEE PAR PLASMA

Pour certaines applications, les températures de dépôt par LPCVD sont encore trop élevées ou les réactifs ne sont pas assez efficaces pour permettre un dépôt rapide sur un substrat sensible. Pour accélérer la réaction, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une autre forme que thermique (cf §VI.1). La technique d'assistance à la réaction la plus développée repose sur l'utilisation d'un plasma, source d'espèces très réactives pouvant grandement améliorer les vitesses de dépôt et propriétés des films.

VII.1. QU'EST-CE QU'UN PLASMA ?

Un plasma est un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais contenant des particules chargées en proportion telle que le milieu soit globalement neutre. Il peut donc être considéré comme le quatrième état de la matière [87].

Les plasmas peuvent être naturels (aurores boréale, étoile, éclairs...) ou artificiels créés par un champ électrique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...). Ils sont constitués d'électrons, d'ions atomiques et/ou moléculaires positifs et/ou négatifs, de neutres.

Les plasmas basse pression utilisés en CVD, partiellement ionisés, sont entretenus par les collisions inélastiques (e^- -lourds) qui assurent le remplacement des espèces perdues aux parois ou en volume par l'excitation et l'ionisation de nouvelles espèces. Or, à basse pression, les densités des gaz sont faibles, les collisions sont « peu nombreuses » ce qui ne permet pas un bon transfert énergétique entre les électrons et les lourds : l'énergie des électrons est donc largement supérieure à celle des lourds.

Si un plasma est soumis à une brève perturbation électrique, une séparation momentanée des charges apparaît créant au sein du plasma des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Ce phénomène provoque l'oscillation des espèces chargées et en particulier des électrons qui, étant plus légers, sont les premiers à répondre à la perturbation : dans un plasma, les électrons et les ions oscillent respectivement à des fréquences caractéristiques appelées respectivement fréquences plasma électronique et ionique. Compte tenu de la différence de masse entre les ions et les électrons, la fréquence plasma électronique (f_{pe}) est de l'ordre du GigaHertz tandis que la fréquence plasma ionique (f_{pi}) est de l'ordre du MégaHertz.

VII.2. LES DIFFERENTES FREQUENCES D'EXCITATION

Le positionnement de la fréquence d'excitation (f_{ex}) par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma (f_{pe} , f_{pi}) permet de différencier les techniques de dépôt par PECVD (Figure 1.8) [88]

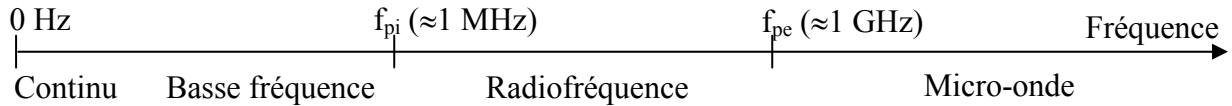


Figure 1.8 : Fréquences d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma

Cependant, le choix de la fréquence d'excitation est limité par l'interdiction d'utilisation de fréquences militaires. Seules les fréquences ISM (Industrial Scientific Medical) sont autorisées : 13,56 MHz, 27,12 MHz, 40,68 MHz, 433 MHz en radiofréquence et 915 MHz, 2,45 GHz, dans la gamme des micro-ondes (norme EN 55011).

VII.2.1. Les décharges luminescentes à courant continu

Une différence de potentiel est appliquée aux bornes de deux électrodes conductrices entre lesquelles a été introduit un gaz. Pour une tension appliquée supérieure à la tension d'amorçage, une structure complexe composée de différentes régions lumineuses ou non se forme entre les électrodes [89].

Dans les traitements de surface par plasma, la décharge à courant continu est très peu utilisée. S'il est possible de traiter un substrat conducteur, ceci est impossible dès que la surface à traiter est isolante. Celle-ci, portée à un potentiel V donné par rapport au potentiel plasma V_p , est soumise au flux des espèces chargées (ions ou électrons) qui la bombarde. Les charges ne pouvant s'écouler, le substrat se charge jusqu'au moment où les ions (ou les électrons) ne peuvent plus atteindre la surface. Cependant, si le substrat ne sert pas d'électrode, il est possible de réaliser des dépôts isolants [90]. Un moyen pour éviter ce phénomène est d'utiliser des décharges alternatives soit de forme créneau (excitation continue pulsée) [3, 91] soit sinusoïdaux (basse fréquence, radiofréquence, micro-onde).

Ces dernières sont les plus développées pour la réalisation de dépôt isolant par PECVD.

VII.2.2. Les décharges basse fréquence ($f \rightarrow 300$ kHz)

Pour les basses fréquences (BF), la fréquence d'excitation est inférieure aux fréquences plasma électronique et ionique (Figure 1.8). Les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique. La masse est, le plus souvent, reliée à une borne du générateur et à l'électrode de travail. Comme la fréquence est assez faible (30-100 kHz), les ions et les électrons ont tendance à disparaître aux électrodes à chaque alternance entraînant une faible densité électronique ($< 10^9$ cm⁻³) ; les phénomènes de bombardement ionique étant assez important, l'émission électronique peut devenir le mécanisme dominant d'entretien de la décharge.

Les dépôts d'alumine, réalisés à base d'alkoxydes (ATSB) ou de chlorure (AlCl₃), sont stœchiométriques en présence d'un large excès d'oxygène et ne comportent que peu d'impuretés [16].

VII.2.3. Les décharges radiofréquence ($f = 3-300$ MHz)

VII.2.3.1. Principe

En augmentant la fréquence d'excitation, celle-ci devient supérieure à la fréquence plasma ionique (Figure 1.8). Alors que les électrons continuent à suivre l'évolution du champ électrique, les ions n'oscillent plus qu'à leur fréquence caractéristique et ne suivent l'évolution de la fréquence d'excitation qu'à travers la valeur moyenne de celle-ci ; les ions sont dits « gelés » par rapport au champ radiofréquence. La densité électronique est comprise entre 10^9 et 10^{10} cm⁻³.

C'est l'excitation la plus employée pour réaliser les dépôts d'alumine par PECVD avec une fréquence d'excitation de 13,56 MHz. Le plus souvent, les parois du réacteur tiennent lieu d'anode reliée à la masse (Figure 1.9) et le porte-substrat de cathode relié au générateur RF. Afin d'assurer le fonctionnement optimal du générateur, un adaptateur d'impédance est intercalé afin de minimiser la puissance réfléchi. Cet adaptateur est un circuit LC qui introduit une capacité de blocage sur l'électrode active ; on parle donc de couplage capacitif. Ce type de couplage ne permet pas l'écoulement des charges électriques sur l'électrode RF et induit une tension d'autopolarisation négative qui est responsable du bombardement des ions

Procédés de dépôt en couches minces : application aux dépôts d'alumine
sur l'électrode active. Leur énergie peut être élevée (50-500 eV) en comparaison de celle des ions atteignant l'électrode masse (10-30 eV).

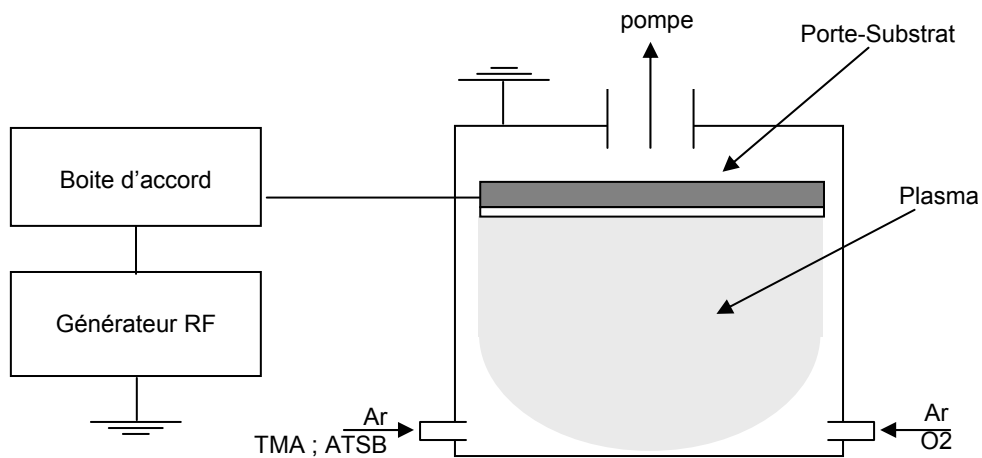


Figure 1.9 : Schéma de principe d'un réacteur à excitation radiofréquence (capacitif)

VII.2.3.2. Couplage onde/plasma

Afin d'assurer le transfert de l'onde électromagnétique vers le gaz, deux types de couplages peuvent être utilisés (Figure 1.10) :

- le couplage capacitif : dans lequel le champ électrique alternatif est perpendiculaire aux plaques d'un condensateur,
- le couplage inductif (selfique) pour lequel l'énergie est communiquée aux électrons, d'une part, par le champ créé par les variations alternatives du courant dans une bobine et, d'autre part, par le champ électrique axial de la bobine dû à la différence de potentiel appliquée entre les spires.

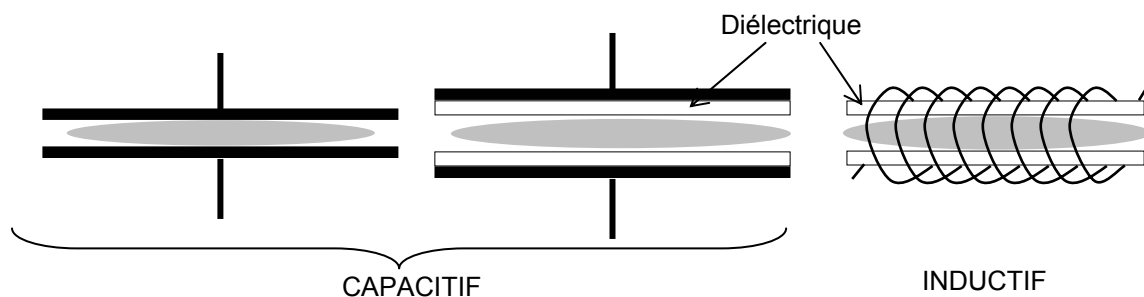


Figure 1.10 : Configuration d'excitation : capacitif ou inductif

Bien que le couplage capacitif soit le plus employé, le couplage de type inductif est aussi possible en radiofréquence [92] : le tube à décharge (isolant électrique) est entouré d'un solénoïde parcouru par un courant radiofréquence. Le principal avantage de ce type de réacteur est l'absence d'électrode interne ce qui permet d'éviter la pollution du dépôt par le matériau constitutif de l'électrode.

VII.2.3.3. Dépôts d'alumine par RF-PECVD

Les températures nécessaires à la synthèse sont basses (100-300°C) et permettent le revêtement de polymère [93] ou de verre [94] par des couches protectrices. Cependant, les films réalisés à trop basses températures contiennent un taux d'impuretés hydrogénés non négligeable sous la forme d'hydroxyle (OH) [95] tandis que le taux de contamination en carbone reste très faible.

Les précurseurs employés sont les mêmes qu'en CVD thermique et qu'en MOCVD. Cependant, l'utilisation d'halogénure est encore plus à proscrire car la gravure d'oxyde par les ions halogénés est très rapide [96] : c'est d'ailleurs la base de la gravure des pistes en microélectronique par des gaz comme CF₄ ou SF₆ (incorporation de fluor dans les films jusqu'à 8% at.) [97].

VII.2.4. Les décharges hyperfréquence ou micro-onde ($f=300\text{ MHz}-10\text{ GHz}$)

VII.2.4.1. Principe

Si la fréquence d'excitation devient supérieure aux fréquences plasma caractéristiques (Figure 1.8), les électrons et les ions sont « gelés » par rapport au champ hyperfréquence. La distribution des espèces n'est plus gouvernée que par leur processus de création (impact électronique) et de perte (recombinaison aux parois). Bien que l'énergie des électrons soit inférieure (à puissance identique) à celle observée pour les plasmas radiofréquence, la densité électronique beaucoup plus élevée ($n_e > 10^{11}\text{ cm}^{-3}$) permet d'obtenir un taux de dissociation qui peut atteindre plus de 10%.

La densité des espèces actives (ions, électrons) étant plus élevée que pour les autres types de décharge, de fortes vitesses de dépôt sont obtenues par ce type de plasma avec un taux de contamination réduit.

VII.2.4.2. Couplage onde/plasma

Bien que d'autres technologies existent (comme les structures à fentes résonnantes type SLAN), l'utilisation des ondes de surface est la plus développée pour générer un plasma micro-onde. Une onde électromagnétique est dite de surface si elle présente un maximum de champ électrique au niveau de la paroi du diélectrique utilisé (le plus souvent un tube de quartz) et un minimum au centre du plasma. Il existe deux types d'applicateur micro-onde à onde de surface : le surfatron et le surfaguide. L'applicateur type surfatron consiste en un câble coaxial qui plonge dans le plasma. Cependant, ce système ne peut être utilisé qu'à faible puissance. Pour pallier ces problèmes, les applicateurs type surfaguide ont été développés (Figure 1.11b).

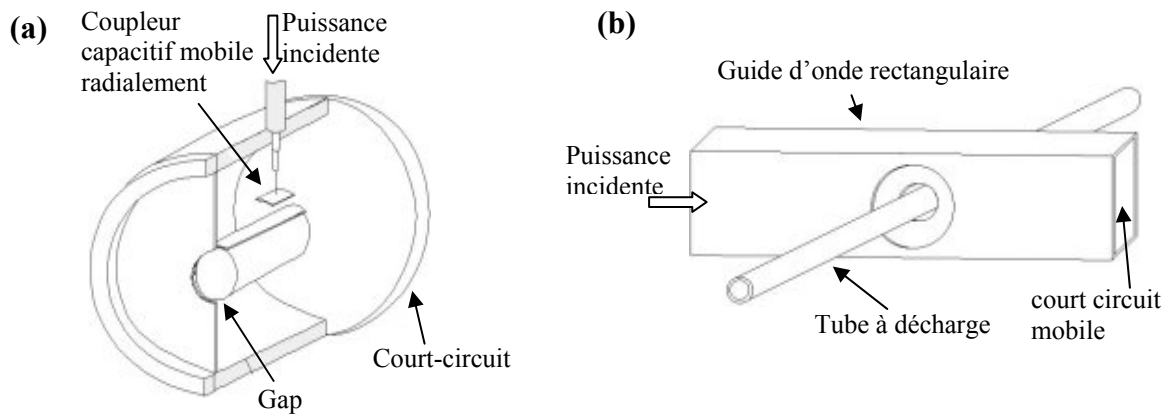


Figure 1.11 : Applicateurs micro-ondes type surfatron (a) et surfaguide (b)

La structure surfaguide est composée d'un tube diélectrique (quartz) qui sépare le milieu ambiant au milieu plasma. Cette structure permet de générer un plasma stable et reproductible dans une cavité de grand diamètre (jusqu'à quelques dizaines de centimètres de diamètre) avec un bon transfert d'énergie source/plasma ($\approx 90\%$) et de travailler sur une gamme de pression assez étendue (pouvant aller jusqu'à la pression atmosphérique) en réduisant la pollution du dépôt par l'absence d'électrodes internes [88].

Le couplage micro-onde peut être amélioré en appliquant un champ magnétique en plus du champ micro-onde dans des conditions résonnantes (pour une excitation micro-onde à 2,45 GHz, un champ magnétique de 875 G doit être appliqué). Ce dispositif se nomme ECR (Electron Cyclotron Resonance) et peut être couplé à des antennes pour encore augmenter la densité électronique (technologie DECR : résonance cyclotronique électronique répartie) [88].

VII.2.4.3. Dépôts d'alumine par MW-PECVD

Le nombre de publications traitant des dépôts d'alumine par PECVD micro-onde est très limité. Hormis les publications locales de Ntsama-Etoundi [98], Someno *et al.* [99] ont réalisé des films de AlN-Al₂O₃ à partir de AlBr₃ et de N₂O à l'aide d'une excitation micro-onde à 2,45 GHz.

VII.3. GEOMETRIE DES REACTEURS

Les plasmas sont limités non seulement par les parois du réacteur mais aussi par le transfert énergétique entre l'onde excitatrice et le gaz. Si l'on se trouve à une distance de la zone de génération du plasma pour laquelle le transfert énergétique est trop faible, le nombre d'électrons créés par l'onde électromagnétique est insuffisant pour compenser les pertes aux parois et le plasma n'est plus entretenu : on est alors en bordure de plasma puis en post-décharge.

La décharge peut être soit radiofréquence, soit micro-ondes. L'excitation électromagnétique est principalement appliquée à travers un tube de petit diamètre ; cette configuration permet l'utilisation d'une chambre de dépôt ayant un diamètre important, le plasma étant considéré alors comme une source locale d'espèces actives. Un coude piégeant les photons issus du plasma peut permettre de protéger un substrat sensible de rayonnements néfastes (ultraviolet).

Les notions de décharge/post-décharge peuvent être définie à partir de différents critères : Schiller et Kulisch [100] introduisent une différence en tant qu'énergie des ions (>65 eV en décharge et 4 eV en post-décharge) tandis que Supiot *et al.* [101] définissent une proche post-décharge (SLA) contenant encore des ions puis une post-décharge lointaine (FRA) n'en contenant plus. A partir de ces définitions, Ganashev et Sugai [102] ont affinés cette définition par l'identification de 4 zones représentés sur la Figure 1.12 :

(I) : zone de transfert de l'énergie des micro-ondes aux électrons : à basse pression, elle ne varie pas en fonction de la pression car elle est gouvernée par les oscillations des électrons en fonction du champs électrique,

(II) : zone d'ionisation : les électrons énergétiques créés dans la zone (I) ionisent les neutres : c'est la zone la plus commune du plasma (*PLASMA*),

(III) : zone de pénétration des ions : le transfert énergétique de l'onde au plasma ne permet plus la création d'électrons énergétique : la densité électronique et ionique chute fortement (*BORDURE DE PLASMA*),

(IV) : zone de gaz activée chimiquement : la zone est trop éloignée de la source d'énergie pour pouvoir contenir encore des électrons et des ions (*POST-DECHARGE*) : dans cette zone subsistent uniquement les espèces à longue durée de vie que sont les radicaux et les métastables.

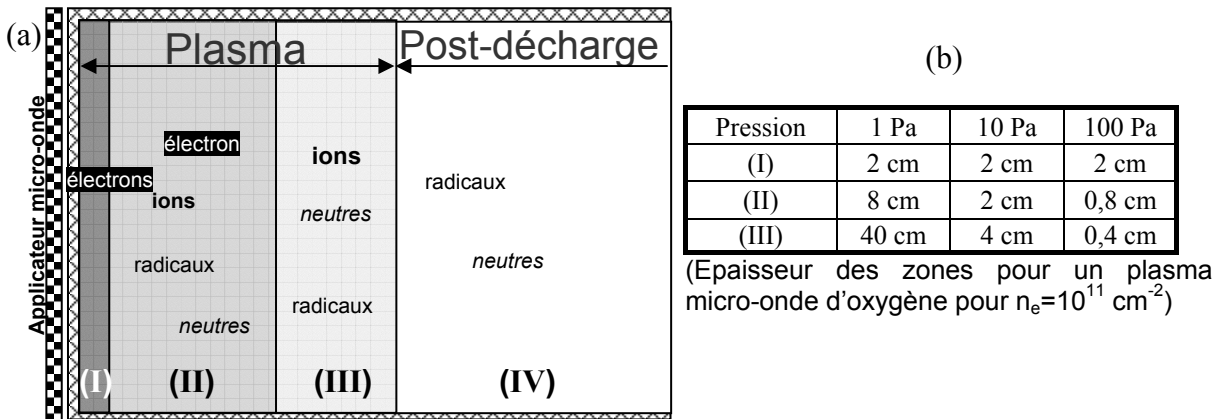


Figure 1.12 : (a) Différentes zones énergétiques d'un plasma micro-onde et (b) épaisseur des zones pour différentes pressions (d'après [102])

Les dimensions des zones (II) et (III) sont très sensibles à la pression dans l'enceinte car elles sont gouvernées par les collisions entre particules. Pour un plasma d'oxygène à 10 Pa, la zone comportant des ions (I+II+III) est relativement limitée (8 cm). A 1 Pa elle atteint plus de 40 cm nécessitant des réacteurs de grandes tailles pour travailler en configuration post-décharge.

Les dépôts assistés par plasma peuvent alors être classés en deux catégories : les dépôts assistés par ions si le substrat est positionné dans les zones (I), (II) et (III) tandis qu'ils peuvent être dit assistés par radicaux dans la zone (IV).

VII.3.1. La PECVD en mode direct

Dans le mode direct, le substrat est directement placé dans le plasma (Figure 1.12a). Tous les précurseurs sont injectés dans la décharge : les espèces réactives sont donc très nombreuses (ions, neutres, radicaux, électrons...) ce qui rend difficile la compréhension de tous les phénomènes qui se déroulent non seulement en phase gazeuse mais aussi ceux

conduisant au dépôt. Dans la majorité des cas, avec une excitation radiofréquence, le porte-substrat servant de cathode, les espèces accélérées par le phénomène de gaine conduisent à un bombardement important de la surface du dépôt en construction (néfaste dans certaines applications).

VII.3.2. La PECVD en mode indirect ou en post-décharge

Les sources d'excitation utilisées pour les réacteurs en post-décharge sont principalement basées sur des couplages inductifs (§ VII.2.3.2) en radiofréquence [103] (un couplage capacitif est aussi possible [104]). En micro-onde, le choix du type de couplage est plus large : onde de surface [105, 106], cavité résonnante [78], SLAN [107], ECR [108].

Dans ce cas (Figure 1.12b), le substrat ne reçoit plus d'électrons énergétiques mais seulement les espèces à longue durée de vie (neutres, radicaux...) ainsi que des photons (dans le cas de substrats sensibles au rayonnement ultraviolet, les photons issus du plasma peuvent être piégés par insertion d'un coude entre le plasma et la chambre de dépôt). Le contrôle des espèces réactives arrivant au niveau du substrat permet de mieux contrôler les réactions pour améliorer les propriétés des films [109] tout en ayant la possibilité de réaliser des dépôts sur des surfaces de grandes dimensions.

Il est aussi possible de séparer l'injection de précurseurs : en configuration indirecte, le précurseur peut être introduit proche du substrat (dans la post-décharge) et réagir avec les espèces actives provenant du plasma d'un gaz réactif (i.e. O₂) ou non (i.e. Ar). L'injection d'un précurseur organométallique complexe conduit à la présence d'un grand nombre d'espèces énergétiques créées par le plasma (i.e. carbonées) néfastes à la croissance et à la pureté du dépôt.

VII.3.3. Polarisation du porte-substrat positionné en post-décharge

En configuration post-décharge (ou en bordure de plasma), le bombardement que subit le substrat est limité car l'énergie des ions est très faible. Une différence de potentiel continue ou alternative (le plus souvent radiofréquence) peut être appliquée au niveau du porte-substrat.

Cette polarisation permet de contrôler le bombardement ionique de la surface du substrat, d'améliorer les propriétés des films [110, 111, 112].

VIII. CONCLUSION

Les procédés de dépôt en couches minces permettent de réaliser des dépôts d'alumine sur des substrats de grande taille à basse température. Les propriétés des films, regroupées dans le Tableau 1-3, sont le plus souvent inférieures à celles de l'alumine massive (sous forme corindon ou vitreuse) et varient largement avec les conditions expérimentales. Par exemple, les propriétés électriques des films sont largement influencées par la stœchiométrie et le taux d'impuretés présent dans le film mais aussi par l'épaisseur du dépôt [113]. De même, l'indice de réfraction diminue lorsque la quantité d'impuretés augmente [114] mais il est aussi fonction des contraintes présentes dans le film et de sa densité [115]. Les propriétés mécaniques sont principalement dominées par la densité des films ainsi que par leur mode de cristallisation ($HV_{\text{amorphe}} < HV_{\gamma} < HV_{\alpha}$) [116].

Tableau 1-3 : Propriétés comparées de l'alumine massive et en couches minces

Propriétés	Alumine			
	corindon [5]	vitreuse [5]	couches minces (PVD, CVD)	
Stœchiométrie (O/Al)	1,5		1,3-1,8	[38, 66]
Densité	3,98	3,7-3,9	1,8-3,9	[37, 73]
Indice de réfraction	1,76		1,51-1,73	[37, 123]
Coefficient de dilatation ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	8,1	8,4	10-20	[44]
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	26-35	19	0,2-1,6	[15]
Module d'Young (GPa)	350-400	360	74-214	[32, 124]
Dureté (GPa)	21		amorphe : 9-10	[44]
			gamma : 10-20	
			alpha : 21-22	
Constante diélectrique	9-10		7,5-7,8	[83]
Résistivité ($\Omega \cdot cm$)	10^{14}	10^{13}	10^{14} ; $>10^{15}$	[44, 83]
Rigidité électrique ($MV \cdot cm^{-1}$)	100-300	150	7,9	[83]

Comparés à la PVD, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) permettent d'obtenir des dépôts minces d'alumine avec des vitesses de dépôt importantes dans une large gamme de pression et de température sur des substrats de grand diamètre. Au vu de cette étude bibliographique, il apparaît que le procédé de PECVD

micro-onde en mode post-décharge est une technique prometteuse pour réaliser des couches d'alumine. De plus, c'est une configuration qui ne semble pas avoir été étudiée pour ce type d'application. Avant d'aborder les parties expérimentales, nous rappelons les conditions pour cette étude.

L'utilisation d'un plasma d'oxygène semble nécessaire afin de créer dans la phase gazeuse des espèces oxydantes très réactives. L'excitation micro-onde donne accès à des plasmas de grande taille suffisamment homogènes pour permettent le dépôt sur des surfaces importantes. Les espèces oxygénées du plasma doivent réagir avec un précurseur de préférence organométallique de l'aluminium ce qui permet de réduire la gravure des films par les espèces halogénées. Le TriMethylAluminium est un bon compromis car c'est une molécule simple qui ne contient que peu de carbone et d'hydrogène et qui présente une réactivité importante envers l'oxygène. Le contrôle du bombardement ionique de la surface passe par l'utilisation de la configuration post-décharge qui sépare la zone très énergétique de création des espèces oxygénées de la zone de réaction avec le précurseur organométallique avec application d'une polarisation radiofréquence au niveau du porte-substrat.

Le laboratoire possède une expérience des dépôts d'alumine grâce aux travaux réalisés dans un réacteur possédant une source plasma de petit diamètre [125]. Le travail qui donne lieu à ce mémoire porte sur la maîtrise du procédé de dépôt d'alumine dans un réacteur de grand diamètre (déjà validé pour la réalisation de dépôt de silice [126]). Un diagnostic de la phase plasma par spectrométrie d'émission optique est associé à l'élaboration des couches afin d'obtenir des informations concernant les espèces mises en jeu dans les réactions conduisant au dépôt (recherche de traceur).

Une approche paramétrique, présentée dans le chapitre 2, est suivie d'une analyse statistique par plan d'expériences (chapitre 3).

Chapitre 2 : Etude paramétrique

Après une description du réacteur de dépôt ainsi que des techniques de caractérisations utilisées, le chapitre 2 porte sur une étude paramétrique de l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés physico-chimiques des dépôts d'alumine et sur la composition de la phase plasma.

I. LE REACTEUR DE DEPOT

I.1. ENCEINTE ET STRUCTURE EXCITATRICE

L'enceinte (Figure 2.1) en acier inoxydable est un cylindre (255 mm de diamètre pour une hauteur de 200 mm) surmonté d'un quartz de même diamètre ; ce dernier est entouré d'un applicateur micro-onde (\varnothing 280 mm) rempli d'air fourni par la société MES© (Micro-onde Energie Service) optimisé pour obtenir un bon couplage entre les micro-ondes et le plasma à travers un tube en quartz.

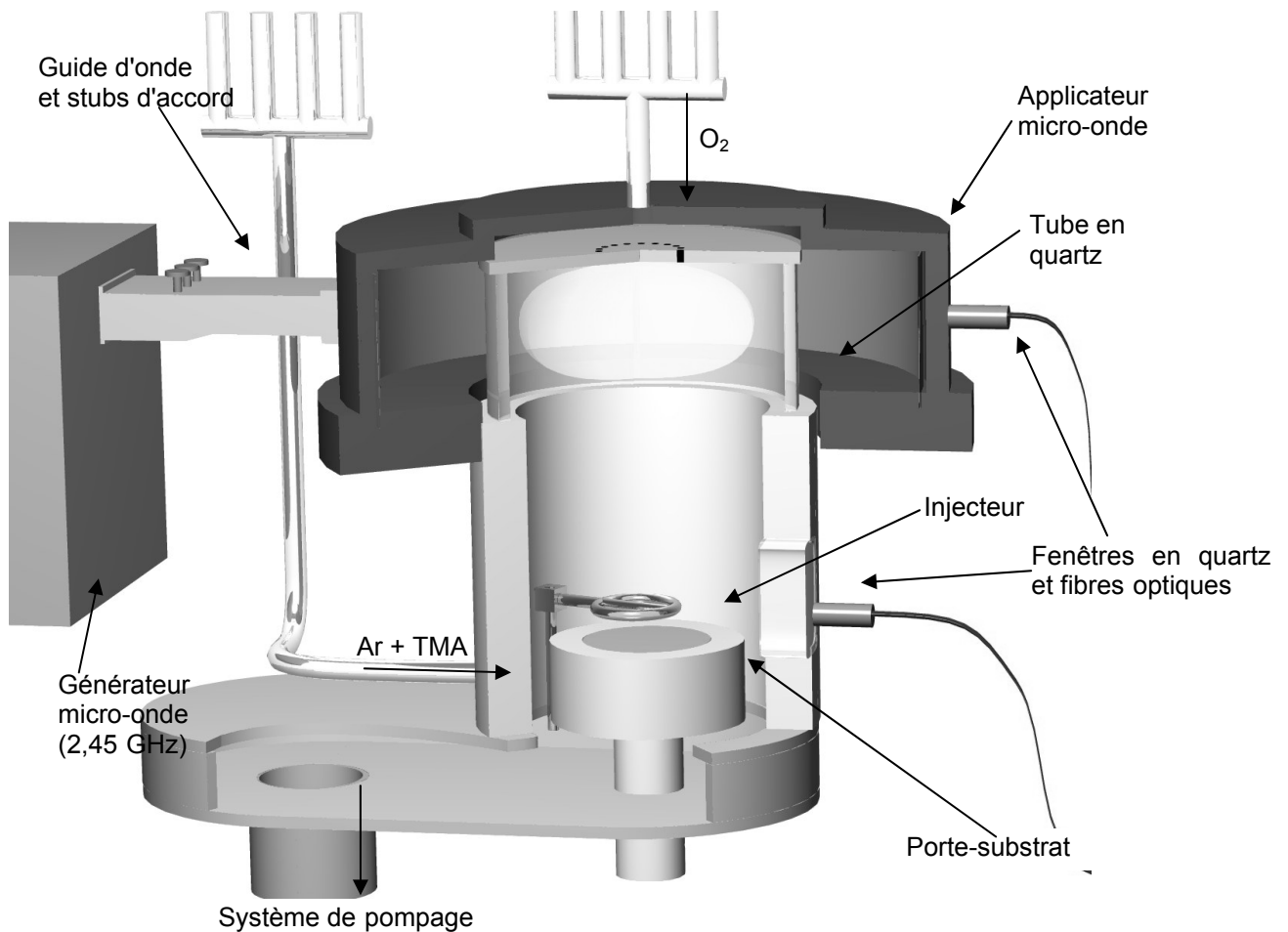


Figure 2.1: Le réacteur de dépôt

Les parois et la porte d'accès conservent la symétrie cylindrique par la pose de doubles parois. Le haut du réacteur ainsi que la partie basse de l'applicateur sont refroidis par circulation d'eau.

La particularité de ce montage est que le diamètre du tube de quartz est égal au double de la longueur d'onde de la fréquence d'excitation ($f_{exc} = 2,45 \text{ GHz} \Leftrightarrow \lambda_{exc} = 127,5 \text{ mm}$), ce qui permet de le qualifier de système à plasma de grande taille. La réalisation de dix-huit orifices dans l'excitateur ainsi que la présence d'une fenêtre en quartz dans la partie basse de l'enceinte offre la possibilité de réaliser les analyses par spectrométrie d'émission optique.

I.2. PORTE-SUBSTRAT ET SYSTEME DE CHAUFFAGE

Le porte-substrat est constitué d'une plaque d'inconel de 110 mm de diamètre utile. Une résistance thermoaxiale chauffante permet d'atteindre une température de consigne de 780°C ; il est polarisable en radiofréquence et sa distance au quartz peut être modifiée (Figure 2.2).

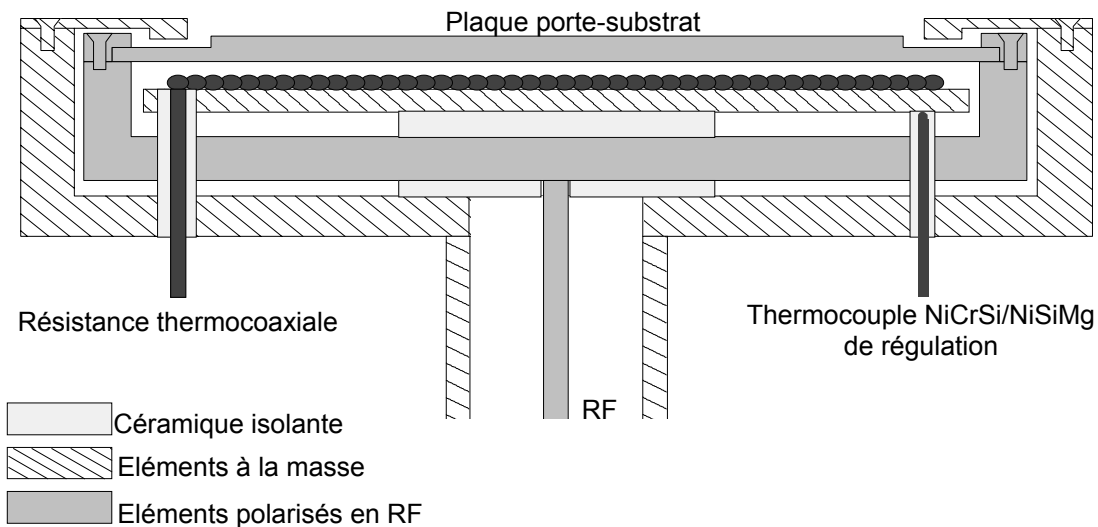


Figure 2.2 : Schéma de principe du porte-substrat et du système de chauffage

Compte tenu de la conduction thermique, la température de surface de l'échantillon (T_s) est différente de celle mesurée par le thermocouple de régulation (T_c). Pour mesurer la température au niveau de la surface du substrat, trois techniques ont été explorées : mesure par thermocouple, par indicateur coloré et par pyrométrie infrarouge :

- par thermocouple : afin d'estimer la température en surface d'un échantillon au cours d'un dépôt, un thermocouple de type N est collé par de la laque d'argent à la surface du substrat désiré (porte-susbrat, silicium...) afin de minimiser la résistance de contact. Cependant, cette technique est difficilement utilisable en présence de plasma car le thermocouple métallique qui doit être relié à la masse, empêche la polarisation RF du porte-susbrat.
- par indicateur coloré : des indicateurs *OMEGALAQ* dans la gamme 79°C à 704°C ont été utilisés pour évaluer plus précisément la température de surface de l'échantillon soumis au chauffage. Cependant cette technique est limitée au chauffage ohmique car les indicateurs sont inutilisables sous plasma.
- par pyrométrie infrarouge : cette technique non intrusive consiste en un pyromètre *IRCON miniIRT RT-430-18F-9* travaillant dans la gamme optique 8-14 μm pour des températures comprises entre -29 et 982 °C. Il est positionné verticalement en visée directe sur le substrat par un hublot situé au centre de la partie supérieure de l'applicateur et équipé d'une fenêtre de ZnSe permettant la transmission du rayonnement infrarouge. La résolution optique (D/30) permet d'observer une zone analysée inférieure à 1 cm de diamètre et donc inférieure à la taille des échantillons. Cette technique est utilisable sous plasma car celui-ci n'émet ni n'absorbe significativement de rayonnement dans cette gamme. Cependant cette technique nécessite soit la connaissance de l'émissivité du substrat, soit un étalonnage préalable pour chaque type de substrat à l'aide de thermocouple.

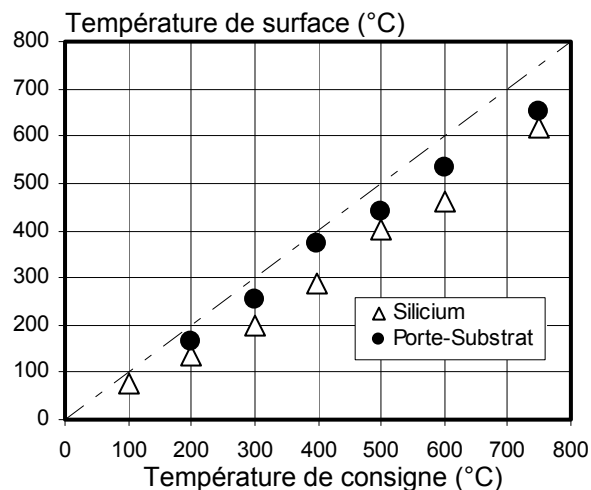


Figure 2.3 : Température de surface de l'échantillon (silicium, porte-susbrat) déterminée par thermocouple

Comme le montre la Figure 2.3, la surface du porte-substrat a une température inférieure d'environ 30°C par rapport à la consigne pour des valeurs inférieures à 400°C. Le décalage atteint 100°C pour une température de consigne de 750°C. La température de surface d'un substrat de silicium (500 µm d'épaisseur) induit en plus une diminution de température de l'ordre de 50°C provoquée par le mauvais contact entre la plaque porte-substrat et le silicium. Cette calibration permet de compenser l'impossibilité de connaître l'émissivité réelle de la surface émissive et donc de pouvoir estimer la température « réelle » de la surface du substrat lors du process (cf. Chapitre 2 :III.2.1).

I.3. POMPES ET MESURE DE LA PRESSION

Un vide résiduel maximum de 10⁻⁵ Pa peut être obtenu à l'aide d'un système VARIAN composé d'une pompe turbomoléculaire à vitesse variable Turbo-V 700 ICE MacroTorr (permettant de contrôler la pression dans l'enceinte) couplée à une pompe primaire à palettes SD-700.

La pression résiduelle est mesurée par une jauge à cathode froide Penning (10⁻¹-10⁻⁶ Pa) tandis qu'une jauge capacitive Baratron CDG VCMH-11 (10⁻³-10⁻¹ Pa) indique la pression de travail.

I.4. SYSTEMES D'EXCITATION

I.4.1. *Excitation micro-onde*

L'énergie micro-onde est délivrée par un générateur SAIREM 2000 W. Les micro-ondes se propagent dans un guide rectangulaire standard (WR 34) suivant le mode TE₁₀. L'applicateur cylindrique a été optimisé par MES[®] de façon à ce que, à partir de ce mode unique de propagation, l'apparition de nombreux modes à l'intérieur du quartz entraîne la création d'un plasma le plus homogène possible dans l'ensemble du volume du quartz.

La puissance réfléchie, absorbée par la charge à eau, est minimisée grâce à des stubs d'accord qui pénètrent plus ou moins dans le guide d'onde.

I.4.2. Excitation radiofréquence

Un générateur radiofréquence ENI OEM-12A (1200W-1000V) permet de créer une polarisation au niveau de l'électrode porte-substrat. Une boîte d'accord capacitive en T est positionnée entre ce générateur et le porte-substrat ce qui permet de minimiser la puissance réfléchie.

I.5. DISTRIBUTION DES GAZ

Des débitmètres massiques permettent de contrôler les débits des gaz plasmagènes tel que l'oxygène (O₂ N55) ou l'argon (Ar 5.5). Ces gaz sont introduits en haut du réacteur au moyen de seize orifices (Ø 1 mm) disposés sur une couronne (Ø 10 mm) tandis que le gaz précurseur (mélange argon/TriMéthylAluminium, ...) est introduit en partie basse par un injecteur annulaire de 60 mm possédant 14 orifices (Ø 0,3 mm) orientés vers le substrat (Figure 2.4).

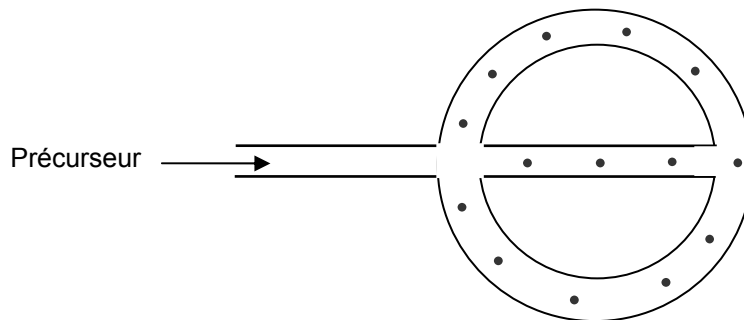


Figure 2.4 : Vue de dessous de l'injecteur de précurseur

Le TriMéthylAluminium, liquide à température ambiante, doit être entraîné dans le réacteur par un gaz porteur à l'aide du dispositif représenté sur la Figure 2.5.

Le conteneur de TriMéthylAluminium est parcouru par un flux d'argon (Ar 5.5). La pression dans le conteneur est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive (BARATRON) asservissant une microvanne électromagnétique à pointeau. Si le débit de bullage est faible, le gaz porteur est saturé en TriMéthylAluminium à la sortie du conteneur.

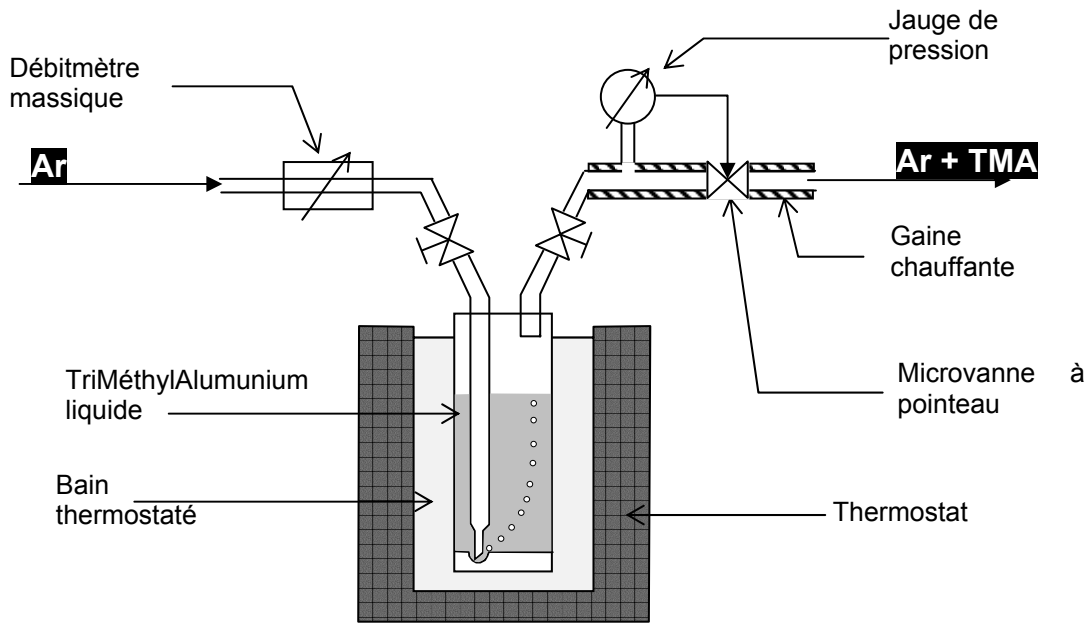


Figure 2.5 : Le système d'entraînement du TMA par l'argon

Le débit de TriMéthylAluminium (Tableau 2-1) peut alors être calculé par la formule {2-1}, la pression de vapeur saturante P_v (en Pa) du TriMéthylAluminium étant donnée pour une température T (en K) par la formule {2-2} déterminée par Bamford *et al.* [127] :

$$D_{TMA} = \frac{P_v}{(P - P_v)} \cdot D_{Ar} \quad \{2-1\} \quad \text{avec} \quad \log(P_v) = 10,403 - \frac{2148}{T} \quad \{2-2\}$$

avec P_v : pression de vapeur saturante du TMA (Pa) P : pression de consigne (Pa)
 D_{Ar} : débit d'argon (sccm) D_{TMA} : débit de TMA (sccm)

Pour éviter la condensation du TMA sur un point froid de la ligne d'alimentation, celle-ci est chauffée 20°C au dessus de la température du bain (environ 55°C).

Tableau 2-1 : Valeur du débit de TMA entraîné par le bullage d'argon

d(Ar)	P	T (°C)	P_v	d(TMA)	d(TMA+Ar)	d(O ₂)	$R = \frac{d(O_2)}{d(TMA)}$
sccm	10 ² Pa	°C	10 ² Pa	sccm	sccm	sccm	
50	155	35	19,62	10	60	125	12,5
50	220	35	19,62	6,68	57	125	18,7
50	438	35	19,62	3,13	53	125	39,9
50	875	35	19,62	1,52	52	125	82,3
50	1000	35	19,62	1,33	51	125	94,3

II. SUBSTRATS UTILISES ET PROTOCOLE DE DEPOT

II.1. SUBSTRATS

Les échantillons utilisés pour les analyses « standard » pour les différentes expériences sont issus de wafers de silicium monocristallin (100) d'environ 500 μm d'épaisseur, et de 4 cm^2 de surface (20 mm \times 20 mm).

Des échantillons plus spécifiques ont aussi été utilisés : dédiés à la mesure des contraintes, des wafers de 200 μm d'épaisseur ont été découpés en poutre de 5 mm \times 15 mm pour satisfaire au critère de la mesure (cf. § III.1.4.2.3).

Compte tenu de l'inhomogénéité en épaisseur de dépôt sur l'ensemble du porte-substrat (Figure 2.7), les échantillons sont toujours disposés de la même manière de chaque côté de la barre centrale de l'injecteur (Figure 2.4).

II.2. LE PROTOCOLE DE DEPOT

Nettoyage des substrats : éthanol puis acétone dans un bain à ultrasons,

Mise en place des échantillons sur le porte-substrat,

Pompage turbomoléculaire pour atteindre une pression résiduelle de 10^{-2} Pa,

Plasma de nettoyage à l'argon (si nécessaire),

Attente de 15 min,

Chauffage du porte-substrat à la température de consigne et palier de stabilisation,

Réglage de la vitesse de la pompe turbomoléculaire (si nécessaire),

Réglage du débit d'oxygène,

Création du plasma micro-onde puis radiofréquence (si nécessaire) ; accord de ces deux plasmas en minimisant la puissance réfléchie,

Introduction du TMA (début du dépôt),

Réglage fin de l'accord des plasmas,

Fermeture de la vanne d'alimentation en TMA (fin du dépôt),

Coupure de la puissance micro-onde et radiofréquence,

Fermeture de la vanne d'alimentation en oxygène,

Remise à grande vitesse de la pompe et purge de la ligne de TMA,

Remise à l'air après refroidissement complet.

III. INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LES CARACTERISTIQUES DES FILMS

III.1. LES TECHNIQUES D'ANALYSE DES COUCHES

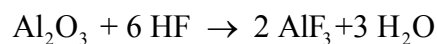
III.1.1. *Prise de masse et épaisseur*

III.1.1.1. La prise de masse

La différence de masse entre l'échantillon pesé avant et après dépôt permet d'accéder à la prise de masse par unité de surface et de temps (dm/St), caractéristique de la quantité de matière déposée. La surface de dépôt est calculée à partir de la masse du substrat de silicium dont les caractéristiques sont parfaitement connues ($e = 500$ ou $525 \mu m$ et $d = 2,328$) en considérant que l'aire des surfaces latérales est négligeable.

III.1.1.2. Dissolution par une solution d'acide fluorhydrique

Contrairement au silicium, les dépôts d'alumine réalisés peuvent être dissous par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 2% en masse suivant la réaction :



Par masquage par une résine APIEZON (Figure 2.6) puis élimination avec du trichloréthylène après attaque, deux informations peuvent être obtenues :

- La vitesse de dissolution : l'échantillon est immergé pendant un temps donné (30 s à 1 min) et la mesure de la hauteur de la marche fournit des informations sur la qualité des couches,
- L'épaisseur du dépôt : obtenue par mesure de la marche après dissolution complète du film.

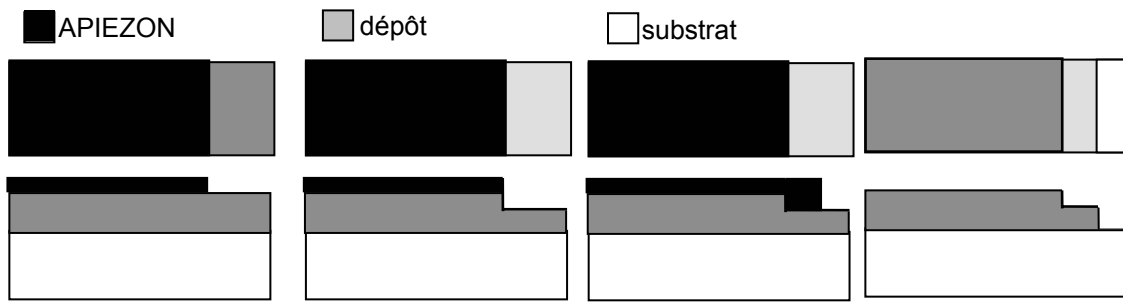


Figure 2.6 : Procédure de dissolution du dépôt

III.1.1.3. Homogénéité en épaisseur

Le porte-substrat utilisé permet de réaliser des dépôts sur des substrats de 10 cm de diamètre. Réaliser un dépôt homogène sur une surface aussi importante nécessite de bien contrôler les flux d'apport de réactifs qui sont fonction des conditions expérimentales.

La mesure de l'épaisseur du film en plusieurs points est réalisée par mesure de marche issue du quadrillage du wafer (Figure 2.7). Plusieurs coefficients (H% et C% [128]) peuvent être utilisés pour estimer l'homogénéité en épaisseur du film :

$$H\% = \frac{e_{\max} - e_{\min}}{e_{\max} + e_{\min}} = \frac{e_{\max} - e_{\min}}{2 \cdot e_{\text{moy}}} \qquad C\% = \frac{\sigma(e)}{e_{\text{moy}}} = \frac{\sqrt{V(e)}}{e_{\text{moy}}}$$

avec e_{\max} , e_{\min} , e_{moy} : respectivement épaisseur maximales, minimale et moyenne

$V(e)$: somme des carrés des écarts de l'épaisseur à sa moyenne (variance) :

$$V(e) = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^N (e_i - e_{\text{moy}})^2$$

Plus les coefficients sont faibles, plus la répartition en épaisseur du dépôt est homogène sur le wafer.

A titre d'exemple, la répartition en épaisseur d'un dépôt réalisé sur un wafer de silicium de 10 cm de diamètre est représentée sur la Figure 2.7. La répartition en épaisseur est sensiblement stable dans la partie centrale pour chuter brusquement à la périphérie du wafer. Les valeurs des coefficients d'homogénéité H% et C% pour l'intégralité du wafer atteignent respectivement 26,4% et 15,2%.

Si l'on sélectionne une zone centrale de 4 cm de diamètre, on observe une meilleure homogénéité se traduisant par une réduction des coefficients H% et C% de 40%.

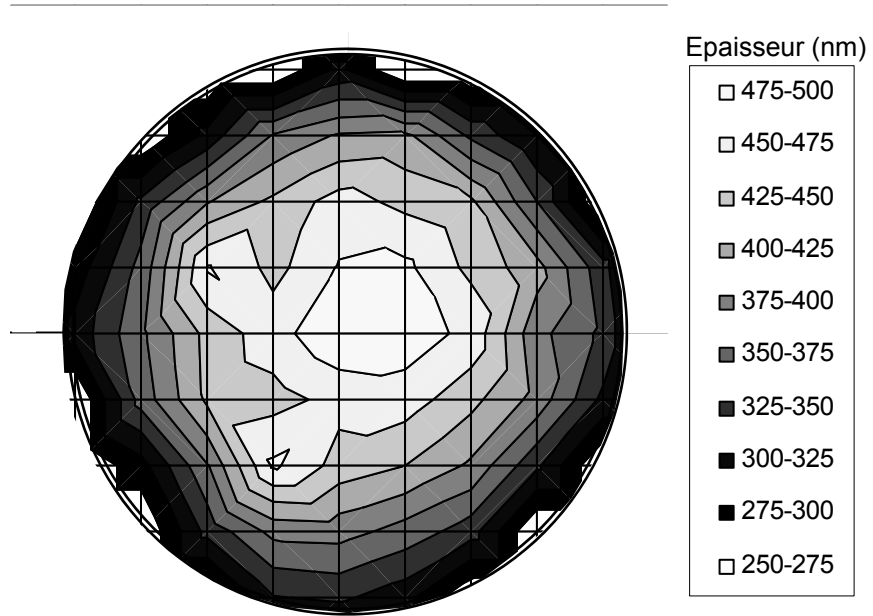


Figure 2.7: Représentation en 3D de la répartition en épaisseur d'un dépôt d'alumine réalisé sur un wafer entier (10 min, 1600 W, 2 Pa, O₂ 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4 cm, 550°C)

III.1.2. Morphologie et cristallographie

III.1.2.1. La microscopie à force atomique (*)

La caractérisation de la morphologie de la surface d'un échantillon isolant électrique par microscopie à force atomique (AFM) est basée sur la détection de forces interatomiques s'exerçant entre la pointe (quelques atomes) du cantilever (associée à un levier de raideur connue) et la surface d'un échantillon (Figure 2.8).

La déflexion d'un faisceau laser focalisé sur la face supérieure du cantilever permet d'accéder à la variation de hauteur au niveau de la surface.

* En collaboration avec M. F. ROSSIGNOL (AFM PicoScan) et M. A. DENOIRJEAN (AFM NanoScan II)

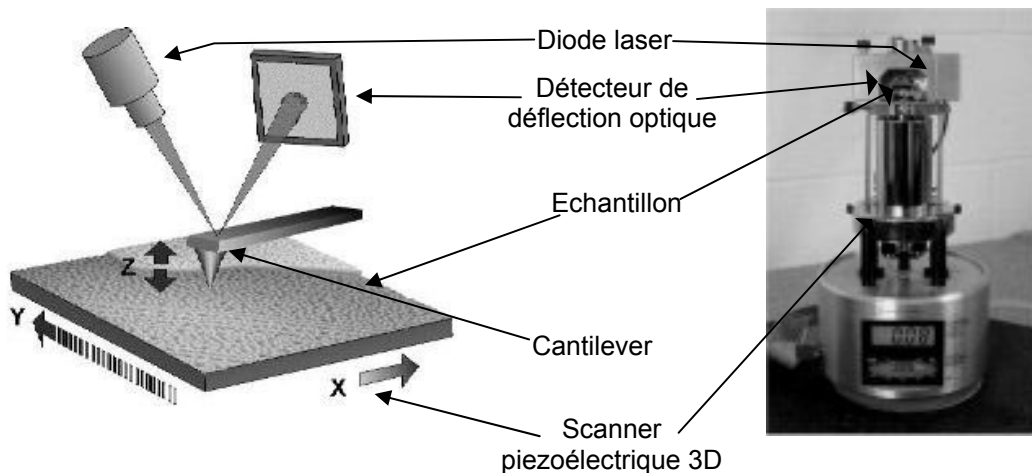


Figure 2.8: La microscopie à force atomique [129, 130]

A partir de la détermination du profil de la surface, trois paramètres de rugosité peuvent être obtenus :

- S_a, S_q : moyenne respectivement arithmétique et quadratique des écarts à la moyenne. Ce sont les extrapolations en trois dimensions des paramètres 2D (R_a et R_q) définies par la norme ISO 4287 et repris dans le rapport EUR 15178 EN, calculées à partir des expressions {2-3} et {2-4} (N et M étant le nombre de mesure dans les directions x et y et z l'altitude du point).

$$S_a = \frac{1}{N \cdot M} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} |z_{x,y}| \quad \{2-3\}$$

$$S_q = \frac{1}{N \cdot M} \sqrt{\sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} z_{x,y}^2} \quad \{2-4\}$$

- S_t : hauteur entre le pic le plus haut et le creux le plus profond.

III.1.2.2. Microscopie électroniques en transmission (MET) (*)

La microscopie électronique à transmission constitue aujourd'hui une méthode d'investigation directe de la microstructure jusqu'à l'échelle atomique sur un volume total de matière de l'ordre de quelques mm³.

Elle permet de recueillir des informations à caractère morphologique (taille et forme de structure nanométrique...), cristallographique (identification de la structure cristalline, de

* En collaboration avec M. B. SOULESTIN (TEM JEOL-2010)

défauts...), chimique (analyse élémentaire quantitative par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X de fluorescence (EDS)...), électronique (cathodoluminescence...), électrique et magnétique [131].

Le microscope électronique à transmission constitue une extension du microscope optique par l'emploi d'une radiation de longueur d'onde plus courte (grâce au remplacement des photons par les électrons) permettant d'atteindre un pouvoir séparateur plus élevé.

Compte tenu du faible pouvoir de pénétration des électrons dans la matière, les échantillons qui doivent avoir une épaisseur très fine (maximum 1 μm) nécessitent des procédures d'amincissement assez complexes (amincissement mécanique puis ionique) [132] sont irradiés par un faisceau électronique sensiblement parallèle.

L'énergie des électrons est généralement choisie la plus élevée possible pour augmenter le pouvoir séparateur en tenant compte du fait que les sections efficaces de diffusion élastique diminuent avec l'énergie des électrons et qu'il existe pour chaque matériau un seuil d'énergie au-delà duquel les atomes peuvent être éjectés de leur position d'équilibre.

Deux modes d'observation peuvent être utilisés permettant pour le mode image une observation morphologique de l'échantillon tandis que le mode diffraction permet d'atteindre les informations cristallographiques :

- mode « image » : le système optique forme une image au plan focal objet permettant l'obtention d'une image fortement agrandie sur l'écran d'observation ou le détecteur (film photographique, caméra vidéo...)
- mode « diffraction » : le système optique forme une image au plan focal image de l'objectif où se situe la figure de diffraction correspondant au réseau de Bravais du cristal.

III.1.3. Composition chimique

III.1.3.1. La spectrométrie infrarouge par transformée de FOURIER (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique simple de caractérisation des liaisons présentes dans les matériaux. La différence d'énergie entre deux niveaux rotationnels d'une

molécule étant quantifiée, l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) ne se fera que pour des valeurs discrètes d'énergie. En excitant le matériau par un rayonnement IR, on peut observer des bandes d'absorption à certaines longueurs d'onde caractéristiques des liaisons présentes dans le matériau.

Le spectromètre utilisé, implanté au laboratoire, est un spectromètre InfraRouge JOBIN-YVON à transformée de Fourier qui travaille dans la gamme 4000-400 cm^{-1} .

Le principe de la spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (FTIR) est le suivant : un interféromètre de MICHELSON crée un système d'interférence à partir d'un rayonnement polychromatique dans la gamme des infrarouges par la différence de chemin optique entre le miroir fixe et le miroir mobile. Le spectre de transmission de l'échantillon est alors reconstruit en appliquant une transformée de FOURIER au spectre d'interférence.

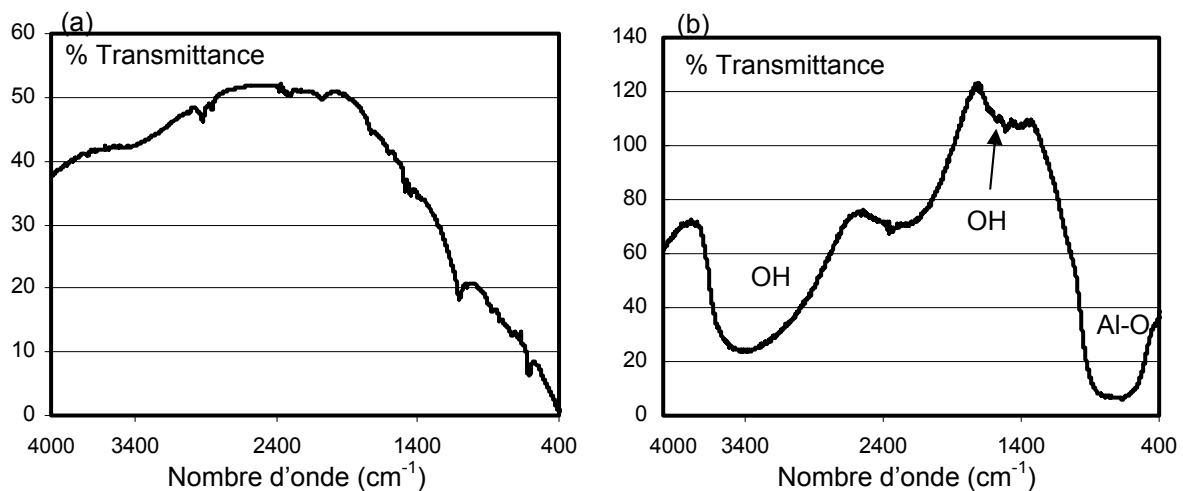


Figure 2.9 : Spectre InfraRouge en transmission : (a) d'un substrat de silicium (le « blanc » étant fait dans l'air) et (b) dépôt type d'alumine (le « blanc » étant fait avec un silicium)

Les films sont analysés en transmission car le silicium est partiellement transparent à cette gamme d'infrarouge (Figure 2.9a). La Figure 2.9b représente un spectre type d'un dépôt d'alumine analysé par FTIR : les bandes (et donc les liaisons) caractéristiques observées sont regroupées dans le Tableau 2-2 [30, 135]. Les bandes CO_2 et H_2O qui peuvent apparaître aussi dans les spectres, sont dues à l'atmosphère de la cellule de mesure.

Tableau 2-2 : Fréquences de vibration caractéristiques des dépôts d'alumine

Mode de vibration	σ (cm ⁻¹)
OH stretching	3300-2500
C-H stretching	3000-2850
OH bending	1630-1640
Al=O stretching	1345-1700
Al-O stretching	732
Al ₂ O ₃ amorphe	1000-540
CO ₂	2400
H ₂ O	1400-1900

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance $A(\omega)$ d'une bande peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur du film (e), de la concentration en liaison (C) suivant l'expression :

$$A(\omega) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = a(\omega) \cdot e \cdot C$$

Lorsqu'on intègre des deux cotés de l'équation sur la gamme de longueur d'onde (ω) de

la bande, on obtient

$$C = \frac{1}{\int a(\omega) \cdot d\omega} \cdot \frac{\int A(\omega) \cdot d\omega}{e} \quad \text{avec} \quad \int a(\omega) \cdot d\omega = \text{cste}$$

D'où

$$C \propto \frac{\text{Aire de la bande}}{\text{épaisseur du film}} \quad \{2-5\}$$

La quantité d'OH présent dans le film peut donc s'exprimer par le rapport de l'aire de la bande OH déterminée par FTIR avec l'épaisseur du film [66] (équation {2-5}).

III.1.3.2. Analyse élémentaire : HI-ERDA^(*)

L'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est une technique de caractérisation par faisceau d'ions très répandue pour l'analyse de la teneur en hydrogène des couches. Elle consiste à bombarder l'échantillon par des hélions (4He²⁺) et à collecter les particules éjectées (seules celles plus légères que l'hélium le sont) : les hélions rétrodiffusés sont arrêtés par une feuille de mylar ou d'aluminium tandis que les atomes d'hydrogène sont détectés par un détecteur à semi-conducteur (SSB). L'ERDA est résolue en profondeur car en connaissant les pouvoirs d'arrêt du matériau-cible, on peut obtenir un profil de la teneur en hydrogène

^{*} En collaboration avec M. U. Kreissig (FZ Rossendorf)

dans le film (plus l'énergie sera élevée, plus l'ion éjecté proviendra d'une zone proche de la surface).

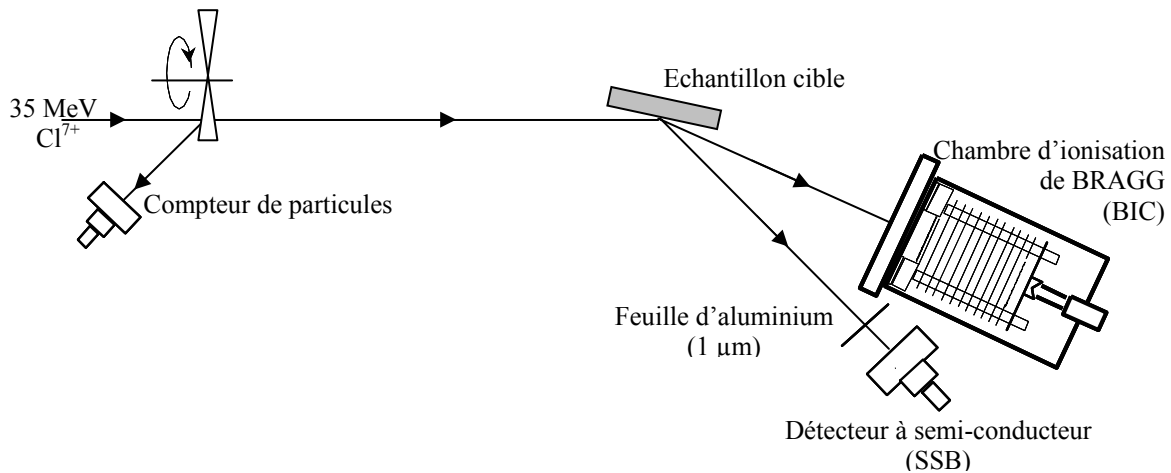


Figure 2.10 : Principe de l'ERDA à ions lourds

L'ERDA à ions lourds (Heavy-Ion ERDA) est une généralisation de l'ERDA à hélium [136]. Dans ce cas, on utilise des ions chlore ($^{35}\text{Cl}^{7+}$) à 35 MeV pour bombarder la surface (à une telle énergie, l'accélérateur de type VAN DE GRAAF doit être remplacé par un accélérateur de type TANDEM 5 MV (Figure 2.10). Les éléments plus légers que l'élément incident sont détectés ; dans notre cas l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'aluminium et le silicium.

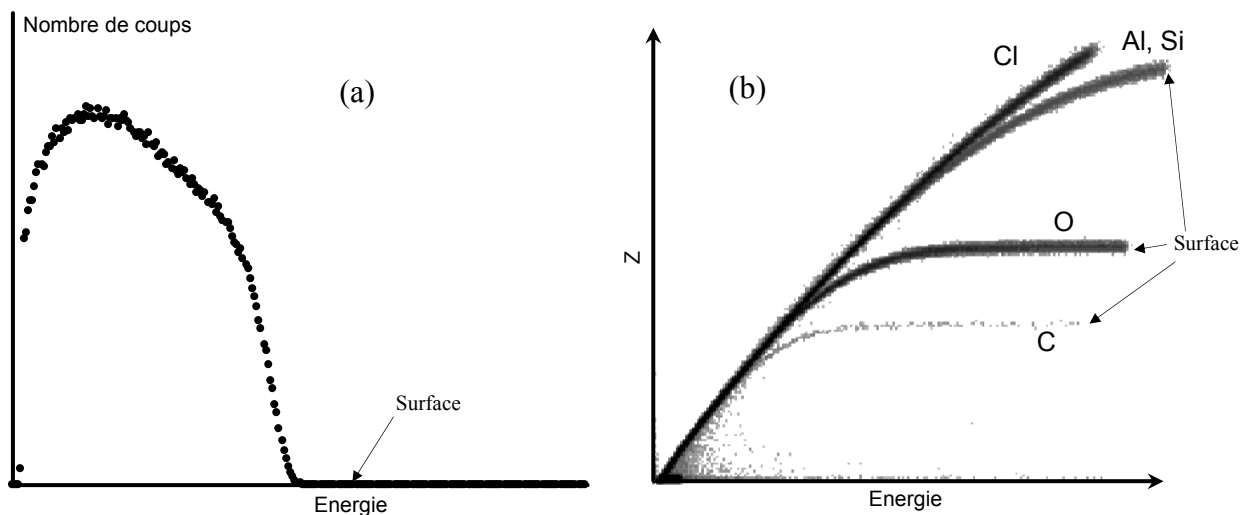


Figure 2.11 : Spectre HI-ERDA d'un film d'alumine : spectre SSB (a) et BIC (b)

Deux détecteurs sont utilisés pour collecter les particules éjectées : un détecteur à semi-conducteur classique pour l'hydrogène (SSB) (Figure 2.11a) et une chambre d'ionisation de Bragg (BIC) pour les éléments plus lourds. Le principe de la BIC est le suivant : les ions

qui entrent dans la chambre sont ralentis par du butane et perdent leur énergie en créant une trace chargée. Ces charges sont collectées par une anode puis amplifiées. On peut donc en déduire l'énergie de la particule incidente (intégration de l'énergie des charges créées) ainsi que sa masse (profondeur de pénétration dans la chambre) (Figure 2.11b).

Compte tenu de leur masse importante et de leur voisinage dans le tableau périodique, il est très difficile de séparer le silicium et l'aluminium. La profondeur d'analyse est limitée par la gamme d'énergie pour laquelle des ions sont rétrodiffusés (environ 200 nm pour le silicium et l'aluminium et 500 nm pour les autres éléments).

Les analyses ont été réalisées au ForschungsZentrum Rossendorf (FZR) à Dresde (Allemagne) avec l'aide financière de l'Union Européenne à travers le programme LSF (Large Scale Facility) du TMR (Training and Mobility of Researchers).

III.1.3.3. Analyse élémentaire de surface : l'EXES^(*)

L'EXES (Electron-induced X-ray Emission Spectroscopy) est une méthode non destructive de caractérisation élémentaire de surface. L'échantillon est bombardé par un faisceau électronique et l'ionisation des atomes entraîne l'émission d'un rayonnement X caractéristique. En faisant varier l'énergie des électrons incidents depuis l'énergie d'ionisation E_s jusqu'à plusieurs fois cette énergie, l'épaisseur analysée (c'est-à-dire l'épaisseur pour laquelle les électrons ont une énergie plus grande qu' E_s dans l'échantillon) est graduellement augmentée de quelques nanomètres (extrême surface) jusqu'à quelques centaines de nanomètres [137].

Afin d'étudier l'élément silicium, les émissions Si $K\alpha$ (3p-1s) et Si $K\beta$ (3p-1s) du silicium permettent d'étudier la composition de la surface de notre échantillon. Bien que Si $K\alpha$ soit la plus intense du spectre K, elle ne met pas en jeu d'électrons de valence réduisant sa sensibilité au degré d'oxydation de l'atome de silicium. Si $K\beta$, au contraire est très sensible à l'environnement physico-chimique autour des atomes de silicium et en particulier à son degré d'oxydation et sera donc utilisée par la suite.

* En collaboration avec M. P. JONNARD (LCPRM, Paris VI)

La profondeur d'analyse peut être sélectionnée par le contrôle de l'énergie des électrons incidents : l'énergie du niveau de cœur Si 1s étant de 1840 eV, une énergie très légèrement supérieure permet d'analyser seulement la surface de l'échantillon tandis que l'analyse avec une forte énergie sonde le matériau massif (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 : Evolution de l'épaisseur analysée en fonction de l'énergie des électrons incidents

Energie de électrons incidents (eV)	Epaisseur analysée (nm)
1950	-
2000	10,8
2100	16,0
2200	21,2
4000	109

Dans le cas d'une oxydation de silicium, on peut trouver une somme pondérée de Si et SiO₂ qui ajuste le spectre Si Kβ dans toutes les régions. La profondeur de la couche d'oxyde est déduite de la proportion de SiO₂ dans l'épaisseur émissive. Compte tenu des incertitudes liées au modèle semi-empirique employé [138, 139] et au fait que les calculs sont faits en supposant un matériau sans contamination superficielle, l'erreur sur l'épaisseur émissive est estimée à 20%.

III.1.4. Propriétés mécaniques

III.1.4.1. Dureté et module d'Young : la nanoindentation^(*)

La nanoindentation permet de déterminer localement les propriétés mécaniques d'un matériau par pénétration, d'une profondeur de quelques dizaines de nanomètres d'un indenteur de type Berkovich qui impose la même relation entre l'aire de l'indenteur et la profondeur de pénétration que la pyramide Vickers traditionnel.

La courbe de charge en fonction de la profondeur cumule les composantes élastique et plastique de la déformation tandis que la courbe de décharge représente le retour élastique du matériau (Figure 2.12).

* En collaboration avec C. Coupeau (LMP, Poitiers)

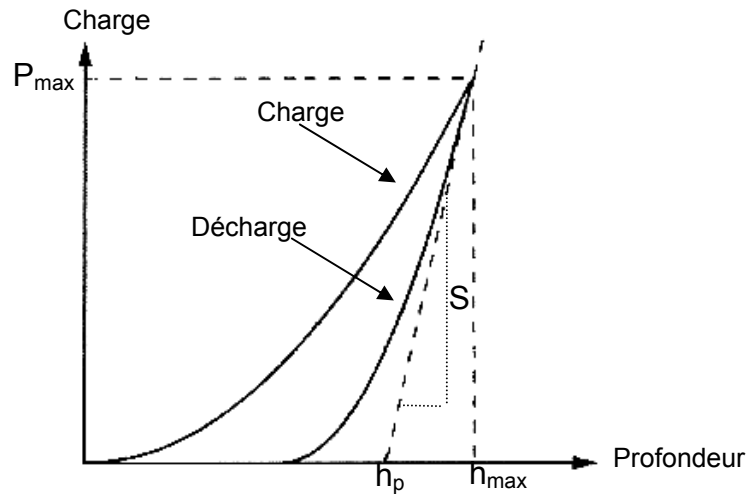


Figure 2.12 : Courbe de charge-décharge théorique

Les deux caractéristiques les plus souvent estimées par nanoindentation sont la dureté et le module d'Young.

1) La dureté mesurée par nanoindentation diffère de la dureté conventionnelle : elle est définie par la force maximale (P_{\max}) divisée par la surface horizontale projetée au moment de la pénétration maximale (quand $h=h_{\max}$) tandis que la dureté conventionnelle utilise la charge maximale divisée par la surface projetée résiduelle (quand $h=h_p$). Cela conduit à des différences importantes lorsque le retour élastique ou viscoélastique de la partie décharge est important.

2) Le module d'Young est calculé en mesurant la rigidité (pente S) du contact indenteur-surface en début de décharge. En faisant l'analogie avec une modélisation élastique du contact, on en déduit le module d'Young.

La méthode d'Oliver et Pharr [140] permet de déduire les propriétés dureté et module d'Young à partir de la courbe charge-déplacement.

En exploitant la courbe de décharge, on détermine la rigidité S du contact qui est reliée à la géométrie de l'empreinte par :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \cdot E_r \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \quad \{2-6\}$$

Avec :

P : charge appliquée

h : profondeur sur le matériau étudié

β : facteur géométrique

E_r : module d'Young réduit issu du contact entre les deux matériaux

A : l'aire de contact projetée, reliée à la profondeur plastique h_p par la relation :

$$A = 24,5 \cdot h_p^2 \quad \{2-7\}$$

Le coefficient 24,5 est lié à la géométrie de l'empreinte.

En tenant compte de la déformation de l'indenteur dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont respectivement E_i et ν_i , on obtient :

$$E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \{2-8\}$$

En connaissant les constantes élastiques de l'indenteur, on peut calculer le module d'Young réduit du matériau.

Pour les films minces, dans le cas théorique, le matériau est considéré homogène dans tout son volume. Cependant, le cas d'un film mince déposé sur un substrat ne peut être considéré homogène en propriété que si la profondeur de pénétration de l'indenteur est largement inférieure à l'épaisseur du film [141, 142] de façon à ce que la zone modifiée par l'indentation n'atteigne pas le second matériau.

De plus, la rugosité de surface du film doit être la plus faible possible afin de réduire l'erreur sur la profondeur de pénétration et l'aire de contact.

Un essai de nanoindentation, à l'aide d'un nanoindenteur SCEM NHT, a été réalisé sur une couche d'alumine PECVD de 300 nm réalisée dans des conditions standard (MW 1600 W, 2 Pa, débit O₂/TMA 125/3 sccm, polarisation 50 V) sur un substrat de silicium. La valeur du module d'Young de la couche obtenue (Figure 2.13) sera par la suite prise comme référence et systématiquement utilisée même si l'on sait que les valeurs du module d'Young et de la dureté sont susceptibles de varier avec les conditions expérimentales.

Aux fortes profondeurs d'indentation, les valeurs obtenues tant pour le module d'Young réduit que pour la dureté ($E_r = 151$ GPa, $H = 12,5$ GPa) sont conformes aux valeurs issues de la littérature et des données du fournisseur du silicium ($E_r = 130$ GPa, $H = 12-13$ GPa).

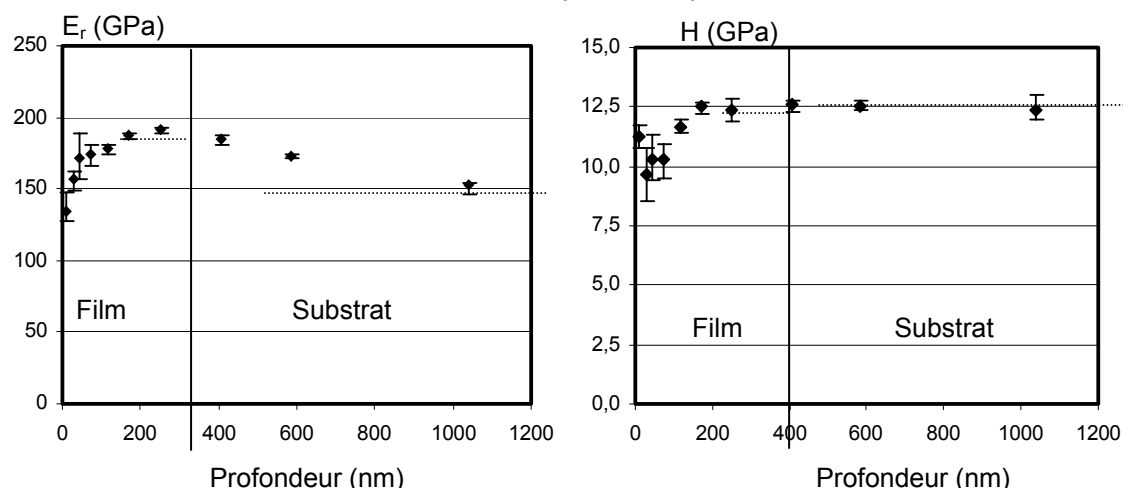


Figure 2.13 : Evolution du module d'Young réduit (E_r) et de la dureté (H) en fonction de la profondeur d'indentation

Pour le film, la valeur expérimentale correspond à la zone formant un plateau : si la profondeur est trop faible, la présence de rugosité de surface peut entraîner des erreurs trop importantes. De ce fait, le module d'Young réduit du film est de 190 GPa (ce qui correspond à un module d'Young de **180 GPa** pour un coefficient de poisson de 0,23) tandis que la dureté du film atteint **12,5 GPa** ce qui correspond à des valeurs similaires à celles observées dans la littérature (Tableau 1-1 et Tableau 2-4) pour les films minces mais inférieures à celles des matériaux massifs.

Tableau 2-4 : Modules d'Young et coefficients de Poisson de différentes alumines

Alumine	type	Référence	E (GPa)	ν
massif	α	5, 143	360-380	0,22
massif	γ	144	253 ± 22	$0,24 \pm 2$
PVD		32	74 / 95	0,22
ECR	amorphe	124	170-214	
PVD	amorphe	42	177-182	
PVD	amorphe	145		0,238
Anodisation et PVD		142	160-180	

III.1.4.2. Les contraintes résiduelles

III.1.4.2.1 Mesure des contraintes

Il existe un grand nombre de techniques de mesure des contraintes présentes dans un film [146] : méthode de la flèche, technique du trou incrémental, diffraction des rayons X (méthode du $\sin^2 \Psi$), des électrons ou des neutrons, ultrasons, spectroscopie Raman. La

technique du trou incrémental est destructive et les techniques de diffraction nécessitent un matériau cristallisé. La méthode de la flèche permet de déterminer les contraintes globales macroscopiques de type I (c'est-à-dire dans le plan et dans l'axe de déformation) présentes dans le film cristallisé ou non.

III.1.4.2.2 Technique de la flèche

Cette technique peut être utilisée soit directement en continu lors du dépôt [147] soit *ex situ* [146]. S'il existe des contraintes entre le film et le substrat, le bimatérial (film/substrat) tend à se déformer. Un film en compression (Figure 2.14a) tend à s'allonger et déforme le substrat en le rendant convexe (du côté du film).

Pour un film en tension (Figure 2.14b), le phénomène est inverse et le substrat tend à devenir concave [148].

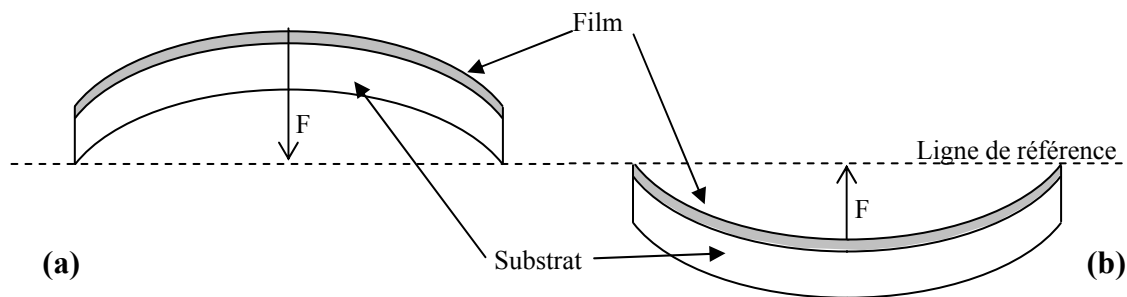


Figure 2.14 : Dépôt en compression (a) et en tension (b)

On utilise alors l'équation de Stoney {2-9} [149] pour calculer les contraintes totales σ à partir des rayons de courbure avant et après le dépôt (équation {2-10}) :

$$\sigma = E_s \cdot \frac{e_s^2}{6 \cdot e_f} \cdot \left(\frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}} \right) \quad \text{{2-9}} \quad \text{avec} \quad R = \frac{L_m^2}{8 \cdot F} \quad \text{{2-10}}$$

avec E_s : module d'Young du substrat L_m : longueur de mesure
 $e_{s, f}$: épaisseurs du substrat (s) et du film (f) F : flèche
 $R_{av, ap}$: rayon de courbure avant (av) et après (ap) dépôt

En considérant que les contraintes ne s'appliquent que dans un plan correspondant au dépôt, il existe deux composantes dans des directions perpendiculaires ; on peut donc introduire une déformation de Poisson dans le plan. En considérant que le module d'Young est isotrope et que la composante perpendiculaire au plan de référence est nulle, on peut

remplacer le module d'Young du substrat par son module biaxial $E_s^* = \frac{E_s}{1-\nu_s}$ dans le calcul des contraintes [152].

La flèche est mesurée de l'interface jusqu'au plan de référence : elle est donc positive pour les contraintes en compression et négative pour les contraintes en tension (Figure 2.14).

La flèche du silicium avant dépôt étant négligeable, la formule de STONEY devient :

$$\sigma = -\frac{4}{3} \cdot E_s^* \cdot \frac{e_s^2}{e_f} \cdot \frac{F_{ap}}{L_m^2} \quad \{2-11\}$$

En tenant compte de la norme sur la flèche, les valeurs des contraintes sont donc négatives lorsqu'elles sont en compression et positives lorsqu'elles sont en tension.

III.1.4.2.3 Les différentes contraintes

Les contraintes présentes dans les films sont de deux types [153] :

- Les contraintes intrinsèques (σ_i) dues à l'accumulation de défauts cristallographiques durant la croissance de la couche [154], fortement dépendantes des conditions de dépôt
- Les contraintes thermiques (σ_{th}) induites par la différence de coefficient d'expansion thermique entre les deux matériaux et l'écart entre la température de dépôt (T_d) et celle d'analyse (T_a).

On a donc :
$$\sigma = \sigma_i + \sigma_{th} \quad \{2-12\}$$

avec
$$\sigma_{th} = \int_{T_d}^{T_a} E_f \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot dT \quad \{2-13\} \quad \text{soit} \quad \sigma_{th} = E_f^* \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_a - T_d) \quad \{2-14\}$$

Dans les mêmes conditions que précédemment, le module d'Young peut être remplacé par le module biaxial en considérant que, dans la plage de température considérée, le module biaxial ainsi que les coefficients de dilatation thermique demeurent constants (équation {2-14}).

III.1.4.2.4 Limite de cette technique

Plusieurs hypothèses doivent être vérifiées pour pouvoir appliquer cette formule [155]:

- 1) le substrat et le film sont homogènes et isotropes,
- 2) les contraintes sont uniformes dans la direction de déformation,
- 3) seules des déformations élastiques du substrat et du dépôt sont considérées,
- 4) bien que le substrat soit assez étroit pour se déformer uniquement dans la direction de mesure, les effets de bord sont négligeables,
- 5) le film doit être considéré comme mince par rapport au substrat ($e_f \ll e_s$) et plus précisément le rapport $\frac{E_s^* \cdot e_s}{E_f^* \cdot e_f}$ doit être très supérieur à 1.

III.1.4.2.5 Données expérimentales

Les substrats utilisés sont du silicium monocristallin orienté (100) de faible épaisseur (200 μm) et de dimension $4 \times 15 \text{ mm}^2$ pour pouvoir minimiser la courbure perpendiculaire à la direction de mesure (hypothèse n°4). Un porte-substrat spécifique est utilisé pour mesurer la flèche de l'échantillon [156].

Les modules biaxiaux, respectivement du silicium et du film, ont été approximés à 160 GPa (données du fournisseur) et 200 GPa tandis que les coefficients d'expansion thermique, pour leur part, ont été fixés respectivement à $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Dans le cas présent, en considérant une épaisseur moyenne de dépôt de 2 μm on a :

$$\frac{E_s^* \cdot e_s}{E_f^* \cdot e_f} = \frac{160 \times 200}{200 \times 2} \approx 80$$

valeur qui satisfait à l'hypothèse n°5.

Comme le montre la Figure 2.15, les contraintes thermiques calculées à partir de la formule {2-14} sont toujours en tension, le coefficient de dilatation du substrat étant largement inférieur à celui du dépôt ($\Delta\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et atteignent des valeurs assez élevées à haute température (+742 MPa à 800°C de consigne).

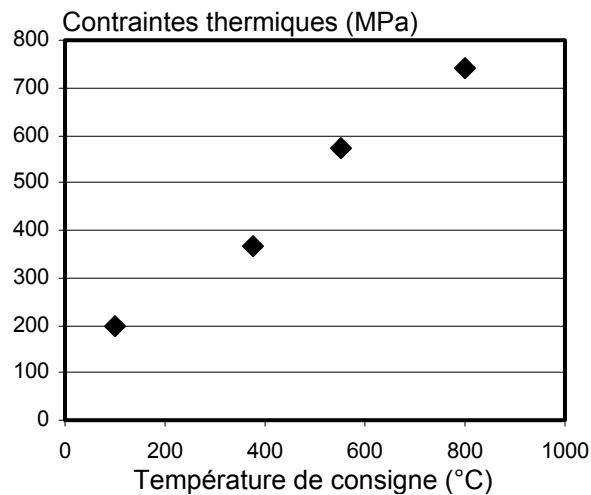


Figure 2.15 : Influence de la température de consigne sur les contraintes thermiques

III.1.4.3. Adhérence : détermination de la charge critique par le test de la rayure

Les liaisons entre les deux matériaux peuvent se présenter sous différentes natures : accrochage mécanique, adsorption physique, force électrostatique, liaison chimique, diffusion... La détermination de l'adhérence (entre le film et le substrat) consiste à déterminer la force minimale qui doit être appliquée pour provoquer la rupture de ces liaisons.

Plusieurs techniques de caractérisation peuvent être mises en œuvre pour la détermination de l'adhérence de films : test du scotch, test de traction [166], d'indentation [167], de flexion 4 points [168] ou de la rayure.

Les tests de traction sont limités aux dépôts peu adhérents (dépôt par projection thermique) et ceux par flexion 4 points aux substrats métalliques ; comme le test du scotch n'est pas quantitatif, la technique la plus développée pour les couches minces est celle de la rayure.

Cette dernière consiste à appliquer sur une seule passe (monopasse) une charge (L) normale (constante ou croissante) sur le dépôt grâce à un indenteur Rockwell C, cône en diamant d'angle 120° et de $200\ \mu\text{m}$ de rayon de courbure au sommet, avec une vitesse différentielle du couple substrat/dépôt de $10\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 2.16a).

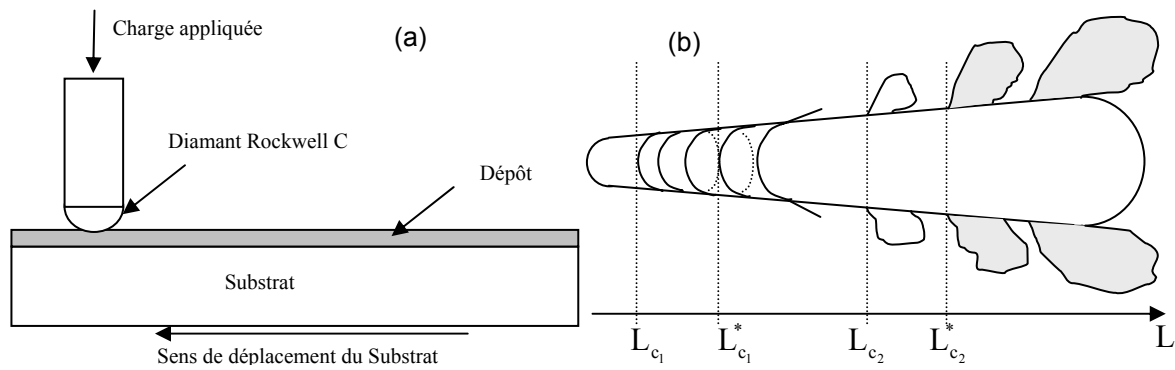


Figure 2.16 : Principe du test de la rayure en coupe [151] (a) et modes d'endommagement observés dans la trace d'une rayure monopasse à charge normale croissante vue de dessus [169](b)

La Figure 2.16b représente les différents modes d'endommagement observés lors d'un essai de scratch-test :

1. A partir d'une charge critique notée L_{c_1} , il apparaît des fissures en arc de cercle à l'arrière de l'indenteur (Figure 2.17) provoquées par le relâchement des contraintes en tension induites par les forces de frottement de l'indenteur. Si le substrat est ductile, des fissures à l'avant de l'indenteur peuvent aussi apparaître pour une charge plus élevée notée $L_{c_1}^*$,
2. Si une rupture apparaît à l'intérieur du dépôt, l'écaillage est dit cohésif et la charge critique est notée L_{c_2} ,
3. Lorsque les fissures se propagent à l'interface dépôt/substrat, une séparation du dépôt du substrat est observée : l'écaillage est dit adhésif et la charge critique, notée $L_{c_2}^*$, est caractéristique de l'adhérence. Les écailles se détachent et le substrat apparaît à la surface.

Le faible rayon de courbure de la pointe et la vitesse de balayage relativement élevée provoquent un écaillage adhésif pour des charges critiques plus faibles [170] permettant de préserver le substrat de toute déformation avant écaillage du dépôt.

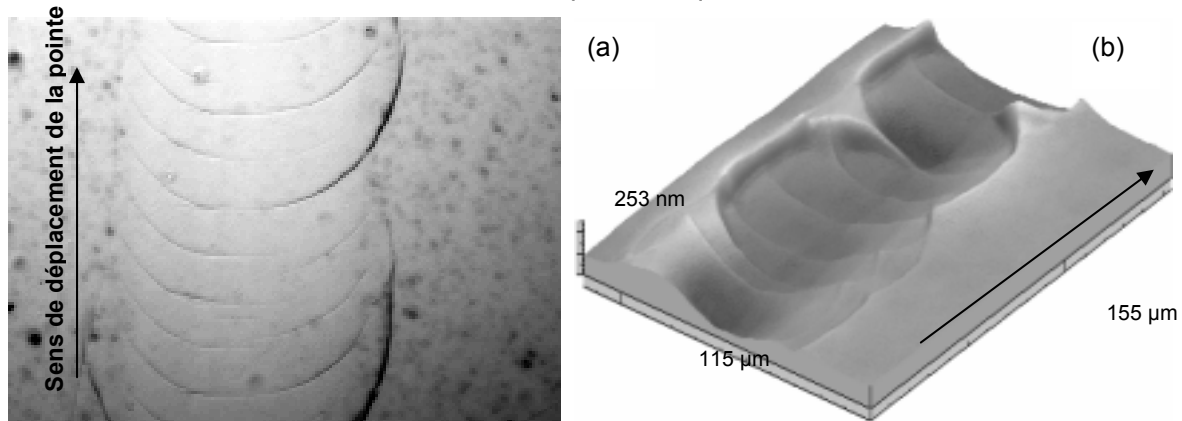


Figure 2.17 : Fissures circulaires provoquées par le passage de la pointe : (a) Photographie et (b) représentation 3D

Après avoir détaillé les différentes techniques d'analyse utilisées, nous allons maintenant nous intéresser au plasma d'argon de prétraitement et son effet sur le substrat de silicium.

III.2. PREPARATION DE SURFACE ET PREMIERS INSTANTS

Après le nettoyage par voie humide (alcool puis acétone) destiné à dégraisser la surface, le plasma d'argon permet de finir le dégraissage mais aussi de décaper la couche d'oxyde natif superficiel que présentent tous les substrats. En plus du décapage, il active la surface en cassant les liaisons de surface et créant des liaisons pendantes augmentant ainsi sa réactivité. Cependant, le bombardement ionique associé induit aussi un transfert d'énergie cinétique de la particule en énergie thermique provoquant une augmentation de température.

III.2.1. Le chauffage de l'échantillon

D'un point de vue thermique, le processus de dépôt est composé de 5 ou 6 phases (Figure 2.18) : (1) mise sous vide ; (2) plasma argon ($d(\text{Ar})$ 50 sccm, Pression 1 Pa, P_{MW} 1000 W, V_{RF} -500 V) ; (3) temps de pause ; (4) chauffage si nécessaire ; (5) dépôt ; (6) refroidissement. La phase (4) de chauffage peut se réaliser soit avant le plasma d'argon soit après celui-ci. La Figure 2.18 représente l'évolution de température estimée par pyrométrie de la surface du substrat (puis du dépôt) lors des différentes étapes.

Les augmentations de la température lors des phases avec plasma (2 et 5) confirment bien l'apport thermique que peut avoir un plasma froid. Le plasma de nettoyage d'argon entraîne une forte augmentation de la température de surface du substrat qui atteint une température de

l'ordre de 200°C). Pour compenser cet échauffement un temps d'attente (phase 3) est nécessaire pour réaliser des dépôts à température ambiante.

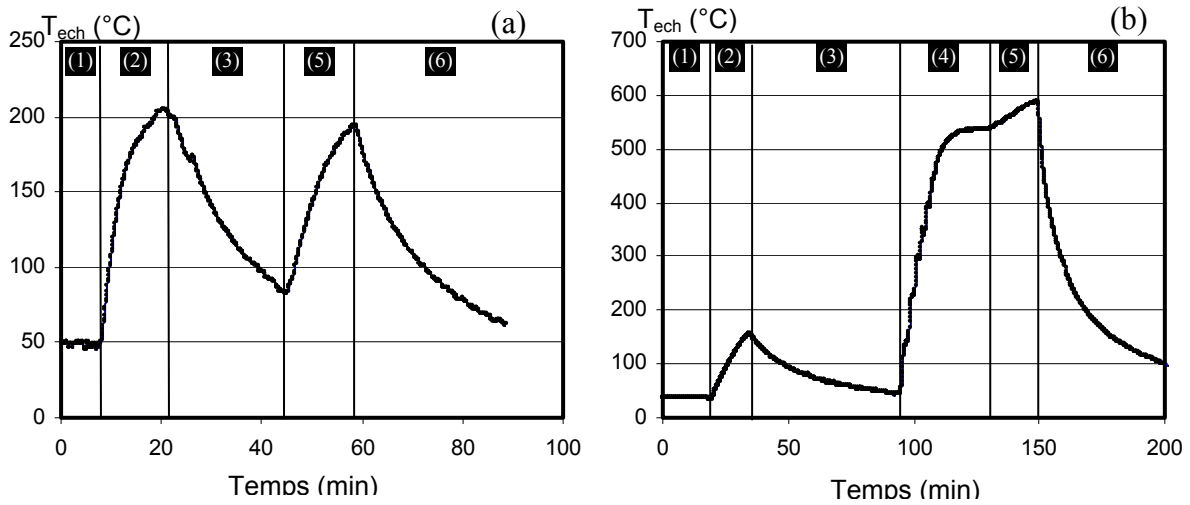


Figure 2.18 : Variation de la température du substrat lors du process : (a) plasma argon puis dépôt sans chauffage, (b) plasma argon puis dépôt à 600°C et RF 50 V

Pendant la phase 5 (dépôt), une augmentation assez sensible de la température est observée ($\approx +100^\circ\text{C}$ à température ambiante et $+60^\circ\text{C}$ pour une température de consigne de 700°C) : le dépôt n'est donc pas réalisé dans des conditions isothermes.

III.2.2. La pulvérisation de la surface

Au cours de la préparation par le plasma d'argon, le substrat subit une élévation de la température induite par le bombardement ionique de la surface (§ III.2.1). Ce bombardement conduit aussi à la pulvérisation de la surface (principe de la PVD) et à un phénomène de gravure.

La vitesse de gravure est évaluée sur un substrat de silicium (100) qui subit un plasma d'argon ($(d(\text{Ar}) 50\text{sccm}, 1 \text{ Pa}, \text{MW } 1000 \text{ W})$ pendant 15 min. En configuration post-décharge d'un plasma micro-onde d'argon (polarisation RF 0V), le porte substrat se portant au potentiel flottant (une dizaine de Volt), le silicium ne subit aucun bombardement susceptible de pulvériser sa surface. Seule l'adjonction de la polarisation RF au niveau du substrat lui-même conduit à ce phénomène (Figure 2.19a). Si, en revanche, la polarisation est fixée à -500 V , la vitesse de gravure augmente à partir d'une température de consigne de 250°C . Cette augmentation entraîne un accroissement de la mobilité de surface et conduit à une amplification du phénomène de pulvérisation (Figure 2.19b).

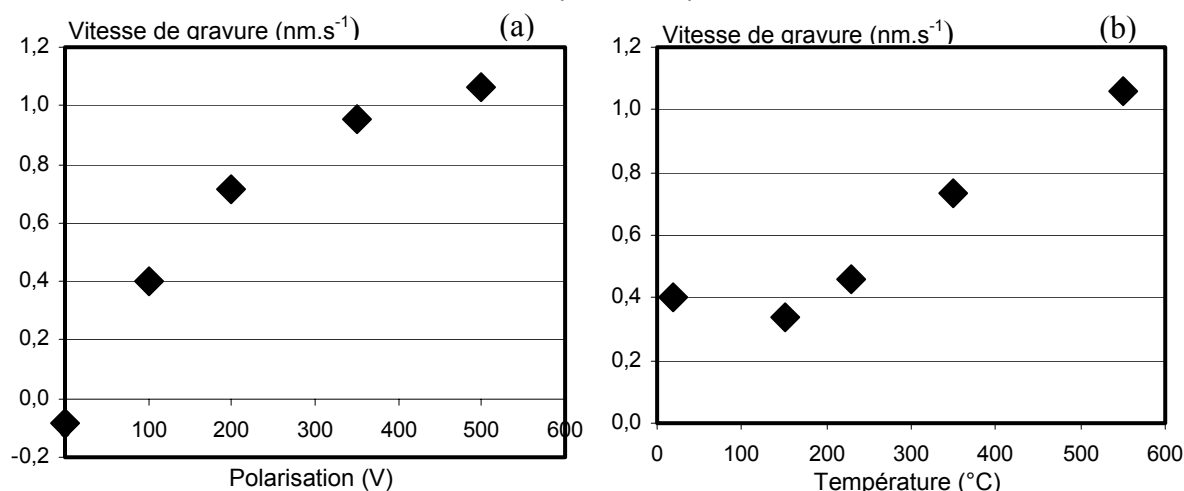


Figure 2.19 : Influence (a) de la polarisation et (b) de la température du substrat sur la vitesse de gravure

Ce phénomène de pulvérisation du substrat avant dépôt doit être pris en compte pour le calcul de la masse du dépôt qui intervient dans le calcul de la densité. La Figure 2.20 représente un exemple d'évolution de la densité calculée sans et avec la correction de masse pour des films réalisés dans les mêmes conditions expérimentales en augmentant seulement le temps de dépôt et donc l'épaisseur.

Sans la correction, la densité augmente fortement avec l'épaisseur pour atteindre un film dense (3,6). En tenant compte de la correction, quelle que soit l'épaisseur du dépôt, la densité est constante aux incertitudes près et voisine de la masse volumique théorique de l'alumine.

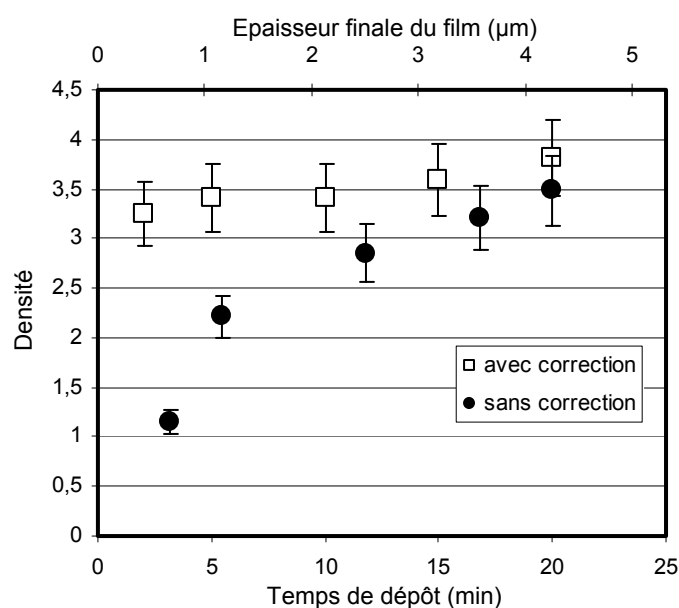


Figure 2.20 : Influence de la correction de masse sur la densité

III.2.3. Evolution de la composition chimique de la surface

Différentes préparations de surface ont été réalisées afin d'évaluer leur influence sur la quantité d'oxyde formée lors de ce traitement. L'ordre de préparation (plasma puis chauffage) est identique à celui de l'étude précédente et un plasma d'oxygène de 1,5 min est réalisé simulant la période d'accord du plasma avant l'introduction du précurseur. L'influence de la polarisation (0-500V) lors du plasma d'argon et de la température (350-550 °C) a été évaluée par analyse chimique de surface de l'environnement des atomes d'aluminium par EXES.

Le spectre Si K β d'un silicium non traité à 4 keV est en accord avec la littérature : la bande principale a son maximum à 1836,1 eV (états Si 3p) et présente un épaulement aux environs de 1832-1833 eV (hybridation Si 3sp). En diminuant l'énergie des électrons incidents, l'épaisseur de la zone analysée diminue et un faible épaulement apparaît dû à une désorganisation du silicium ou bien à la présence d'une très faible couche d'oxyde à la surface (< 1 nm).

Dans les résultats qui vont suivre, quel que soit l'échantillon, les modifications sont limitées à l'extrême surface car les spectres à 4 keV sont identiques à ceux du silicium de référence. Une diminution de la profondeur d'analyse entraîne une augmentation de l'intensité de l'épaulement de la raie Si K β à partir de 2,2 keV.

III.2.3.1. Influence de la polarisation lors du plasma d'argon

Trois traitements de surface du silicium (100) ont été réalisés à la même température (350°C) mais pour des conditions de plasma d'argon différentes : (1) sans plasma, (2) avec un plasma MW de 1000W sans polarisation, (3) avec un plasma MW de 1000W et une polarisation RF de -500V. A la suite de ce prétraitement, un plasma d'oxygène de 1min30s (1600W, 125 sccm, 50V) permet de simuler le temps de latence nécessaire à un pré-accord du plasma avant l'introduction du précurseur organométallique.

Tableau 2-5 : Teneur et épaisseur en oxyde en fonction du plasma d'argon pour une profondeur analysée de 10 nm

Echantillon	Polarisation	% Si ($\pm 2,0$)	% SiO ₂ ($\pm 2,0$)	Epaisseur SiO ₂ (nm)
1	Sans plasma	88,0	12,0	1,3 \pm 0,3
2	0 V	83,5	16,5	1,8 \pm 0,4
3	500 V	83,0	12,0	1,8 \pm 0,4

Sans plasma d'argon, l'épaisseur d'oxyde est inférieure à celle des échantillons traités par plasma d'argon (Tableau 2-5). Celui-ci permet donc une activation de la surface du substrat entraînant une épaisseur d'oxyde supérieure. Cependant, la présence d'un bombardement contrôlé par l'application d'une polarisation RF au porte-substrat n'a pas d'influence apparente sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. Une modification du plasma d'argon entraîne une augmentation du phénomène de pulvérisation de surface mais aucune modification de la couche d'oxyde n'est observée : celle-ci se forme lors du plasma d'oxygène qui suit le plasma d'argon de prétraitement.

III.2.3.2. Influence de la température de traitement

D'après le Tableau 2-6, l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue avec la température imposée au substrat. Ceci est probablement dû à une modification du mode de croissance de la couche d'oxyde superficiel qui devient plus protectrice à haute température prévenant l'oxydation du silicium [171].

Tableau 2-6 : Teneur et épaisseur en oxyde en fonction de la température pour une profondeur analysée de 10 nm

Echantillon	Température	% Si (± 2)	% SiO ₂ (± 2)	Epaisseur SiO ₂ (nm)
3	350 °C	83	12	1,8 \pm 0,3
4	520 °C	93	7	0,8 \pm 0,2

III.2.4. Evolution de la morphologie de la surface lors des premiers instants

A la surface d'un échantillon de silicium 100 n'ayant subi que le nettoyage par voie humide (alcool puis acétone sous ultrason) nous pouvons détecter, par microscopie à force atomique (AFM), le réseau cristallin du silicium sans toutefois pouvoir correctement identifier le positionnement des atomes (expériences à température ambiante à l'air libre) ni la présence de défauts comme des marches : la désorganisation ou la couche d'oxyde à la surface est très faible comme l'analyse élémentaire par EXES l'a déjà montrée (§ III.2.3).

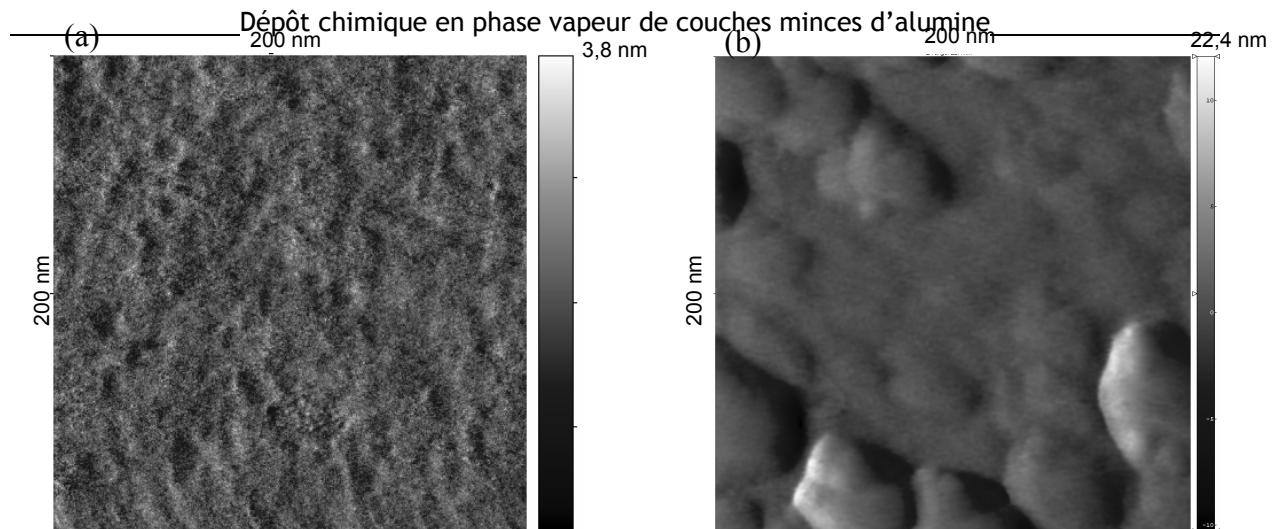


Figure 2.21: Observation par AFM de l'échantillon 3 (350°C, 500V): (a) de la surface du substrat juste avant dépôt et (b) après 2 secondes de dépôt

Après un traitement sous plasma d'argon, quelles que soient les conditions expérimentales de celui-ci, la structure bien ordonnée du silicium disparaît et une rugosité très faible ($S_a=0,6$ nm et $S_t=3,8$ nm) est provoquée par le bombardement ionique de la surface (Figure 2.21a) et la fine couche d'oxyde détectée par EXES (§ III.2.3).

Afin d'étudier les premiers instants de dépôt, la procédure suivante est adoptée : après le plasma d'argon (si nécessaire), un plasma d'oxygène pur est créé pendant 1,5 min puis le précurseur TMA est introduit dans le réacteur pendant 2 secondes pour déposer une couche d'oxyde la plus fine possible dans des conditions reproductibles. Il apparaît alors à la surface du dépôt des colonnes (diamètre d'environ 23 nm) qui existent sur le substrat traité ou non. Des acquisitions en mode force latérale, qui permettent de détecter les différences de composition chimique, ne présentent aucun contraste : à ce stade du dépôt, l'alumine a recouvert entièrement la surface et croît suivant un mode colonnaire.

III.2.5. Interface Silicium-Alumine

Comme l'interface ne peut être caractérisée par microscopie électronique à balayage, il est fait appel à la microscopie électronique à transmission, qui permet d'observer des objets d'une taille inférieure à 100 nm. Il est procédé à une observation en coupe qui nécessite une préparation appropriée de l'échantillon [132].

Sur un échantillon traité dans les conditions dites standard (1600 W, -50V, $d(\text{TMA})$ 3 sccm / $d(\text{O}_2)$ 125 sccm, 4 cm, 2 Pa), une couche interfaciale (interphase) peut être

observée entre le silicium bien ordonné et l'alumine mal cristallisée : cette couche, d'épaisseur pratiquement constante (5 nm) sur toute surface observée, ne présente pas de plan cristallographique discernable et ne diffracte pas ; elle est, de plus, de trop faible épaisseur pour permettre l'identification de sa composition.

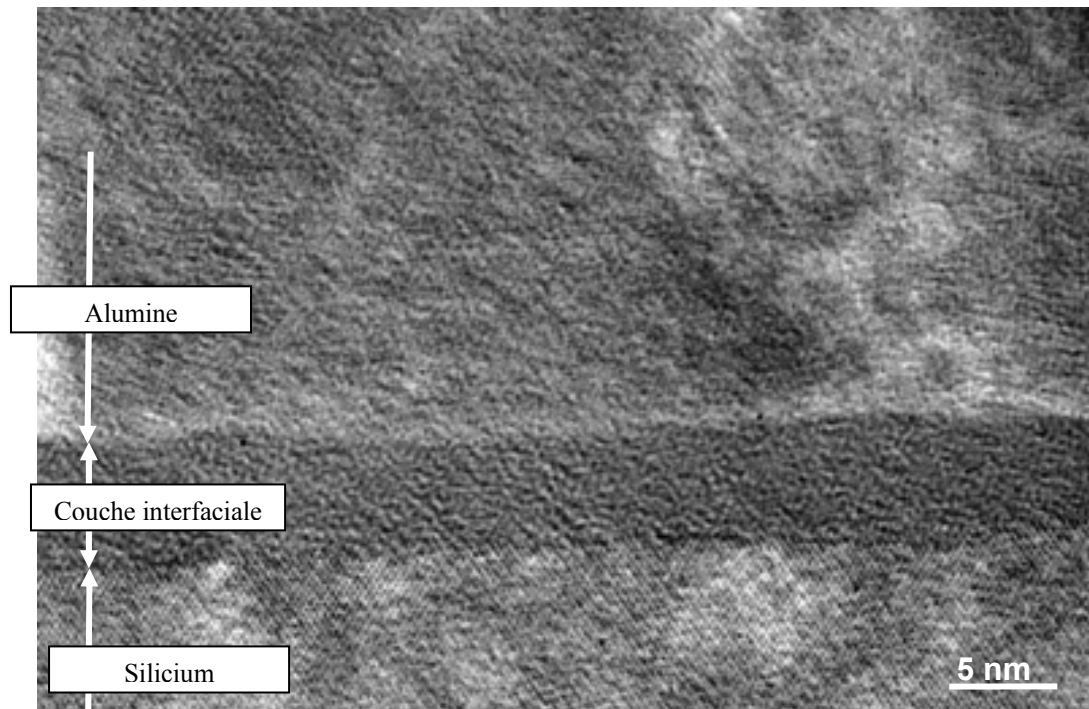


Figure 2.22: Observation par MET en coupe de l'interface Al₂O₃/Si

Les deux interfaces silicium/interphase et couche/interphase sont bien définies et présentent des ondulations découlant du bombardement ionique et de la rugosité de l'échantillon avant dépôt (Figure 2.39a). Cette interphase est, en revanche, trop épaisse pour correspondre à la couche d'oxyde présente avant le dépôt et détectée par EXES (dont l'épaisseur ne dépasse pas 2 nm) mais peut être amplifiée par diffusion de l'aluminium pour former un verre alumino-silicaté à gradient de composition. Une couche d'adaptation de ce type a déjà été repérée pour des films d'alumine réalisés sur silicium par Atomic Layer Deposition [173] ou d'yttrine (Y₂O₃) par Ionized Cluster Beam [174].

III.2.6. Conclusion

Les premières étapes du dépôt ont pour support un substrat modifié par le traitement sous plasma d'argon. En effet, le bombardement ionique destiné au nettoyage des impuretés

carbonées induit une pulvérisation assez importante de la surface du substrat. Cette pulvérisation entraîne le chauffage de la surface mais aussi la création d'une rugosité bénéfique à la croissance des premiers germes du dépôt. Ultérieurement, le plasma d'oxygène conduit à la formation d'une couche d'oxyde sur le silicium qui conditionne la bonne qualité de l'interface par diffusion de l'aluminium et de l'oxygène provenant du dépôt en construction dans la couche d'oxyde déjà existante sur le substrat.

Après cette étude de la phase de pré-dépôt destinée à définir la surface réelle sur laquelle va croître le dépôt, nous allons focaliser notre attention sur les relations entre les conditions expérimentales et les propriétés des dépôts.

III.3. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE

III.3.1. Choix des conditions initiales

Les premiers dépôts d'alumine par RMPECVD réalisés au laboratoire lors de la thèse de Régnier [175] sur un réacteur de première génération ($\varnothing_{\text{quartz}}=30$ mm), ont conduit M.C. Ntsama-Etoundi [125] à mettre en place un réacteur de deuxième génération possédant un tube en quartz de grand diamètre ($\varnothing_{\text{quartz}}=255$ mm) permettant de traiter des pièces de plus grand diamètre. Les études sur les dépôts d'alumine [125] mais aussi de silice [126] ont montré que ce dernier réacteur avait quelques limites : faible homogénéité, système de chauffage (maximum 400°C) et de pompage limité (minimum 13 Pa). Or, F. Naudin a montré [126] qu'une augmentation de la température de dépôt ainsi qu'une diminution de la pression amélioreraient les caractéristiques des couches de silice.

La mise en place de trois nouveaux systèmes a permis de remédier à ces trois problèmes :

- un porte-substrat permettant d'atteindre 800°C en consigne et 500 V en polarisation,
- le remplacement du système pompe roots/pompe primaire par une pompe turbomoléculaire à vitesse variable couplée à une pompe primaire à palette (pression résiduelle minimale 10^{-5} Pa, pression de dépôt minimale 0,7 Pa) ; la pression de travail sera contrôlée par la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire et le débit total des gaz,
- un nouvel injecteur circulaire (Figure 2.4)

Afin de réduire la pression de travail, le débit d'oxygène (gaz plasmagène) a été divisé par 2 ($d(O_2) = 125$ sccm) tandis que le rapport R (débit d'oxygène/débit de TMA) a été conservé par rapport à la thèse de C. Régner [175] : le débit de TMA est donc de 3,13 sccm pour un débit d'argon de 50 sccm, une pression dans le conteneur de TMA de 438 mbar (43,8 kPa) et une température de bain de 35°C (équation {2-2}).

Des analyses par spectrométrie d'émission conduites par F. Naudin [126] ont montré qu'une puissance micro-onde de 1600 W était nécessaire afin d'obtenir un plasma homogène dans tout le tube en quartz à une pression de 13 Pa.

Les conditions de dépôt dites standard sont regroupées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : Conditions standard de dépôt

Température	Pression	Polarisation	Débit O ₂	Distance	Puissance MW	Débit TMA	Temps
°C	Pa	V	sccm	cm	W	sccm	min
550	2	-50	125	4	1600	3	10

III.3.2. Temps de dépôt

La Figure 2.23 représente respectivement l'influence du temps de dépôt sur la prise de masse par unité de surface (a) et l'épaisseur du dépôt (b).

Une variation linéaire est observée dans les deux cas. Les pentes de ces droites correspondent donc à des vitesses : la prise de masse par unité de surface et de temps (appelée par la suite prise de masse) (a) et l'épaisseur par unité de temps (appelée par la suite vitesse de dépôt) (b).

Sur la Figure 2.23a, la prise de masse par unité de surface avec et sans la correction de perte de masse lors de la préparation de surface est représentée. La correction permet d'obtenir une droite passant par l'origine, caractéristique d'un système qui atteint un régime stationnaire dès les premiers instants. La densité des films (Figure 2.24a) est constante et voisine de la masse volumique théorique de l'alumine ($\alpha : 3,98 \text{ g.cm}^{-3}$; $\gamma : 3,6 \text{ g.cm}^{-3}$).

Pour la suite de l'étude, la correction de perte de masse sera effectuée tant pour la prise de masse que pour la densité.

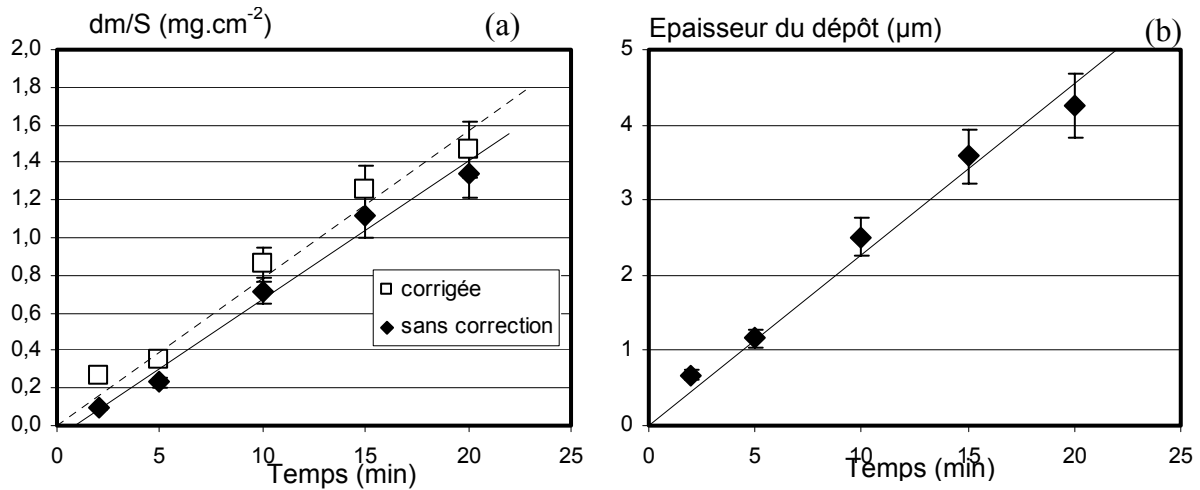


Figure 2.23 : Influence du temps de dépôt sur (a) la prise de masse par unité de surface avec ou sans correction de la pulvérisation lors du pré-dépôt et (b) l'épaisseur du dépôt (1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)

Les autres propriétés restent relativement stables en fonction de l'épaisseur du film. A faible épaisseur, la mesure de la marche permettant de calculer la vitesse d'attaque dans une solution d'acide fluorhydrique est peu précise et conduit à une valeur peu fiable pour un temps de dépôt inférieur à 5 min (Figure 2.24c). Compte tenu de la valeur importante des contraintes thermiques en tension (Figure 2.15) et des faibles valeurs de contraintes globales (déterminées par la technique de la flèche), les contraintes intrinsèques dues à la croissance du films sont fortement négatives (donc en compression) indépendamment de l'épaisseur du film. Les couches de faibles épaisseurs (temps de dépôt limité) contiennent un taux d'OH noté OH/e (déterminé à partir du rapport entre l'aire de la bande OH déterminé par spectrométrie infrarouge et l'épaisseur du film) supérieur à celles plus épaisses (Figure 2.24d) : ceci pourrait provenir du fait que la majorité des hydroxyles est concentrée en surface de la couche et devient négligeable pour les fortes épaisseurs mais aussi au fait que la température de l'échantillon augmente rapidement lors des premiers instants de la phase de dépôt (Figure 2.3) entraînant une meilleure désorption des sous-produits.

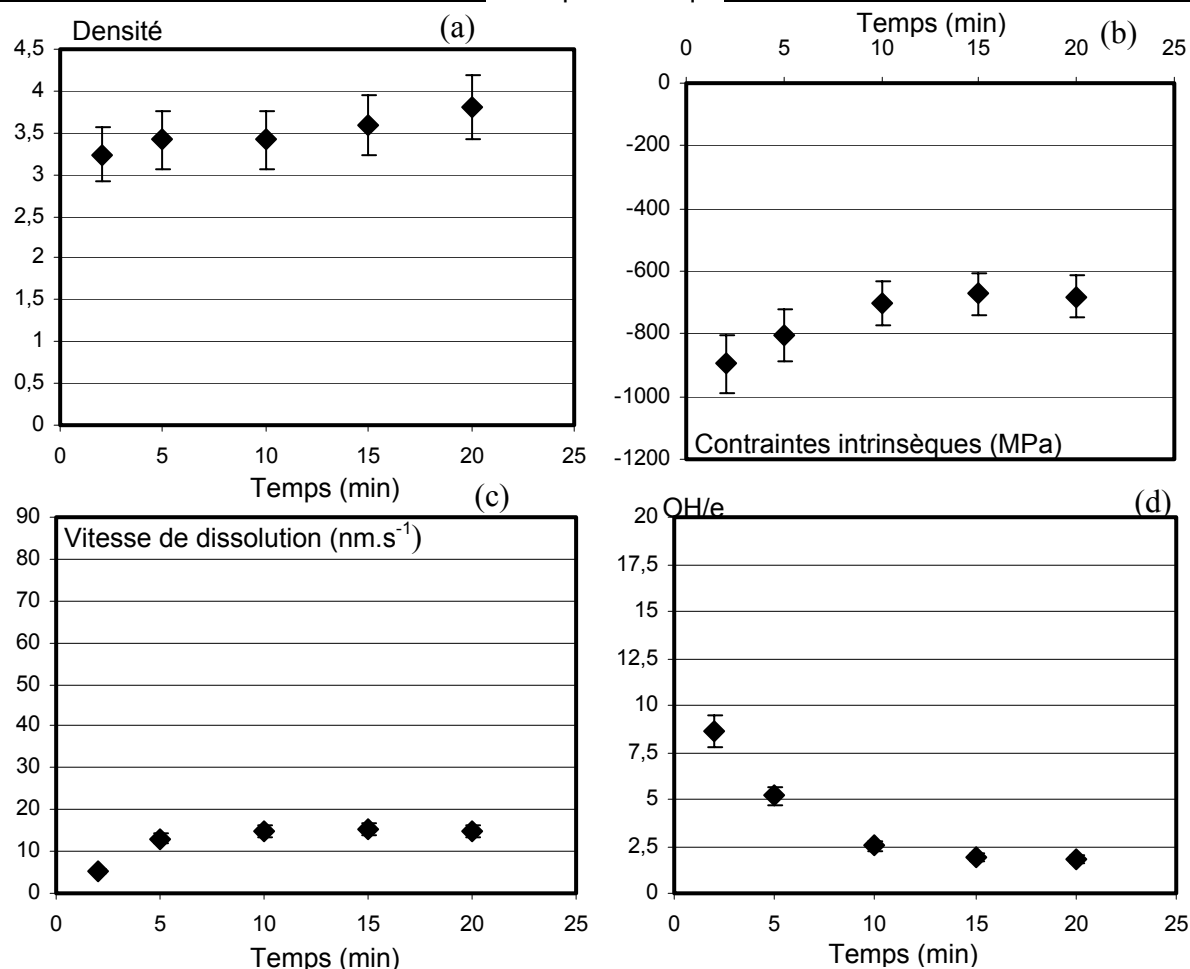


Figure 2.24 : Influence du temps de dépôt sur les propriétés des films (1600 W, 2 Pa, O_2 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)

III.3.3. Puissance Micro-onde

La Figure 2.25 représente l'évolution de la prise de masse et de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance micro-onde incidente. Comme l'accord entre l'onde électromagnétique et le plasma à travers l'excitateur n'est pas parfait, une partie de la puissance est réfléchiée et absorbée par la charge à eau. Cette perte de puissance, estimée à 10% de la puissance incidente, a été représentée sur la Figure 2.25 par une barre d'erreur horizontale.

La puissance micro-onde n'a qu'un effet très faible sur le dépôt : dès 1000W, la création d'espèces oxygénées actives au niveau du plasma doit être suffisante pour alimenter la réaction d'oxydation du TMA en post-décharge.

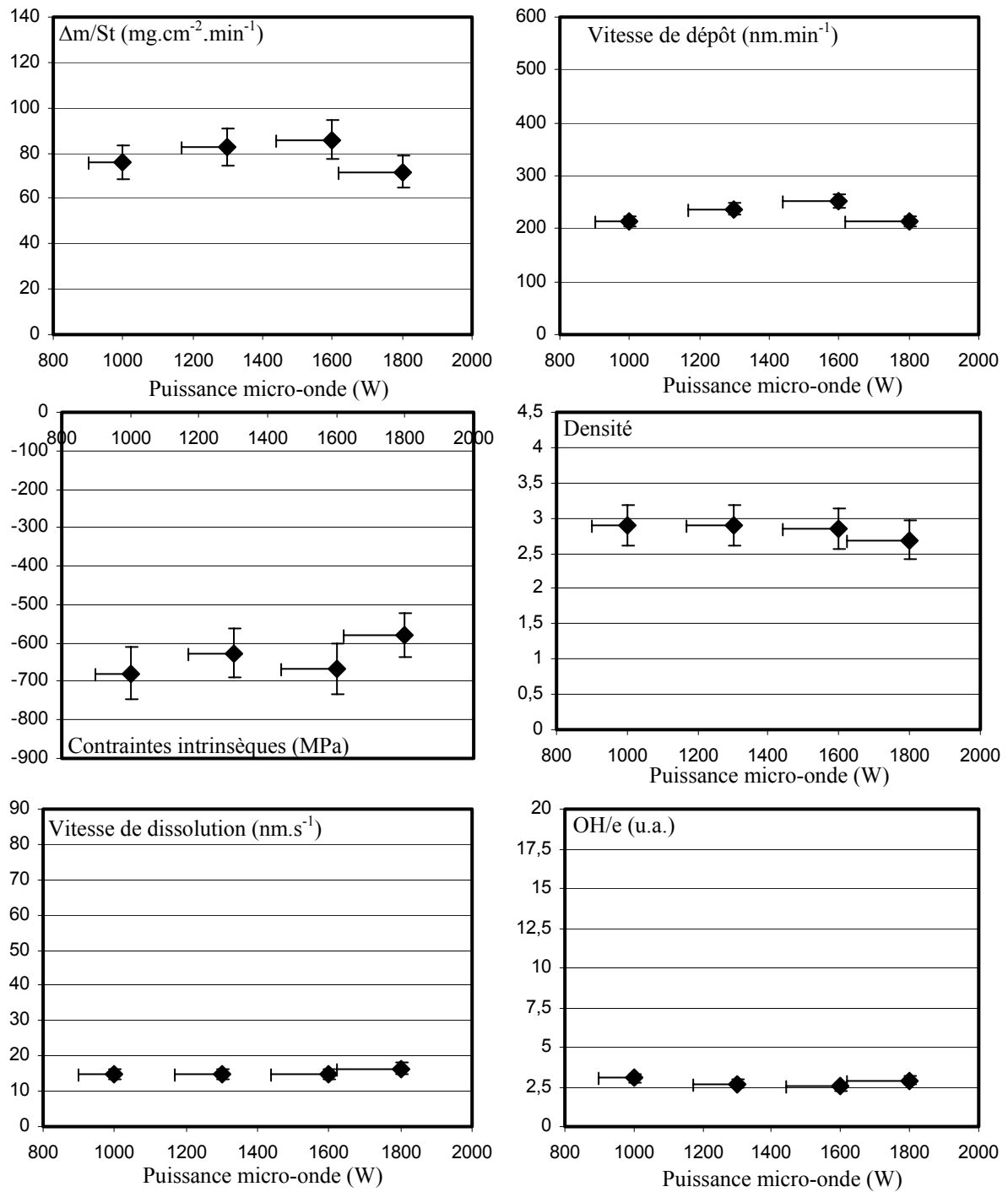


Figure 2.25 : Influence de la puissance micro-onde sur les propriétés des dépôts (10 min, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)

L'ensemble des caractéristiques (Figure 2.25) reste pratiquement constante quelle que soit la puissance micro-onde incidente. Cependant, au-delà de 1600 W, une diminution de la vitesse de dépôt probablement provoquée par une augmentation du bombardement de la surface de la couche en croissance.

III.3.4. Pression

La variation de pression imposée au système est effectuée par une variation de la vitesse de pompage sans modification des débits des gaz. Cependant, une diminution de pression entraîne des modifications non seulement sur la phase gazeuse (augmentation du libre parcours moyen et de la vitesse linéaire des gaz, diminution du temps de séjour des espèces...) mais aussi au niveau de la surface du dépôt en croissance par une amélioration de la désorption des sous-produits.

La Figure 2.26 révèle deux évolutions différentes des propriétés des dépôts en fonction de la pression de travail :

- A forte pression ($P > 4-5$ Pa) : les caractéristiques sont constantes en accord avec ce qui a déjà été observé pour ce réacteur [126]. La vitesse de dissolution élevée révèle une mauvaise qualité de couche (mauvaise désorption des sous-produits dont OH ou modification des espèces réactives).
- A faible pression ($P < 4-5$ Pa) : lorsque la pression diminue, la vitesse de dépôt augmente tandis que la vitesse de dissolution chute rapidement. Une diminution de pression entraîne une augmentation du libre parcours moyen des espèces gazeuses et à une position donnée par rapport au lieu de création du plasma (tube en quartz), une diminution du nombre de collisions. Le transfert d'énergie entre le plasma (principalement les électrons) et les espèces gazeuses est donc réduit ce qui se traduit par un allongement du plasma. Le précurseur (TMA) est injecté dans une zone de plus en plus énergétique, pouvant contenir des espèces oxygénées très réactives. Cela peut alors se traduire par une modification des réactions en phase gazeuse, avec génération de radicaux très réactifs pouvant accroître la vitesse de dépôt mais aussi réduction du nombre de collision en phase gazeuse et donc perte par diffusion de molécules de TMA. Les contraintes ainsi que la densité du film ne semblent pas influencées par les modifications de ce paramètre.

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

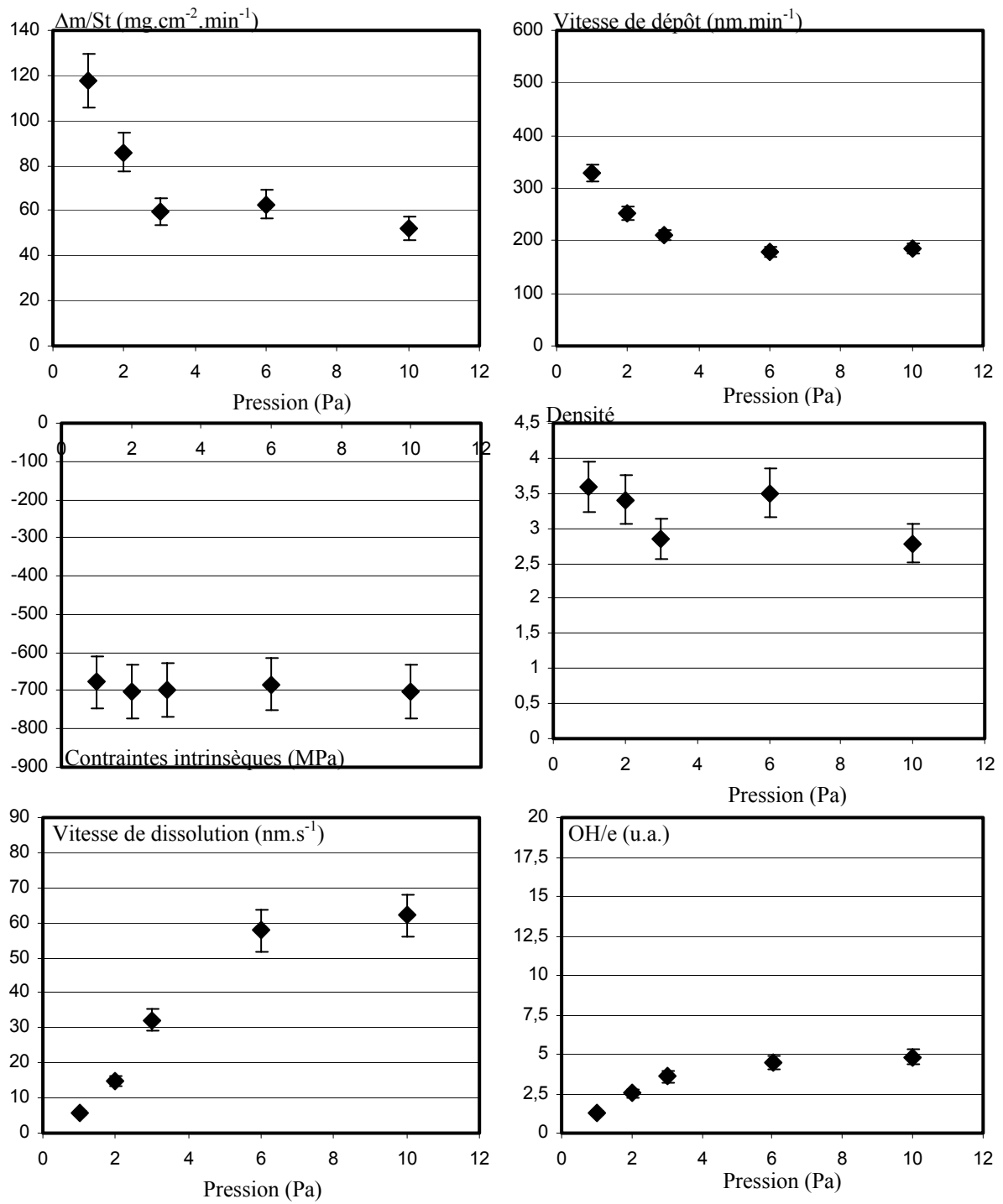
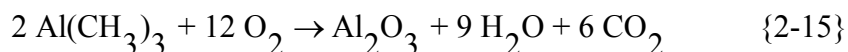


Figure 2.26 : Influence de la pression sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, O₂, 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)

III.3.5. Débit de TMA

Le débit du précurseur organométallique de l'aluminium injecté dans le réacteur est contrôlé par le débit du gaz porteur (argon), la pression et la température de la bouteille de TMA (équation {2-2}). De façon à ne pas modifier le régime de bullage dans le container ainsi que la pression de vapeur saturante, le débit d'argon et la température sont maintenus constants. En jouant sur la pression dans le conteneur, il est possible de modifier la quantité de précurseur injecté dans le réacteur dans la gamme 15,7-100 kPa ce qui correspond à un éventail de débit compris entre 1,3 et 9,8 sccm.

Quel que soit le débit de TMA, l'oxygène est en large excès ($(O_2/TMA)_{\text{mini}} = 12,5$) par rapport à la stœchiométrie de la réaction {2-15} d'oxydation du TMA par le dioxygène ($(O_2/TMA)_{\text{stœ}} = 6$), en ne considérant pas les espèces actives (ions, radicaux, atomes...) provenant du plasma :



Jusqu'à 6 sccm de TMA, la prise de masse et la vitesse de dépôt sont des fonctions affines du débit de précurseur (Figure 2.27). Ce dernier est complètement consommé de façon nominale par les espèces oxydantes en large excès provenant du plasma micro-onde.

Au delà de ce débit, un ralentissement de la cinétique (augmentation de la vitesse de dépôt moins importante) suggère une évolution du mécanisme réactionnel (étape limitante, aérodynamisme du système...). Néanmoins, les propriétés des films (densité, vitesse d'attaque, contraintes) ne sont pas influencées par le débit de précurseurs donc par la vitesse de croissance du dépôt.

L'apport en aluminium étant limitant dans notre système, le rendement de la réaction (η) peut être défini comme le rapport molaire entre la quantité de matière déposée (supposée être de l'alumine Al_2O_3) sur l'ensemble du porte-substrat en fonction de la quantité de précurseur organométallique introduit lors de la phase de dépôt.

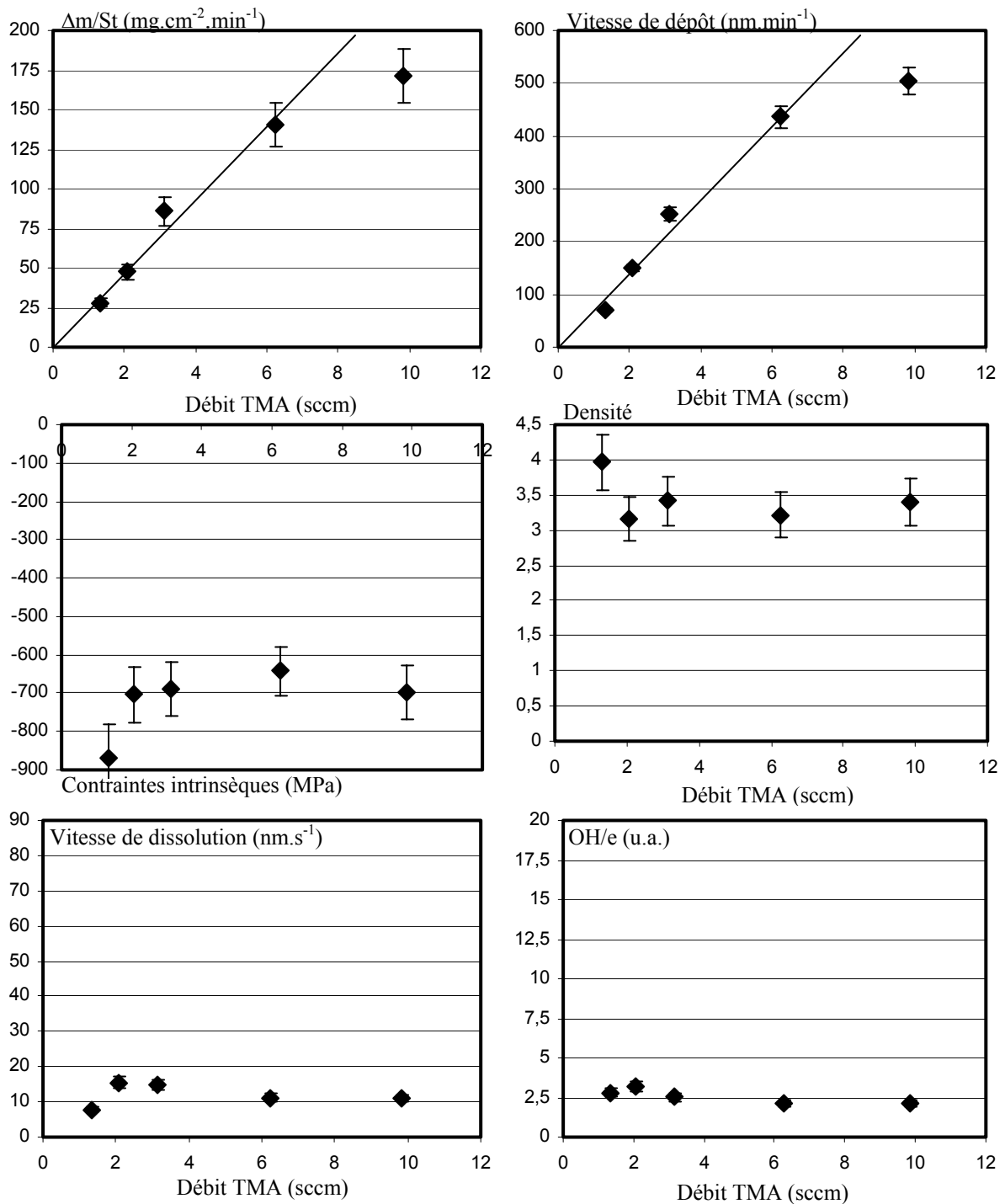


Figure 2.27 : Influence du débit de TMA sur (a) la prise de masse et (b) la vitesse de dépôt (10 min, 1600 W, 2 Pa, O₂ 125 sccm, -50 V, 4cm, 550°C)

Ce rendement de la réaction peut être défini par l'équation {3-16} : le facteur 1/2 correspond à la stœchiométrie de la réaction TMA + O₂ (équation {3-15}) tandis que le volume molaire est de 1383 m³, calculé pour une température de 60°C (Figure 2.5 : température du gaz dans la canalisation) et une pression de 2 Pa.

$$\eta = \frac{n_{\text{dépôt}}}{n_{\text{déposable}}} = \frac{n_{\text{dépôt}}}{\frac{1}{2} \cdot n_{\text{TMA}}} = \frac{\left(\frac{\Delta m}{S \cdot t}\right) \cdot \frac{S_{\text{échantillon}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{\frac{1}{2} \cdot \frac{d_{\text{TMA}}}{V_{\text{mol}}}} \quad \{3-16\}$$

avec $\left(\frac{\Delta m}{S \cdot t}\right)$: prise de masse ; $S_{\text{échantillon}}$: surface de l'échantillon (4 cm²) ; d_{TMA} : débit de TMA
 $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: masse molaire de l'alumine V_{mol} : volume molaire

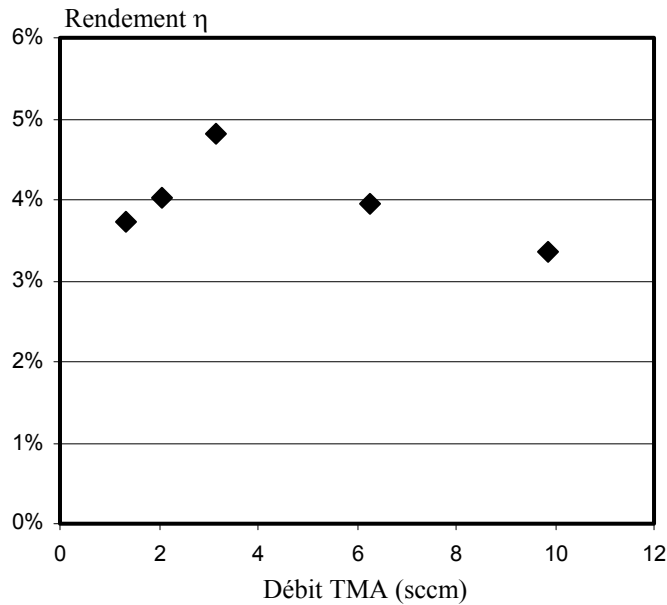


Figure 2.28 : Influence du débit de TMA sur le rendement de la réaction

Le rendement dépend relativement peu du débit de TMA (Figure 2.28) : la valeur est assez faible (4-5 %) mais correspond à l'ordre de grandeur des rendements observés en CVD [176].

III.3.6. Polarisation radiofréquence du porte-substrat

L'application d'une puissance radiofréquence au niveau du porte-substrat entraîne la création d'une différence de potentiel négative entre le plasma et la surface du dépôt (Annexe 1). Cette polarisation du porte-substrat permet de créer et de contrôler le bombardement de la surface en cours de dépôt pour les systèmes en configuration post-décharge. Ce bombardement peut avoir plusieurs effets : attraction d'espèces ioniques réactives (bénéfique), augmentation de la température de surface (limitée dans notre cas) et/ou pulvérisation de la surface (plus ou moins bénéfique).

La polarisation du porte-substrat entraîne une diminution de la vitesse de dépôt (Figure 2.29a), provoquée par la pulvérisation de la surface par les ions positifs (O_2^+ , O^+ , Ar^+ ...) accélérés dans la gaine électrostatique au niveau du porte-substrat, sans toutefois améliorer la densité qui atteint $3,3 \pm 0,3$ sans polarisation.

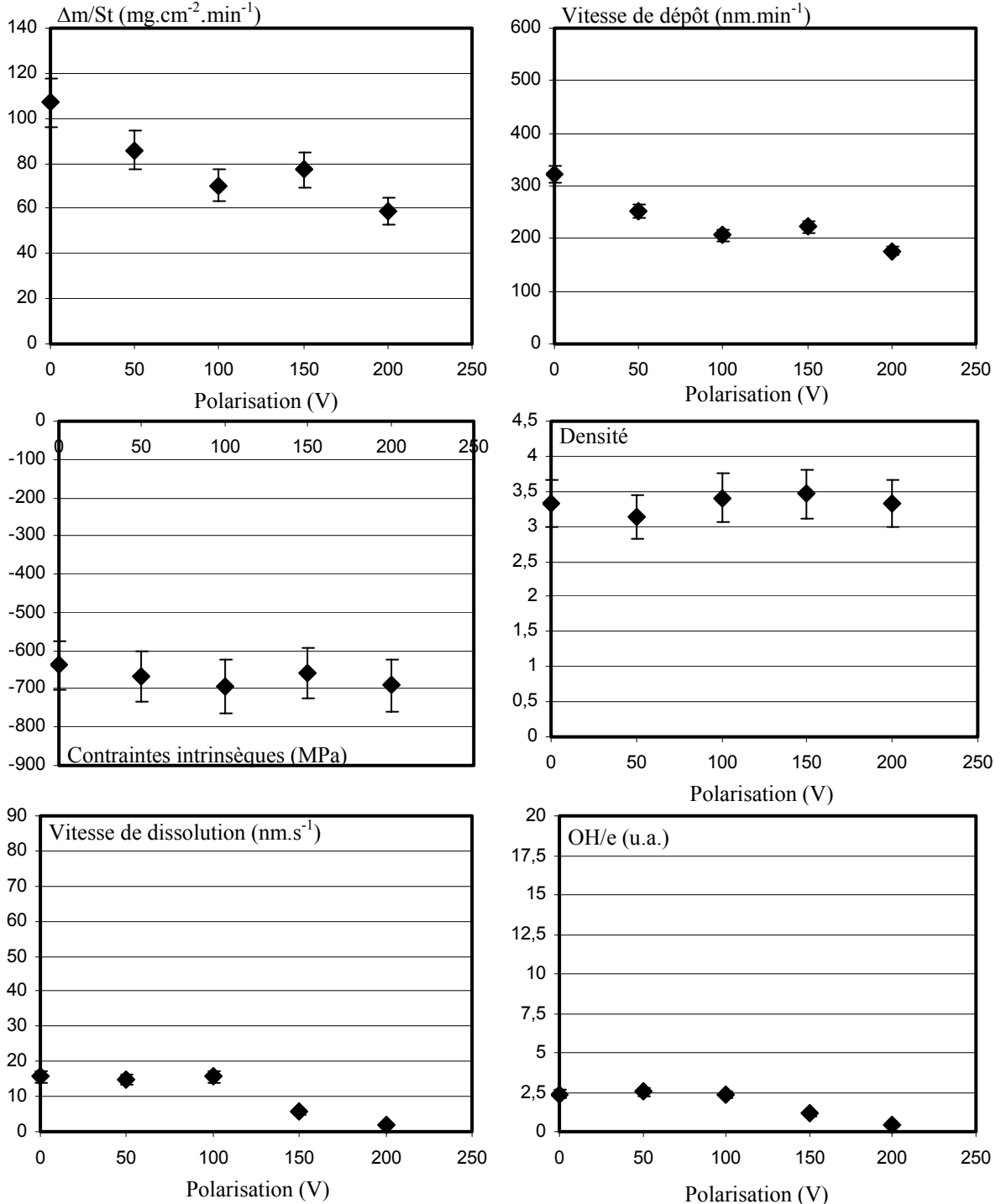


Figure 2.29 : Influence de la polarisation sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, 4cm, 550°C)

Deux domaines peuvent être observés :

- Jusqu'à 100V : la vitesse de dissolution et la quantité d'OH ne semblent pas affectées par l'augmentation de l'énergie des ions incidents (Figure 2.29b).
- Au delà de 100V : la vitesse de dissolution ainsi que la quantité d'OH dans les films chute fortement (environ 90% pour 200 V).

Ces deux domaines ont déjà été observés par C. Régnier [175] aux alentours de 100 V (avec une augmentation de la vitesse de dépôt avec la polarisation) et Y. Catherine [177] qui détermine trois domaines énergétiques pour les ions : (1) à faible énergie (<10 eV), activation de la diffusion à la surface et de la désorption des sous-produits ; (2) à énergie moyenne (<100 eV), création de sites d'adsorption et dissociation des molécules adsorbées ; (3) à forte énergie (>100 eV), pulvérisation et implantation ionique.

III.3.7. Distance Injecteur / Porte-substrat

Le porte-substrat est réglable en hauteur par rapport au plasma et à l'injecteur. Toutefois, ce dernier est fixe et ne peut suivre la course du porte-substrat. Donc, dans notre cas, l'augmentation de la distance Injecteur/Porte-substrat entraînera une augmentation de la distance Plasma/Porte-substrat ce qui peut modifier la composition de la phase gazeuse au niveau du porte-substrat.

Les dépôts réalisés à 2,5 cm de l'injecteur sont très hétérogènes en épaisseur et présentent des taches blanchâtres peu adhérentes à la verticale des trous d'injection dues à une mauvaise répartition du précurseur organométallique (vitesse linéaire trop importante et étalement imparfait sur le substrat) ; cette mauvaise qualité de dépôt se traduit par une vitesse de dissolution et une quantité d'OH très élevées (Figure 2.30). La Figure 2.30 montre aussi que, au-delà de 4 cm, l'éloignement du substrat par rapport à l'injecteur de TMA entraîne une diminution de la prise de masse (sans modification sensible de la densité du film). Ceci peut s'expliquer par des phénomènes aérodynamiques limitant l'apport en espèces réactives au niveau du porte-substrat et une incorporation plus importante d'impureté OH dans le film sans toutefois modifier la vitesse de dissolution.

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

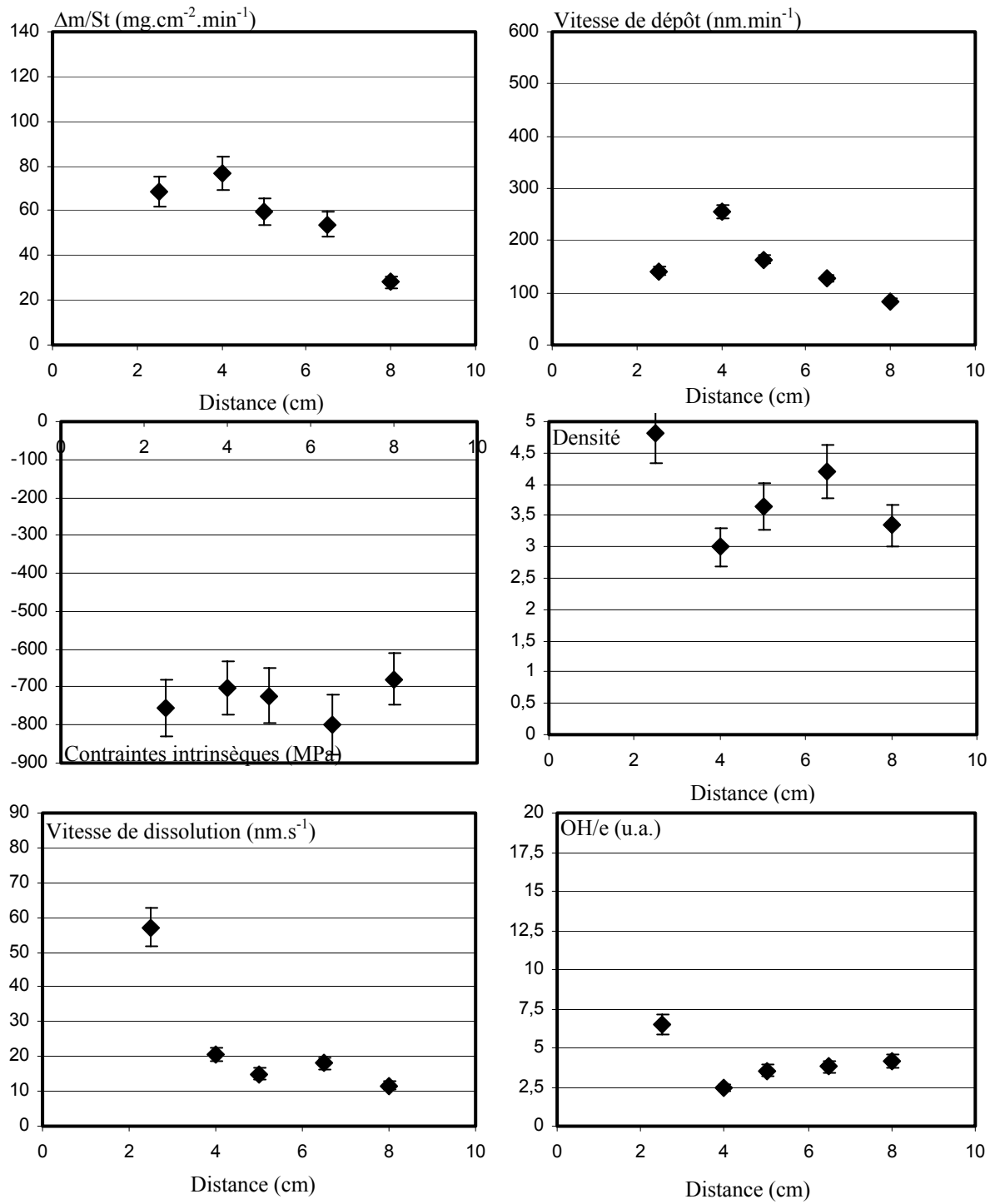


Figure 2.30 : Influence de la distance sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, O₂ 125 sccm, TMA 3 sccm, -50 V, 550°C)

III.3.8. Température du substrat

Comme nous l'avons vu précédemment (§ III.2.1), la température de surface de l'échantillon est différente de la température de consigne imposée au système et évolue en fonction du temps lors du dépôt. Des dépôts ont été réalisés entre la température ambiante (absence de chauffage) et 780°C (température maximale) correspondant à des températures de surface estimées comprises entre 140 et 630°C.

La prise de masse et la vitesse de dépôt sont totalement indépendantes de la température de surface du substrat (Figure 2.31) : la réaction n'est pas activée thermiquement. Le plasma fournit suffisamment d'énergie aux espèces (en les excitant et les ionisant) pour permettre aux réactions conduisant à la croissance du film de se dérouler. Le film a une densité élevée (3,5) même sans chauffage externe démontrant la capacité de ce type de procédé à réaliser des dépôts à basse température.

La vitesse de dissolution ainsi que le taux d'OH présent dans le film présentent une très forte décroissance lorsque la température du substrat augmente (Figure 2.31) ; cette dernière permet d'améliorer la mobilité de surface des espèces réactives (densification du film) ainsi que la désorption des sous-produits de réaction (faible vitesse de dissolution).

Les contraintes thermiques induites par la différence entre la température de dépôt et la température ambiante sont différentes pour chaque échantillon. Les contraintes globales (en grisé sur la Figure 2.31) étant relativement faibles et stables, les variations de contraintes intrinsèques sont contrôlées par les contraintes thermiques.

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

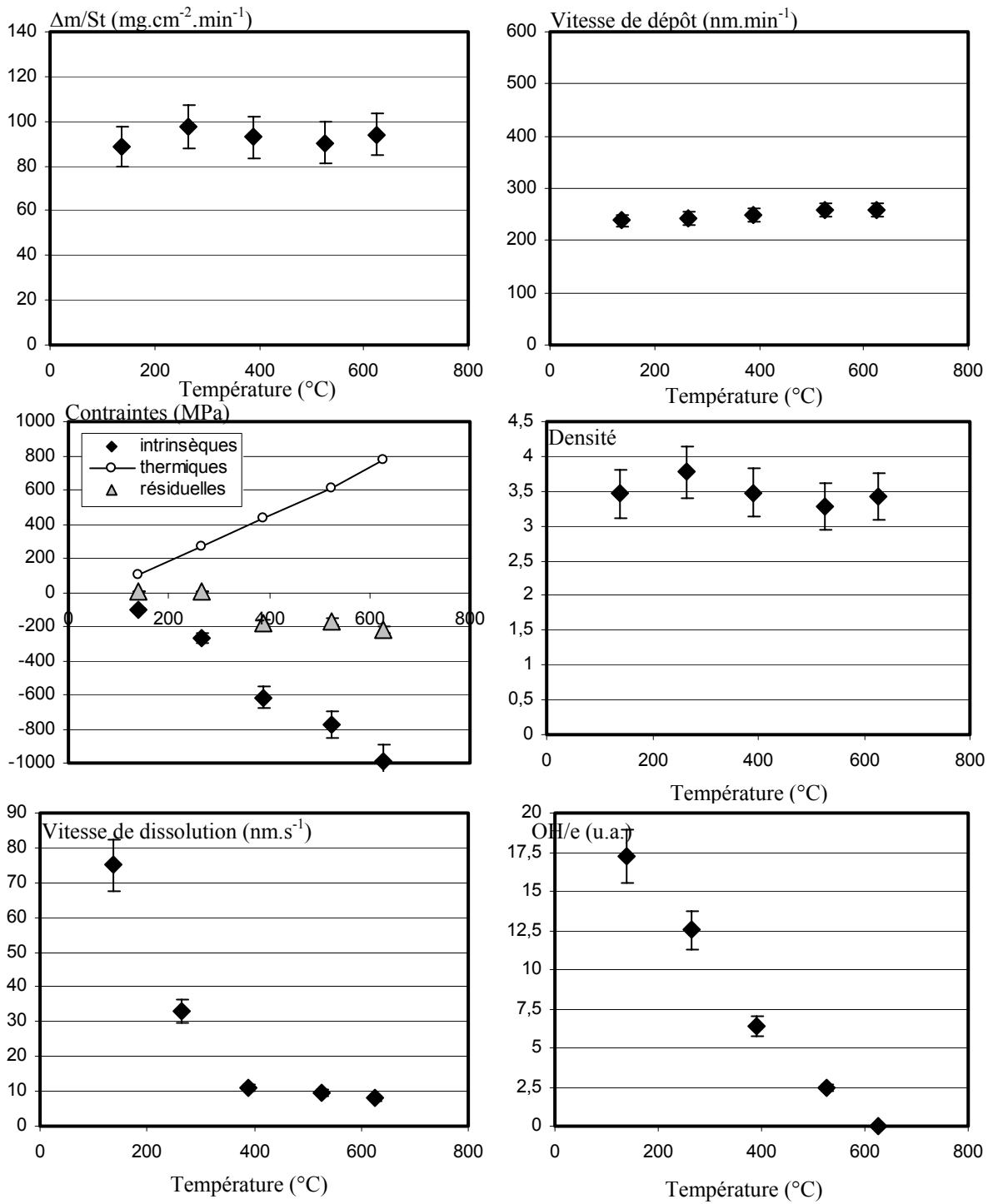


Figure 2.31 : Influence de la température sur les propriétés des dépôts (10 min, 1600 W, 2 Pa, 125 sccm, 3 sccm, -50 V, 4cm)

III.3.9. Synthèse des résultats

Le but de cette étude est de chercher les influences des paramètres expérimentaux permettant de réaliser des dépôts ayant une densité maximale ainsi qu'une vitesse de dissolution et un taux d'OH minimum. A partir de ces résultats, les influences des paramètres sont classées dans le Tableau 2-8 de la manière suivante : une augmentation de la valeur qui conduit à un effet bénéfique est notée B tandis qu'un effet néfaste est noté N. Une vitesse de dépôt élevée est aussi considérée comme bénéfique.

Contrairement aux résultats obtenus par F. Naudin [126] à plus haute pression (13 Pa), la puissance micro-onde n'a que très peu d'effet sur les propriétés des dépôts.

Une augmentation de l'énergie fournie au système (haute température, faible pression, forte polarisation) conduit dans tous les cas à une augmentation très sensible des marqueurs de qualité du dépôt (vitesse de dissolution et taux d'OH faible).

Le débit de TMA ainsi que la distance injecteur/substrat ont un effet majeur sur la vitesse de dépôt du film sur le substrat sans modifier de façon sensible les propriétés des dépôts.

Tableau 2-8 : Résumé des influences de l'augmentation des paramètres sur les propriétés (N : influence néfaste ; 0 : sans influence ; B : influence bénéfique)

	Puissance Micro-onde	Pression	Débit TMA	Polarisation	Distance	Température
Vitesse de dépôt	0	N	B	N	N	0
Densité	0	0	0	0	0	0
Vitesse de dissolution	0	N	0	B	0	B
Taux d'OH	0	N	0	B	0	B
Contraintes intrinsèques	0	0	0	0	0	B

Après cette étude paramétrique systématique de l'influence des 6 paramètres expérimentaux, des études complémentaires (analyse de la composition chimique et de la morphologie) ont été menées sur un certain nombre d'échantillons réalisés dans des conditions extrêmes de l'étude paramétrique.

III.3.10. Etudes complémentaires

III.3.10.1. Composition chimique des films

La composition chimique des films a été analysée par ERDA à ions lourds en vue de déterminer la stœchiométrie (rapport atomique O/Al) ainsi que la concentration atomique des impuretés soit quantitativement (carbone, hydrogène), soit qualitativement (argon).

Les films sont toujours surstœchiométriques en oxygène ($O/Al = 1,6-1,9$ au lieu de 1,5 pour l'alumine Al_2O_3) et la principale impureté est l'hydrogène. Le taux de carbone présent dans le film est faible (<1 % at.) et proche de la limite de détection de cette technique de caractérisation (0,2 % at.).

III.3.10.1.1 Stœchiométrie des dépôts

Compte tenu de l'incertitude de mesure (3 % at. sur les concentrations soit 6% sur la stœchiométrie), les concentrations atomiques en aluminium et en oxygène varient peu en fonction des conditions de dépôt entraînant de faibles changements de stœchiométrie (Figure 2.32).

Les influences de la puissance micro-onde et de la position du porte-substrat ne sont pas représentées car n'ont pas d'impact sur la stœchiométrie des dépôts.

La stœchiométrie est principalement influencée par :

- la température du substrat : une augmentation de température augmente la mobilité des espèces en surface du dépôt en construction,
- La polarisation du substrat quelle que soit la tension : les films réalisés sans polarisation ont un excès d'oxygène beaucoup plus important ($O/Al = 1,9$) que ceux réalisés en présence de polarisation ($O/Al = 1,72$)

La diminution en phase gazeuse du rapport O_2/TMA (débit de TMA croissant) entraîne une augmentation du rapport O/Al du film jusqu'à un maximum compris entre 4 et 6 sccm. Au delà, on observe une amélioration de la stœchiométrie du film.

Une diminution de pression améliore la stœchiométrie des films. Un minimum est observé pour des valeurs de pression inférieures à 4 Pa.

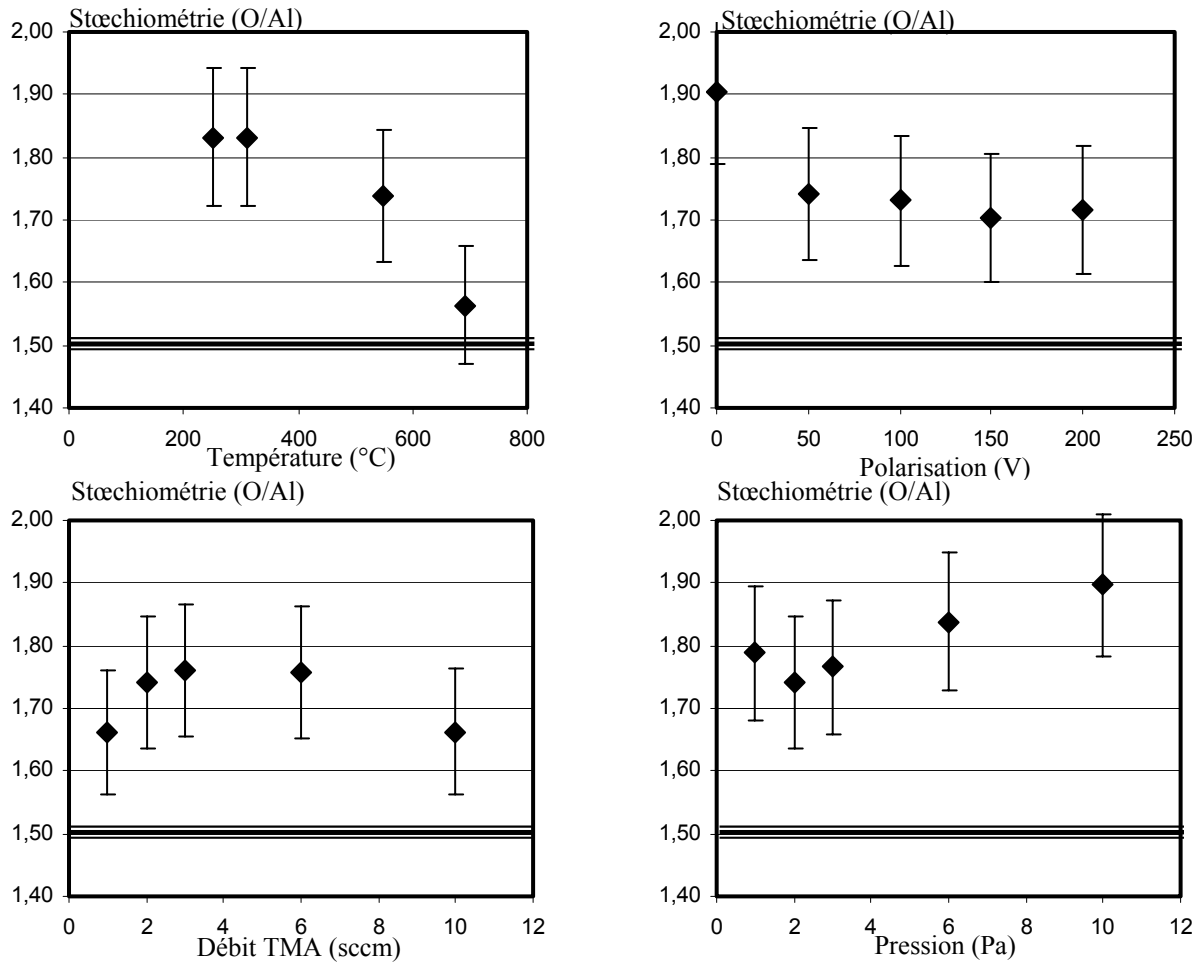


Figure 2.32 : Influence (a) de la température, (b) la polarisation, (c) du débit de TMA et (d) la pression sur la stœchiométrie des films

III.3.10.1.2 Taux d'impureté (hydrogène, carbone) dans les couches

Tout comme la stœchiométrie, la composition chimique du film se rapproche sensiblement de celle de l'alumine (Al_2O_3) lorsque le température du substrat s'élève (à 800°C , le taux de carbone devient négligeable tandis que celui d'hydrogène atteint 5 %at.) (Figure 2.33a).

Contrairement à la température, une augmentation de la polarisation entraîne une augmentation du bombardement ionique de la surface permettant de pulvériser les atomes légers (hydrogène) mais aussi d'incorporer dans le dépôt des atomes plus lourds tel que le carbone (Figure 2.33b).

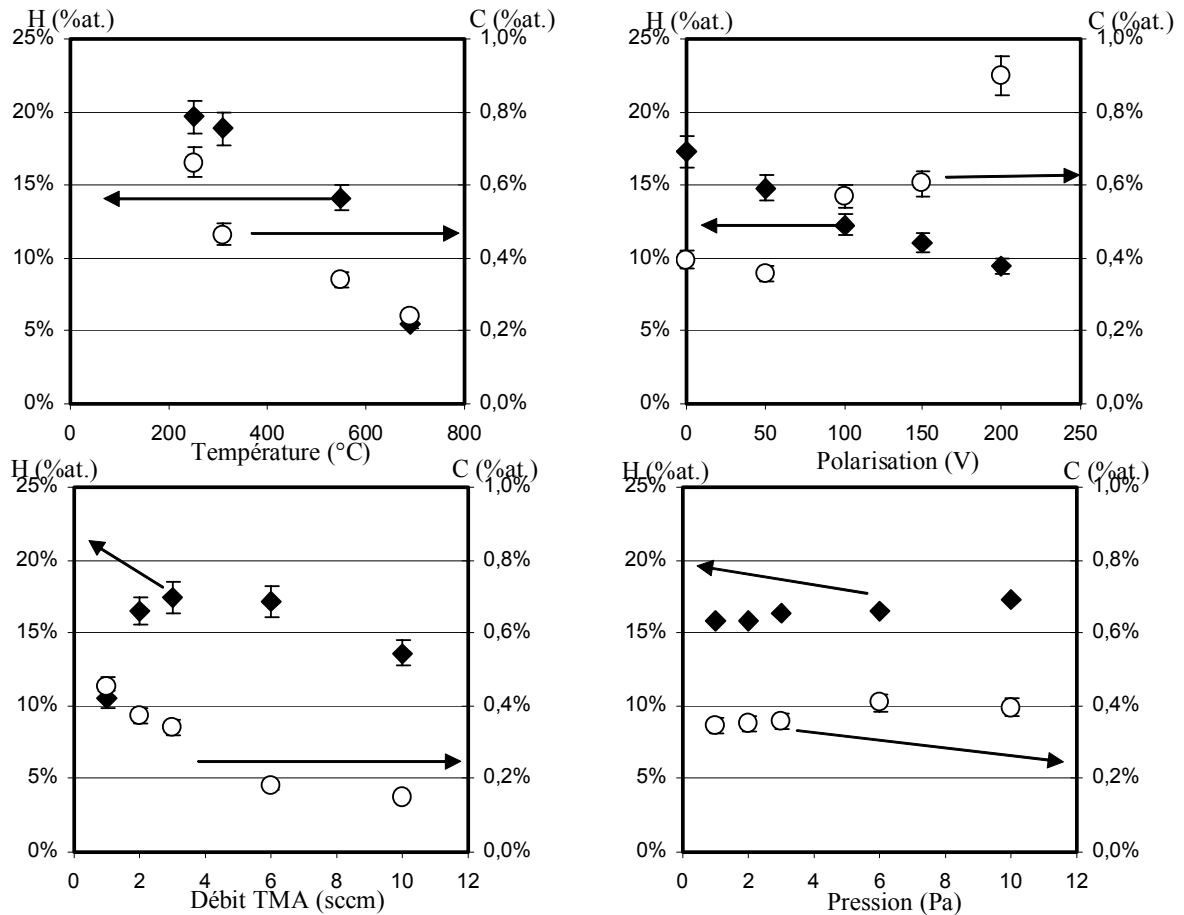


Figure 2.33 : Influence (a) de la température, (b) la polarisation, (c) du débit de TMA et (d) la pression sur le taux d'impureté (H, C) des films

La diminution en phase gazeuse du rapport O_2/TMA (débit TMA croissant jusqu'à 4 sccm) entraîne une augmentation de la quantité d'hydrogène en phase gazeuse et de celle incorporée dans le film (Figure 2.33c). Une diminution de pression n'a qu'un très faible effet bénéfique sur la composition chimique des couches (Figure 2.33d).

III.3.10.2. Morphologie des films

Les observations en coupe (fractographie) ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL-30 tandis que le faible relief de surface, non détectable par MEB a été observé par un microscope à force atomique (AFM). Quelles que soient les conditions de dépôt explorées (Tableau 2-7), des colonnes apparaissent pour les clichés en coupe (Figure 2.34) et donnent naissance à des dômes observables à la surface des

films. Les diamètres des colonnes déterminés par MEB ainsi que la rugosité (S_a) déterminée par AFM sont regroupés dans le Tableau 2-9.

Tableau 2-9 : Diamètre des colonnes et rugosité de la surface des films dans diverses conditions

	diamètre des colonnes (nm)	S_a (nm)
conditions standard	140	20
Polarisation 0 V	170	93
Polarisation 200 V	80	28
Température 20 °C	340	37
Pression 10 Pa	180	32
TMA 1,3 sccm	70	17
TMA 10 sccm	110	31
Micro-onde 1800 W	100	20
Distance 2,5 cm	132	28

La suppression de la polarisation réduit considérablement le bombardement ionique subi par le dépôt en croissance. Dans ces conditions, il y a moins de concurrence entre les phénomènes de dépôt et de pulvérisation : les colonnes croissent puis coalescent pour former de larges colonnes ($\varnothing \approx 170$ nm) qui apparaissent, en surface comme composées elles-mêmes de colonnes plus petites ($\varnothing \approx 20$ nm) induisant une rugosité très importante..

Quelle que soit la polarisation, la morphologie de surface des dépôts est quasiment identique à celle de l'échantillon réalisé à 50V avec cependant une légère diminution de la rugosité

Les dépôts réalisés à basse température présentent une taille de colonne très importante induisant une rugosité plus importante avec cependant une structure de surface beaucoup moins marquée (les colonnes sont mal définies).

A haute pression, l'augmentation de la taille des colonnes s'accompagne d'une augmentation de la rugosité. Cet élargissement des colonnes peut provenir soit de la mauvaise désorption des sous-produits de réaction qui occupent les sites de germination du dépôt réduisant le nombre de colonnes observées, soit d'une modification des phénomènes de croissance du film.

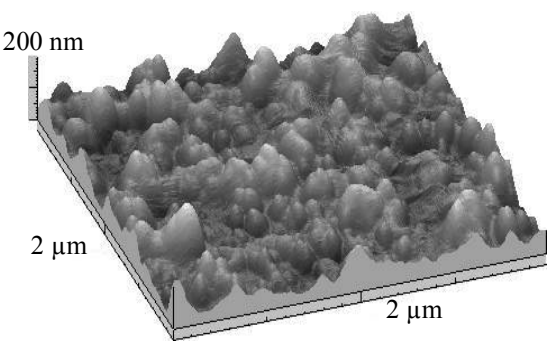
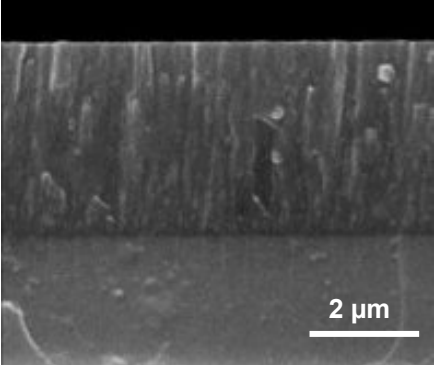
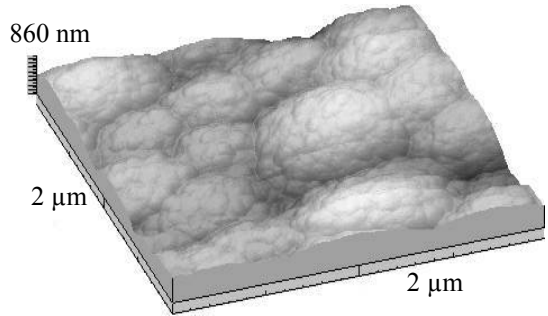
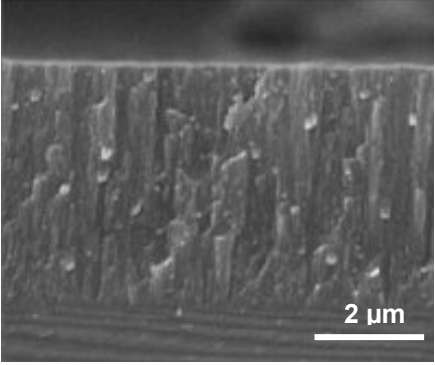
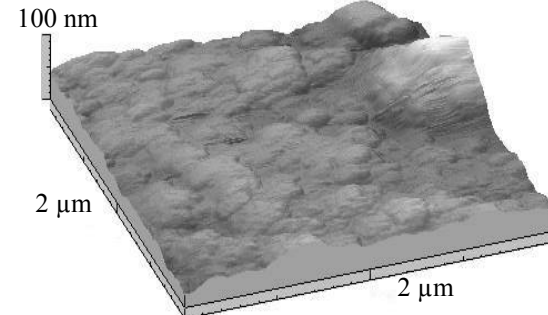
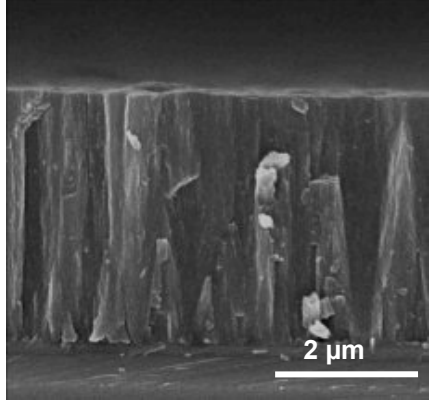
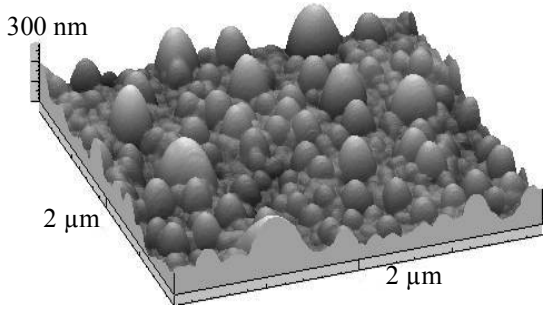
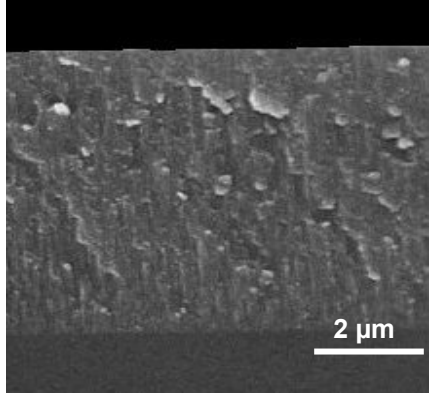
	Surfaces par AFM	Coupes par MEB
Conditions standard		
Polarisation 0 V		
T _{consigne} 20°C		
Pression 10 Pa		

Figure 2.34 : Morphologie des couches réalisées en surface par AFM et en coupe par MEB dans différentes conditions

Une diminution du débit de précurseur organométallique ne modifie pas la morphologie de surface mais induit une rugosité ainsi qu'une taille de colonne plus fine grâce à la réduction de la vitesse de dépôt.

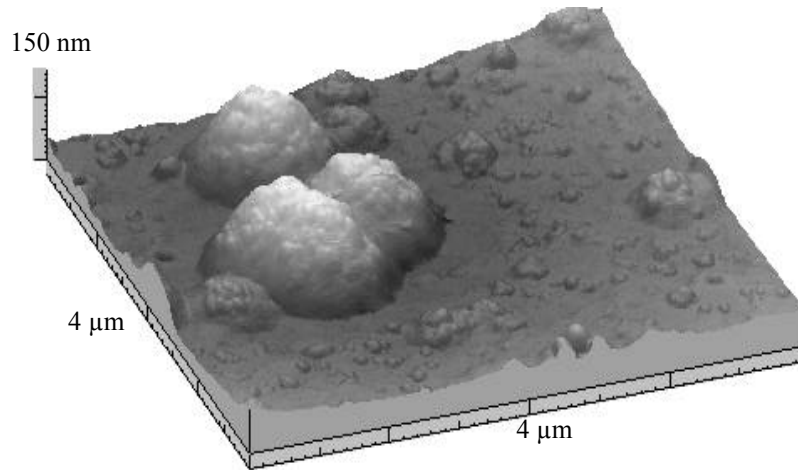


Figure 2.35: Morphologie de surface des couches réalisées à 1800 W ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$)

A haute puissance micro-onde (1800W), la taille des colonnes ainsi que la rugosité de la surface reste sensiblement équivalentes aux valeurs obtenues à 1600W. Des agglomérats de colonnes (Figure 2.35a) formant des dômes très élevés par rapport à la surface (hauteur 150 nm, diamètre 1500 nm) (Figure 2.35b) ont cependant été détectés dans ces conditions.

III.3.10.3. Cristallinité de la couche

III.3.10.3.1 Etude par diffraction des rayons X

Pour un film réalisé dans les conditions dites standard, les diagrammes de diffraction (DRX) obtenus par méthode Bragg-Brentano (θ - 2θ) (en collaboration avec M. R. Guinebrière (SPCTS)) ne présentent aucun pic caractéristique du dépôt. Cependant, cette technique n'est pas adaptée aux couches minces car le volume diffractant varie avec l'angle d'incidence. Nous avons utilisé un montage à angle d'incidence constant et faible (4°) permettant de ne faire diffracter que le film lui-même.

Ce même film ne présente alors qu'une large bande de diffusion caractéristique des matériaux amorphes. Dans l'hypothèse où des cristallites seraient présentes mais avec des tailles très faibles ne permettant pas une diffraction sensible, des recuits au-delà de la température de synthèse ont été réalisés de façon à obtenir un grossissement des grains.

Compte tenu de la forte différence de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et l'alumine ($\Delta\alpha = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), une fissuration des dépôts apparaît lorsque le dépôt est recuit.

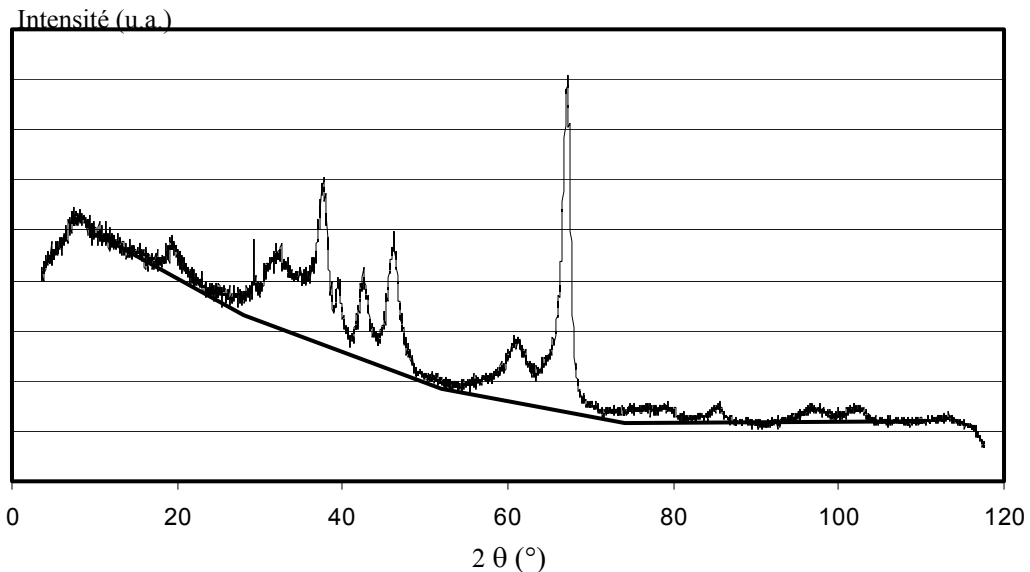


Figure 2.36: (a) Diagramme de diffraction d'une couche recuite à 800°C par GIRXD

Malgré ceci, après recuit à 800°C (vitesse de montée 6,5 °C.min⁻¹, temps de palier 12h), des pics assez larges caractéristiques de la phase alumine gamma (JCPDS 29-63) sont indexées malgré la bande de diffusion importante aux faibles angles induite par une mauvaise protection du capteur de la diffusion des rayons X dans le matériau.

III.3.10.3.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des observations complémentaires ont été réalisées par microscopie électronique en transmission sur des films non recuits.

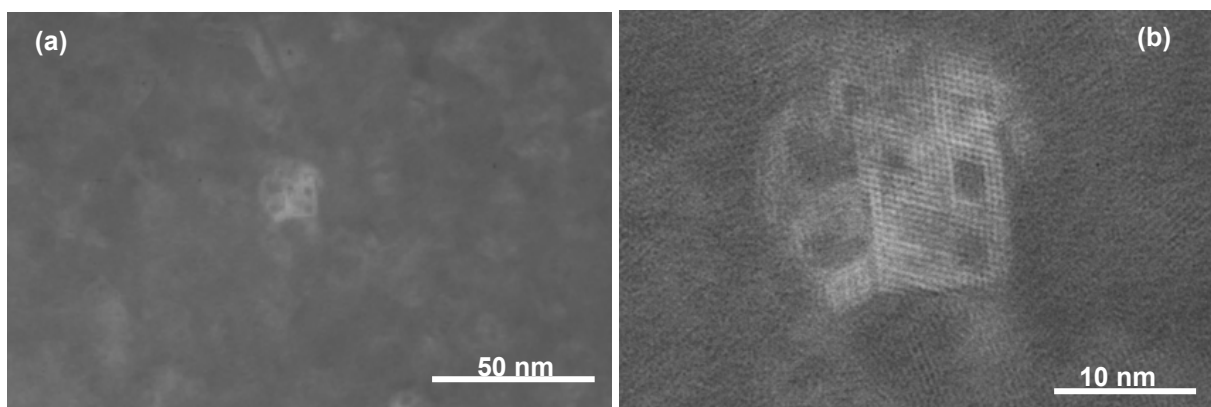


Figure 2.37: Observation par MET d'une couche réalisée dans les conditions standard : (a) Vue générale de la couche et (b) structure cristallisée dans une phase amorphe

Dans les conditions standard (Tableau 2-7), le dépôt ne présente pas d'organisation microstructurale à longue distance (Figure 2.37a) ; seuls des îlots plus clairs sont présents dans une matrice amorphe. Ces îlots sont des zones mieux organisées que le reste du dépôt. En augmentant le grossissement, des structures formant des canaux amorphes au centre de réseaux organisés, caractéristiques de l'alumine gamma, apparaissent (Figure 2.37b).

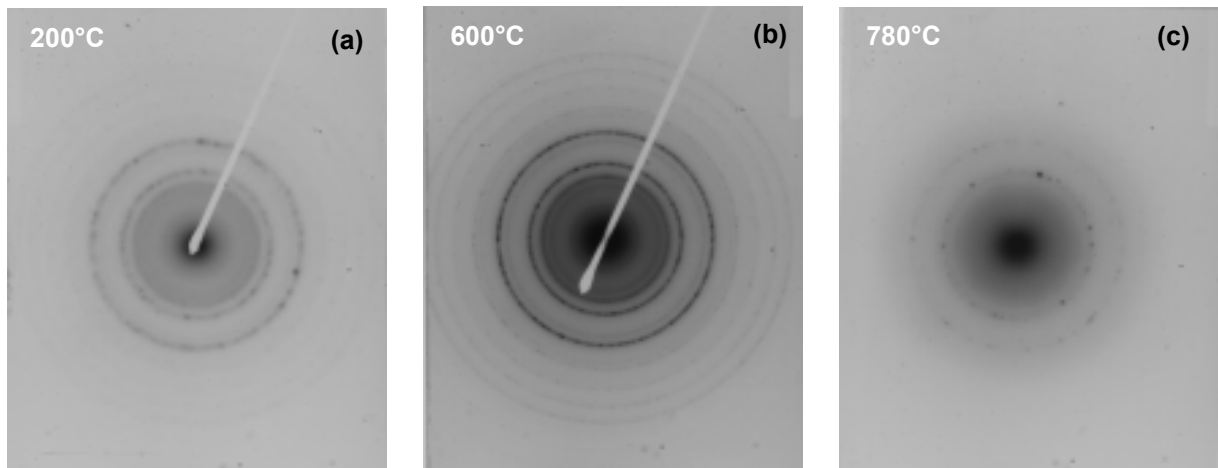


Figure 2.38: Diagramme de diffraction de films réalisés à différentes températures (200°C, 600°C, 780°C)

Le diagramme de diffraction (Figure 2.38b) correspondant aux observations de la Figure 2.37 présente un grand nombre d'anneaux de diffraction induits par une taille de cristallite très petite (< 10 nm) et une absence d'orientation privilégiée à l'intérieur de celles-ci. Cependant, la présence de taches de diffraction à l'intérieur des anneaux indique la présence de cristallites de tailles plus importantes.

Tableau 2-10 : Indexation des clichés de diffraction

200 °C	Distance interréticulaire (Å)			Indexation		
	550 °C	780 °C	Alumine gamma	h	k	l
-	0,82	0,84	-			
0,89	0,89	0,91	-			
1,00	1,00	1,03	-			
1,16	1,15	1,16	-			
-	1,22	-	-			
1,41	1,41	1,44	1,40	4	4	0
1,55	1,55	1,55	1,53	5	1	1
2,00	1,99	2,06	1,98	4	0	0
2,41	2,44	2,41	2,39	3	1	1
-	2,82	2,83	2,80	2	2	0

L'indexation des anneaux a été réalisée par comparaison des distances interréticulaires obtenues avec celles des différentes phases de l'alumine (Tableau 2-10). Les distances interréticulaires correspondent à l'alumine gamma (fiche JCPDS n° 29-63) en accord avec les résultats obtenus après recuit par GIRXD (§ III.3.10.3.1). L'absence de certains anneaux provient de la faible intensité de ceux-ci.

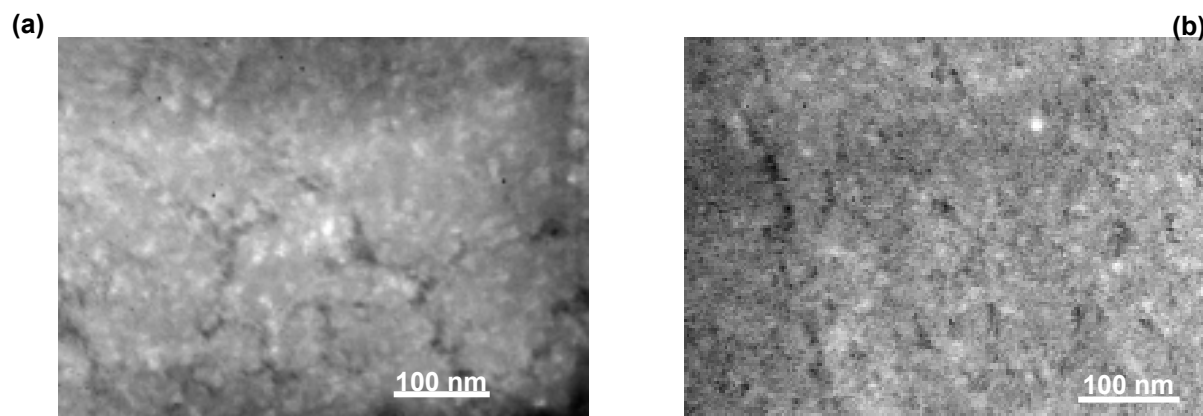


Figure 2.39: Morphologie du film réalisé à 780°C : (a) parallèlement (vue de dessus) et (b) perpendiculairement (vue en coupe) au substrat

La morphologie de la couche évolue peu lorsque la température de dépôt augmente de 200 à 550°C. Alors que la cristallinité reste la même, l'échantillon réalisé à 780°C présente une structure complètement différente : les îlots cristallisés ne sont plus visibles et des lignes plus foncées semblent indiquer la présence d'une séparation entre deux grains qui malgré tout ne sont pas bien cristallisés (Figure 2.39). De plus, ces lignes paraissent avoir une orientation privilégiée : la structuration en colonne des couches se retrouve car les joints de grains semblent parallèles en observation en coupe (Figure 2.39b) et sécants lorsque l'observation est réalisée par le dessus (Figure 2.39a).

III.3.11. Conclusion

Le réacteur installé au laboratoire permet la réalisation de dépôts d'alumine par PECVD micro-onde avec des vitesses de dépôt importantes (en moyenne 250 nm.min⁻¹ mais pouvant atteindre 500 nm.min⁻¹ à fort débit de TMA) ; même à température ambiante les films sont denses mais contiennent quand même un taux d'impureté (H sous forme d'OH) important.

Les modifications apportées au réacteur (système de pompage et de chauffage) conduisent à l'obtention des films de meilleure qualité (peu d'OH, faible vitesse d'attaque) tout en augmentant la vitesse de dépôt (basse pression).

Les films d'alumine sont nanocristallisés sous la phase gamma et colonnaires quelle que soit la température. Ils sont légèrement surstœchiométriques en oxygène ($O/Al \approx 1,8-1,6$ au lieu de 1,5 pour Al_2O_3) et ne contiennent que peu d'impuretés (moins de 1% atomique de carbone et le taux d'hydrogène peut atteindre, au minimum, 4% atomique).

Il existe une interphase amorphe entre le dépôt d'alumine et le substrat de silicium : le plasma de nettoyage d'argon entraîne une pulvérisation de la surface du silicium créant une nanorugosité à sa surface. La présence d'un plasma d'oxygène avant l'introduction du précurseur organométallique entraîne l'oxydation des premières couches atomiques du silicium (5-10 nm) et la formation d'une sous-couche d'oxyde sur laquelle le dépôt va croître.

Cependant, il nous est difficile d'identifier les réactions pouvant conduire au dépôt qui se déroulent à la surface. Des analyses de la phase gazeuse réactive soit au niveau de la zone de création des espèces actives oxygénées soit au niveau de la zone de mélange (et de réaction en phase gazeuse s'il y a lieu) localisée entre l'injecteur de TMA et le substrat ont été menées et sont détaillées dans la suite de ce chapitre.

IV. ETUDE DE LA PHASE PLASMA

IV.1. LA SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE

Il existe un grand nombre de techniques d'analyse du plasma :

- des techniques de spectroscopie optique passive telles que l'OES (Optical Emission Spectrometry) [178] ou active telle que la LIF (Laser Induced Fluorescence) [179]
- la spectrométrie de masse (MS) [105, 178]
- des techniques de sonde électrostatique (sonde de LANGMUIR) [178, 180].

Les deux premières techniques permettent de déterminer les concentrations en espèces lourdes chargées ou non (ions, métastables, neutres) tandis que la troisième sert à déterminer la densité et l'énergie des électrons.

Dans notre cas, seule l'OES a été employée pour caractériser le plasma.

IV.1.1. Principe de la spectrométrie d'émission optique

La spectrométrie d'émission optique est basée sur la détection de photons émis lors de désexcitation d'espèces excitées dans le plasma. Comme les niveaux d'énergie sont quantifiés, les photons émis par désexcitation (d'un niveau d'énergie E_{sup} à un niveau E_{inf}) ont une énergie et donc une fréquence (ν) connue [181, 182] :

$$E_{sup} - E_{inf} = h\nu \quad \{2-17\}$$

Les transitions permises entre deux niveaux sont gouvernées par les règles de sélection suivantes [183] :

- $\Delta l = \pm 1$ (moment angulaire orbital), $\Delta J = 0, \pm 1$ (moment cinétique total $J=L+S$)
- $\Delta S = 0$ (spin total des électrons) $\Delta L = 0, \pm 1$ (moment angulaire orbital total)

L'intensité d'une raie (Figure 2.40) issue d'une transition entre un niveau i et un niveau j (avec $E_i > E_j$) peut s'écrire sous la forme

$$I_{ij} = C_{app(i,j)} \cdot n_i \cdot A_{ij} \cdot h\nu_{ij} \quad \{2-18\}$$

- Avec $C_{app(i,j)}$: constante d'appareillage (fibre optique, monochromateur, CCD...)
- n_i : concentration de population dans l'état d'énergie (i)
- A_{ij} : probabilité de transition radiative spontanée du niveau (i) au niveau (j)
- ν_{ij} : fréquence de la raie

Les constantes d'appareillage ($C_{app(i)}$) doivent être déterminées expérimentalement.

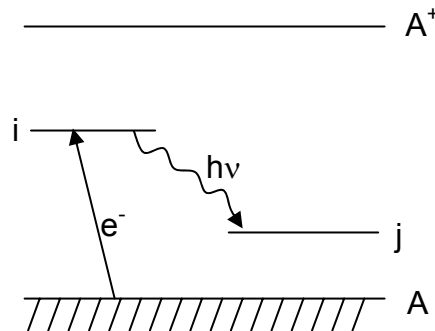


Figure 2.40 : Diagramme d'énergie de l'atome A

Dans le cas d'un plasma à basse pression et faiblement ionisé (modèle coronal), seule l'excitation par collision électronique de l'état fondamental de l'atome A conduit au peuplement du niveau d'énergie (i) (le peuplement par dissociation de la molécule peut être négligé). Ce niveau d'énergie se dépeuple vers un niveau de plus faible énergie (j) par

émission d'un photon visible ou ultraviolet (Figure 2.40). La variation de peuplement du

niveau (i) peut donc s'écrire sous la forme :

$$\frac{dn_i}{dt} = k_{0i}^e \cdot [A] \cdot n_e - \sum_{j < i} A_{ij} \cdot n_i \quad \{2-19\}$$

Avec $[A]$ = concentration de population dans l'état fondamental de l'atome A

n_e = densité électronique

k_{0i}^e = taux d'excitation par collision électronique de l'état fondamental au niveau (i)

Le taux d'excitation par collision électronique de l'état fondamental au niveau (i) est fonction de la répartition énergétique des électrons et peut s'exprimer sous la forme {2-20} :

$$k_{0i}^e = \int_0^\infty \sigma_{Ae}(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad \{2-20\}$$

avec ε : énergie des électrons,

m_e : masse de l'électron

$\sigma_{Ae}(\varepsilon)$: section efficace de collision électron-atome

$f(\varepsilon)$: fonction de distribution de l'énergie des électrons (normalisée à 1) : EEDF

En état stationnaire, on observe un équilibre entre les créations et disparitions d'espèces du niveau (i) :

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \quad \text{d'où} \quad k_{0i}^e \cdot [A] \cdot n_e - \sum_{j < i} A_{ij} \cdot n_i = 0 \quad \text{puis} \quad n_i = \frac{k_{0i}^e \cdot [A] \cdot n_e}{\sum_{j < i} A_{ij}} \quad \{2-21\}$$

Pour une espèce gazeuse A, l'intensité de la raie I_{ij} s'écrit donc :

$$I_{ij} = C_{\text{app}(I_{ij})} \cdot \frac{A_{ij}}{\sum_{j < i} A_{ij}} \cdot k_{0i}^e \cdot h\nu_{ij} \cdot n_e \cdot [A] \quad \{2-22\}$$

L'intensité d'une raie n'est pas uniquement proportionnelle à la densité d'espèce $[A]$.

IV.1.2. Principe de l'actinométrie

On introduit sous forme de traces un autre gaz (B) non réactif (gaz rare) dans le mélange ayant des transitions issues de niveaux énergétiquement voisins de ceux de l'atome à caractériser (Figure 2.41).

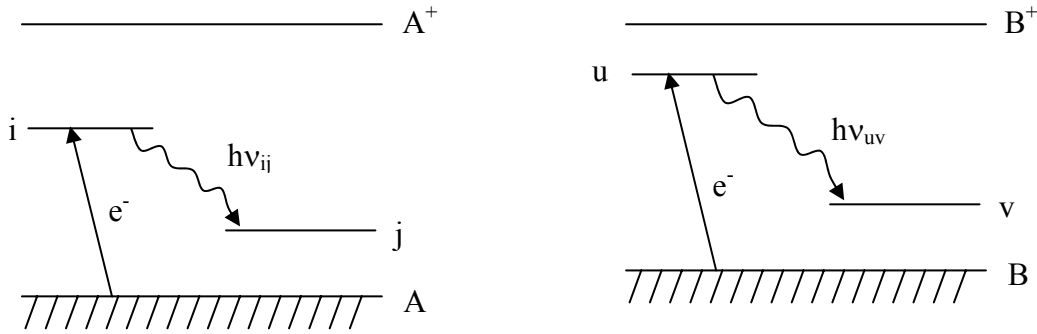


Figure 2.41 : Diagramme d'énergie des atomes A et B

L'intensité de la transition (uv) du gaz rare a pour expression {2-23} :

$$I_{uv} = C_{app(I_{uv})} \cdot \frac{A_{uv}}{\sum_{v<u} A_{uv}} \cdot k_{0u}^e \cdot hv_{uv} \cdot n_e \cdot [B] \quad \{2-23\}$$

En faisant le rapport des intensités d'une raie de l'atome étudié et d'une du gaz rare, judicieusement choisie (énergies des niveaux supérieurs sont proches) et en considérant que les constantes d'appareillage sont identiques, on obtient :

$$\frac{I_{ij}}{I_{uv}} = \frac{C_{app(I_{ij})} \cdot \frac{A_{ij}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot k_{0i}^e \cdot hv_{ij} \cdot n_e \cdot [A]}{C_{app(I_{uv})} \cdot \frac{A_{uv}}{\sum_{v<u} A_{uv}} \cdot k_{0u}^e \cdot hv_{uv} \cdot n_e \cdot [B]} = \frac{C_{app(I_{ij})}}{C_{app(I_{uv})}} \cdot \frac{k_{0i}^e}{k_{0u}^e} \cdot \frac{hv_{ij}}{hv_{uv}} \cdot \frac{A_{ij}}{A_{uv}} \cdot \frac{\sum_{v<u} A_{uv}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \cdot \frac{[A]}{[B]} \quad \{2-24\}$$

Les probabilités de transition radiative (coefficient A) ainsi que l'énergie des photons (hv) sont des constantes fournies dans des tables.

On obtient donc : $\frac{[A]}{[B]} = \gamma \cdot \frac{k_{0u}^e}{k_{0i}^e} \cdot \frac{I_{ij}}{I_{uv}} \quad \{2-25\}$ avec $\frac{1}{\gamma} = \frac{C_{app(I_{ij})}}{C_{app(I_{uv})}} \cdot \frac{hv_{ij}}{hv_{uv}} \cdot \frac{A_{ij}}{A_{uv}} \cdot \frac{\sum_{v<u} A_{uv}}{\sum_{j<i} A_{ij}} \quad \{2-26\}$

En ce qui concerne les taux d'excitation par collision électronique, on a :

$$\frac{k_{0i}^e}{k_{0u}^e} = \frac{\int_0^\infty \sigma_{Ae}(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} d\varepsilon}{\int_0^\infty \sigma_{Be}(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} d\varepsilon} \quad \{2-27\}$$

La distribution de l'énergie des électrons $f(\varepsilon)$ est la même pour les deux raies et seules peuvent différer les sections efficaces de collision électron-atome. Si celle-ci sont homothétiques, le rapport entre des concentrations en espèce est en bonne approximation

proportionnelle au rapport de l'intensité des raies :

$$\frac{[A]}{[B]} \propto \frac{I_{ij}}{I_{uv}} \quad \{2-28\}$$

[B] étant connue (ou supposée constante dans le réacteur), le calcul du rapport d'intensité permet de déterminer [A].

Cette technique d'analyse a tout d'abord été développée par Coburn et Chen [184] pour le dosage du fluor dans les plasmas $CF_4 + O_2$. Par la suite, cette technique a été étendue à d'autres espèces comme l'oxygène [185] et l'hydrogène [186].

IV.1.3. Cas des spectres moléculaires

Les molécules diatomiques ont non seulement la possibilité d'être excitées dans les niveaux électroniques mais aussi dans leur niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels. La masse de la molécule se trouvant concentrée dans les noyaux, le mouvement relatif de ces noyaux va entraîner la possibilité pour la molécule d'acquérir de l'énergie interne par vibration ou rotation des noyaux autour du centre de gravité de la molécule. Compte tenu de la faible énergie d'excitation de ces niveaux vibrationnels (quelques millièmes d'eV) et rotationnels (quelques dixièmes d'eV) quantifiés, on observe alors une suite de transition très proche qui se traduisent par une série de raies regroupées sous forme de bande, caractéristique de la molécule [187]. Du fait de la forte densité d'énergie du plasma, seules les molécules à deux atomes peuvent être détectée par spectrométrie d'émission optique.

IV.1.4. Acquisition en OES

La chaîne d'acquisition du signal OES est décrite sur la Figure 2.42

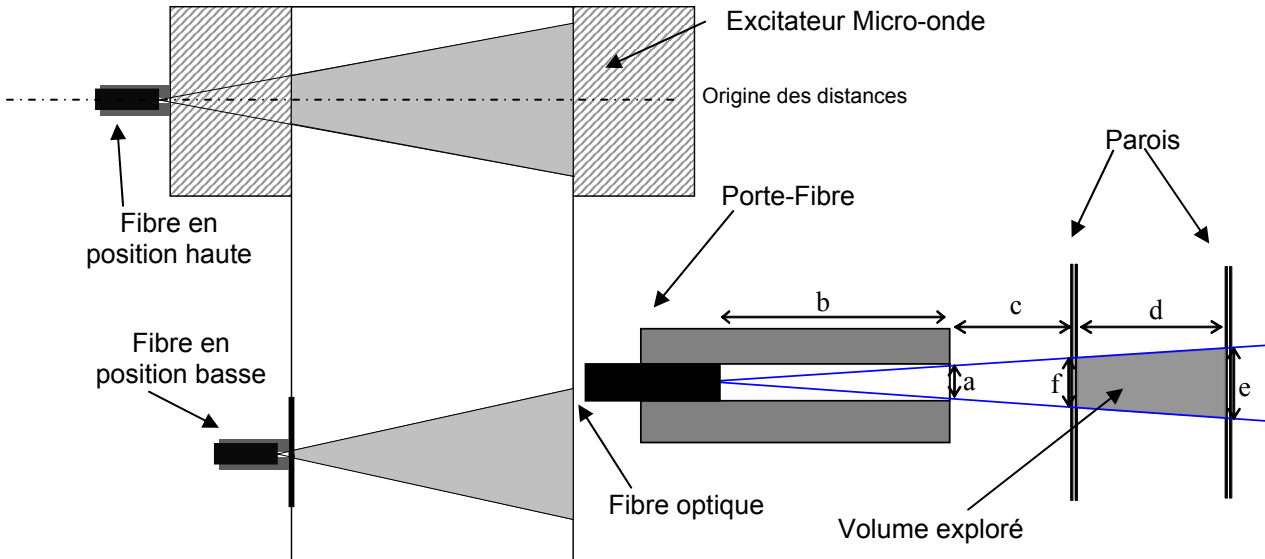


Figure 2.42 : Schéma de principe de l'acquisition en spectrométrie d'émission optique : positionnement et géométrie de la fibre optique

La chaîne d'acquisition provenant du plasma consiste en :

- une fibre optique UV/visible (190-900 nm) d'ouverture 0,4 μm positionnée soit dans la décharge à l'aide d'orifices réalisés dans l'excitateur micro-onde, soit sur un porte-fibre au niveau de la fenêtre en quartz pour les acquisitions dans la zone de dépôt,
- un monochromateur Jobin-Yvon THR-1000 (Distance focale : 1 m) équipée d'un réseau holographique de 1200 traits/mm, de pouvoir de résolution de $\lambda/\Delta\lambda=100\ 000$ à 500 nm,
- un détecteur CCD SpectraView 2D refroidi à l'azote liquide (-140°C) constitué d'une matrice 1024×256 photodiodes,
- le logiciel LabSpec permet l'acquisition et le traitement des spectres.

L'intensité recueillie par la fibre est fonction du volume de plasma observé. Ce volume est égal à l'intersection du cône d'acceptance de la fibre optique et du cylindre correspondant au corps du réacteur : compte tenu du grand rayon de courbure du cylindre (125 mm), ce dernier peut être assimilé à un parallélépipède rectangle (ayant donc des faces parallèles) : le volume observé est donc identifié comme un tronc de cône ayant pour volume :

$V = \frac{\pi}{12} \cdot h \cdot (D^2 + D \cdot d + d^2)$ où D et d représentent respectivement diamètre de la grande et de la

petite face et h la hauteur. D'après les notations de la Figure 2.42 : $V = \frac{\pi}{12} \cdot d \cdot (e^2 + f \cdot e + f^2)$ {2-29}.

Les diamètres avant et arrière (e et f) sont calculés à partir de la forme du porte-fibre et de la position de la fibre par rapport à la distance de celle-ci avec la zone étudiée suivant les

formules suivantes : $e = (b+c+d) \cdot \frac{a}{b}$ {2-30} et $f = (b+c) \cdot \frac{a}{b}$ {2-31}

Tableau 2-11: Géométrie du système fibre optique/porte-fibre/enceinte

	diam. porte -fibre (mm)	« longueur » Porte-Fibre (mm)	Porte fibre- Fenêtre (mm)	diamètre enceinte (mm)	diamètre entrée (cm)	diamètre sortie (cm)	volume (cm ³)
	a	b	c	d	f	e	
Quartz	1,5	14	140	255	1,5	4,4	195
Fenêtre	1,5	8	2,5	255	0,2	5,0	172

D'après la géométrie du système (Tableau 2-11), les volumes de la zone observée dans la partie haute du réacteur et dans la partie basse étant très proches (environ 10% d'écart sur le volume), il est donc possible de négliger les effets de volume observés.

Par la suite, l'origine des distances pour l'étude longitudinale est choisie au centre du quartz (Figure 2.42). Les études azimutales (fibre en position haute) sont effectuées (Figure 2.42) pour une position équivalente (0 cm) tandis que l'origine radiale (0°) est fixée pour une position de fibre face à l'injection des micro-ondes.

IV.2. STABILITE DU SYSTEME : PLASMA D'ARGON

Afin de réaliser les plasmas de nettoyage et de dépôt, on tend à réduire la puissance réfléchie du système par la modification de l'enfoncement des stubs positionnés dans le guide d'onde. La variation de la puissance réfléchie n'est pas linéaire avec la position du stub mais présente des variations brutales. Pour caractériser celle-ci, il est difficile de positionner le stub à un emplacement défini de manière reproductible. Après avoir minimisé la puissance réfléchie pour une puissance donnée (1800W), les variations de l'intensité d'une raie d'argon sont observées en diminuant la puissance incidente fournies par le générateur sans déplacer le stub : l'évolution de l'intensité est représentée sur la Figure 2.43.

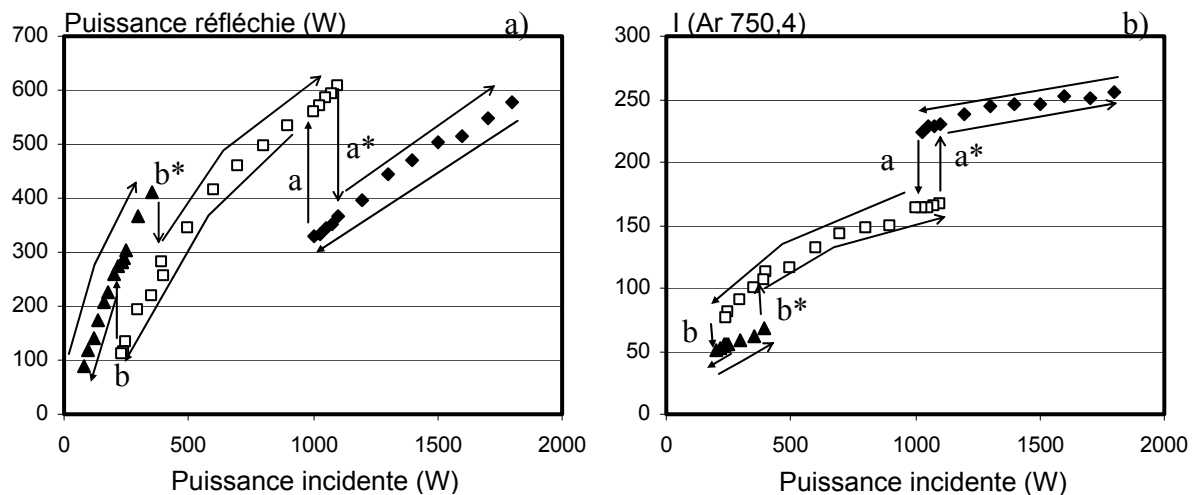


Figure 2.43 : Variation de (a) la puissance réfléchie et (b) l'intensité d'une raie d'argon en fonction de la puissance incidente sans modification de l'accord (Ar 100 sccm ; 1,5 Pa)

Dans un premier temps, la puissance réfléchie diminue légèrement jusqu'à environ 1000W. Une discontinuité (a) observée (aussi bien sur la puissance réfléchie que sur l'intensité de la raie) significative d'un changement d'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et la phase plasma correspond à un changement de mode d'accord. Si la puissance incidente diminue encore, une autre discontinuité (b) est observée vers 250 W mais de plus faible amplitude : le système se stabilise dans différents modes plasma suivant la puissance injectée (Annexe 1). Lorsque la puissance micro-onde croît, ces deux sauts de modes sont aussi observés mais avec un phénomène d'hystérésis (b^* 400 W ; a^* 1000 W) [190].

IV.3. ESPECES EMETTRICES DES PLASMAS

IV.3.1. Oxygène seul

Les espèces émettrices dans la gamme 300-850 nm d'un plasma d'oxygène dans les conditions expérimentales explorées peuvent être regroupées en 3 familles :

- Les espèces moléculaires ionisées : bandes du premier système négatif O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$) pour des têtes de bandes à 529,6 nm ($\Delta v=-2$), 563,2 nm ($\Delta v=-1$), 602,6 nm ($\Delta v=0$), 641,9 nm ($\Delta v=+1$), 685,6 nm ($\Delta v=+2$) (la bande atmosphérique de O_2 (758-770 nm) n'est observable ni en décharge, ni en post-décharge),

- Les espèces atomiques excitées : un grand nombre de raies caractéristiques de l'oxygène atomique sont détectés et en particulier à 700,2 nm, le triplet à 777,2 nm, 844,6 nm,
- Les espèces atomiques ionisées : la raie à 441,5 nm est de l'ion O^+ mais l'intensité est trop faible pour pouvoir être exploitée.

On observe les mêmes en décharge et dans la zone proche du porte-substrat.

IV.3.2. Plasma de dépôt

Le plasma de dépôt est plus complexe car l'introduction du précurseur organométallique de l'aluminium ($Al(CH_3)_3$) dans de l'argon complexifie grandement le plasma (Figure 2.44).

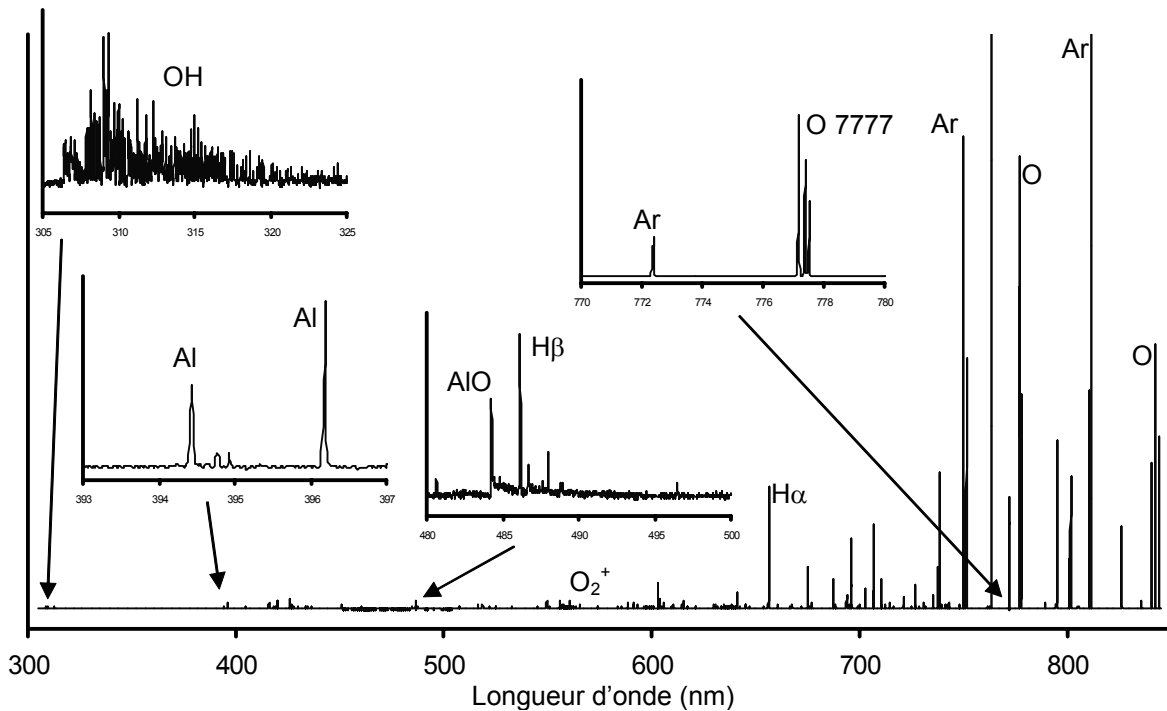


Figure 2.44 : Exemple de spectre d'émission du plasma de dépôt

Par la suite, les raies seront identifiées par leur élément suivi de leur longueur d'onde en Angstrom (par exemple, la raie à 750,4 nm sera notée Ar 7504).

Aucune espèce carbonée (C, CH, CO...) n'a été détectée par OES. Les espèces détectées dans la même gamme de longueur d'onde proviennent :

- De l'oxygène : les espèces citées précédemment (§ IV.3.1) se retrouvent également dans le plasma de dépôt (décharge et post-décharge),
- De l'argon : détecté en particulier aux longueurs d'onde suivantes : 420,0 nm, 750,4 nm et 800,6 nm,
- De la décomposition du TriMethylAluminium : présence de raies d'aluminium excité (394,4 nm et 346,1 nm) et d'hydrogène (H_α 656,3 nm, H_β 486,1 nm),
- De recombinaison entre l'oxygène et le TMA : OH (tête de bande à 310 nm), AlO (tête de bande à 484,3 nm).

L'intensité de raie ainsi que l'aire des bandes moléculaires seront par la suite prises en compte. Cependant, compte tenu de la faible intensité de la bande AlO et des nombreuses raies d'argon et d'hydrogène (H_β) qui se superposent à la bande, seule l'intensité de la tête de bande de AlO sera prise en compte.

Tableau 2-12: Niveau d'énergie des différentes transitions étudiées

	Longueur d'onde (nm)	E_i (eV)	E_j (eV)
Ar	750,3	13,5	11,8
O	777,2	10,7	9,1
O	844,6	11,0	9,5
H_β	486,1	12,7	10,2
H_α	656,7	12,1	10,2
Al	396,2	<u>3,1</u>	0,0
Al	394,4	<u>3,1</u>	0,0

Introduit en post-décharge, l'argon est malgré tout détecté dans la partie haute du réacteur en raison des phénomènes de recirculation qui existent dans le réacteur ; cependant aucune espèce contenant de l'aluminium n'est détectée en décharge. Les énergies des niveaux haut des transitions étudiées sont regroupées dans le Tableau 2-12. Hormis les transitions de l'aluminium, les énergies des niveaux sont proches : un calcul de la concentration atomique en oxygène et hydrogène est donc possible par actinométrie. En ce qui concerne l'aluminium, l'énergie d'excitation du niveau haut des deux transitions est très inférieure à celui de l'argon ($\Delta E=10$ eV) : les résultats obtenus pour cette espèce doivent pris avec précaution.

IV.4. HOMOGENEITE DU PLASMA

IV.4.1. Homogénéité azimutale en décharge

Pour un plasma d'oxygène seul, la Figure 2.45 représente, suivant la localisation azimutale de la fibre optique dans la décharge, l'intensité normalisée par le maximum observé de la raie d'oxygène atomique O 7772. Compte tenu de la symétrie du système, les acquisitions sont effectuées seulement sur la moitié du réacteur.

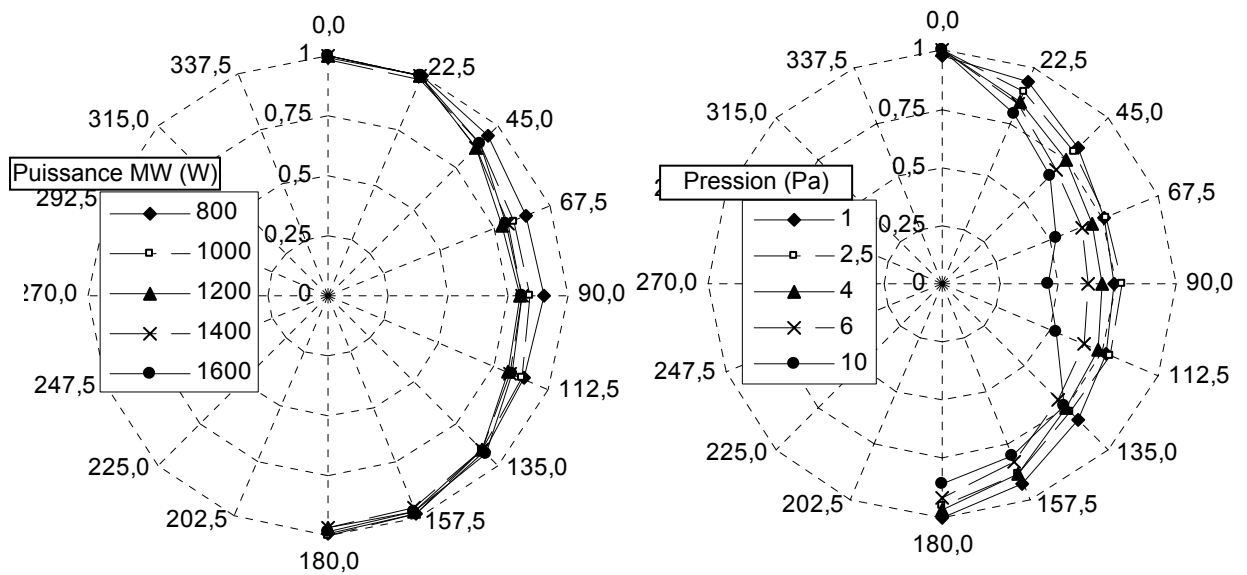


Figure 2.45 : Homogénéité azimutale du plasma : influence (a) de la puissance micro-onde à 2,5 Pa et (b) de la pression à 1600 W sur l'intensité de O 7772 ($d(O_2)=125$ sccm)

Quelle que soit la puissance micro-onde incidente à basse pression (Figure 2.45a), les intensités mesurées sont pratiquement identiques suivant les différents points de mesure autour du quartz : l'excitateur permet bien d'obtenir un plasma homogène de grande dimension dans une large gamme de puissance ($I_{\text{mini}}=80\%.I_{\text{max}}$). Cependant un nombre de positions d'observation trop faible ainsi qu'un volume d'observation de la fibre trop important (§ IV.1.4) ne permettent pas d'observer les lobes correspondants au mode d'accord entre l'onde hyperfréquence et la phase plasma (Annexe 1).

Par rapport à un plasma homogène à 2,5 Pa, une augmentation de la pression (Figure 2.45b) provoque l'apparition d'un minimum beaucoup plus marqué ($I_{\text{mini}}=50\%.I_{\text{max}}$) à 45° de

l'entrée des micro-ondes et un déplacement du « centre de symétrie » du plasma vers une position plus proche de l'entrée des micro-ondes (diminution de l'intensité à 180°) car le volume observé n'est pas un cylindre mais un cône tronqué (en position 0°, le volume observé vers l'entrée des micro-ondes est plus importants qu'en position 180°).

IV.4.2. Homogénéité longitudinale près du porte-substrat

IV.4.2.1. En oxygène seul

La fenêtre latérale installée dans la partie basse du réacteur permet d'obtenir la répartition longitudinale de l'intensité d'une raie en fonction des autres paramètres (Figure 2.46) dans le cas d'un plasma d'oxygène seul (sans introduction de gaz par l'injecteur de TMA).

La Figure 2.46 représente l'évolution de l'intensité de la raie d'oxygène à 777,2 nm dans la partie basse du réacteur en fonction de la distance au centre du quartz et de la position du porte-substrat (Figure 2.46a) ou de la pression à une position du porte-substrat fixée à 24 cm (Figure 2.46b). L'injecteur de TMA (fixe par rapport au tube de quartz) est représenté par le rectangle en grisé (à 21 cm du centre du tube de quartz). Une diminution de l'intensité relative de la raie d'oxygène atomique est observée lorsqu'on s'éloigne du tube de quartz et donc de la zone la plus énergétique quelles que soient la pression ou la position du porte-substrat.

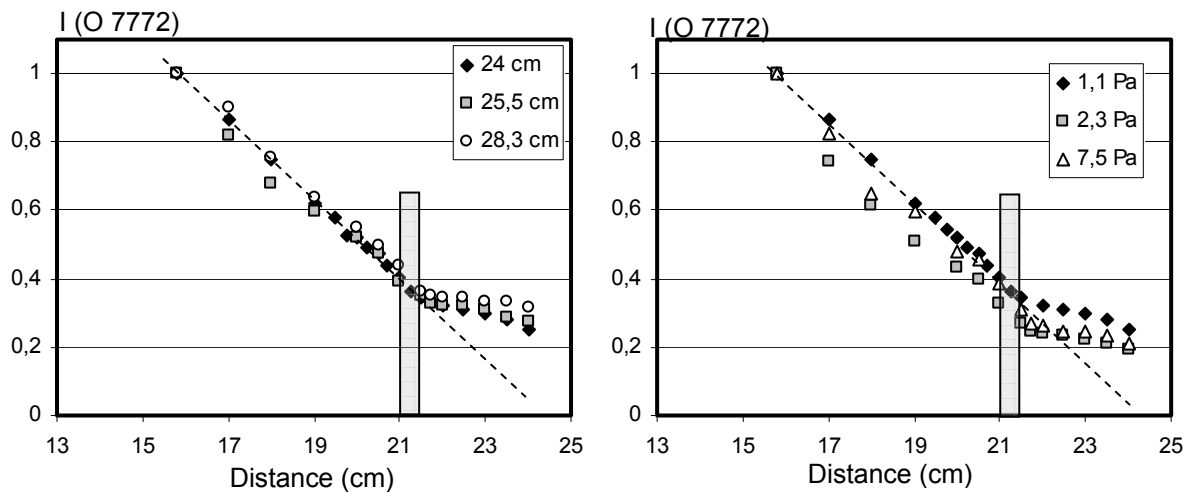


Figure 2.46 : Homogénéité longitudinale du plasma : influence (a) de la position du porte-substrat à 2,3 Pa et (b) de la pression à 24 cm sur l'intensité de la raie O 7772 (d(O₂)=125 sccm, MW 1600 W, RF 0V)

Cependant, le fait d'observer une intensité montre qu'il existe encore en ces positions des désexcitations radiatives provoquées par les collisions de ces espèces avec des électrons suffisamment énergétiques pour les exciter : malgré un éloignement de plus de 20 cm du centre de la décharge, le système n'est pas encore caractéristique d'une réelle configuration post-décharge dans laquelle il n'y aurait plus d'électrons mais seulement des espèces à longue durée de vie.

Au delà de 21,5 cm, un changement de pente dans la variation d'intensité est observé. Son origine ne peut être attribuée ni à un phénomène d'occultation physique (dû à l'occupation du cône d'acceptance de la fibre optique par l'injecteur de TMA ou le porte-substrat) ni à un phénomène aérodynamique qui entraînerait une modification de la répartition des flux des gaz dans le réacteur (recirculation...) dans la mesure où ni la position du porte-substrat (Figure 2.46a) ni la pression (Figure 2.46b) n'ont d'influence sur la variation d'intensité de la raie d'oxygène. Par contre, nous pouvons remarquer que la rupture de pente s'effectue au niveau de l'injecteur, au dessous duquel l'intensité décroît plus lentement.

IV.4.2.2. En plasma de dépôt

Comme on pouvait le supposer, la concentration maximale en espèces oxygénées (O , O_2^+) est observée dans le tube de quartz puis diminue rapidement pour rester pratiquement constante dans la zone de dépôt (Figure 2.47a).

Les espèces contenant de l'aluminium (Al et AlO) présentent aussi un maximum à leur position d'injection (l'injecteur de TMA est situé à 21 cm du centre du quartz) et deviennent très difficilement détectables dans le tube de quartz (Figure 2.47b).

Les espèces contenant de l'hydrogène présentent deux types d'évolution (Figure 2.47c) :

- la concentration en hydrogène atomique présente un maximum très marqué dans le quartz alors que sa concentration ne présente pas d'évolution significative dans la post-décharge, l'hydrogène provenant pourtant de la décomposition du TMA introduit en post-décharge,
- les groupements hydroxyles (OH), produits de la réaction en phase gazeuse entre les espèces oxydantes issues du plasma et les résidus de décomposition de TMA introduit en post-décharge, ne sont pas détectés dans la zone plasma mais présente une très forte

décroissance au fur et à mesure que l'on s'éloigne du plasma dans la partie basse du réacteur : un maximum doit exister entre le bas du quartz et le haut de la fenêtre d'acquisition mais n'est pas détectable par la technique employée.

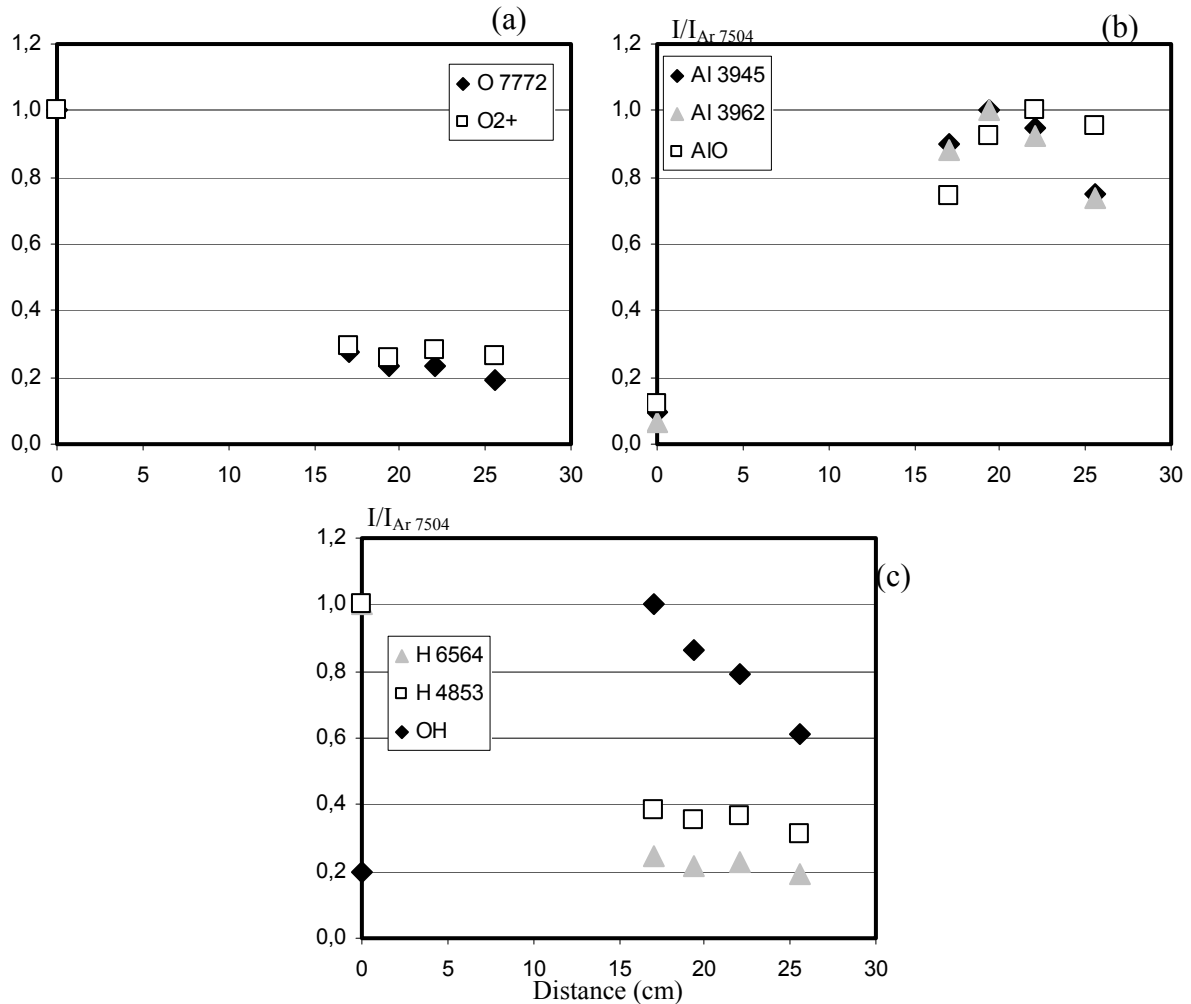


Figure 2.47 : Influence de la position de la fibre optique sur la concentration des espèces d'un plasma de dépôt

IV.5. ÉTUDE PARAMÉTRIQUE

Une étude paramétrique a été menée en vue d'étudier l'influence des quatre paramètres qui jouent un rôle principal sur la composition du plasma : la puissance micro-onde injectée dans le quartz, la pression dans l'enceinte, le débit d'oxygène et la polarisation radiofréquence. Les valeurs de ces paramètres correspondant aux conditions standard sont regroupées dans le Tableau 2-13.

Tableau 2-13 : Conditions standard pour l'étude paramétrique par OES

Pression	Polarisation	Débit O ₂	Distance Injecteur/substrat	Puissance MW	Débit TMA
2 Pa	-50 V	125 sccm	4 cm	1600 W	3 sccm

Pour chaque paramètre étudié, l'étude est menée en deux étapes : dans un premier temps, seul l'oxygène sera introduit (sans ou avec argon pour travailler dans les conditions de l'actinométrie) et dans un deuxième temps, le plasma de dépôt sera étudié.

IV.5.1. Influence de la puissance micro-onde

IV.5.1.1. Plasma d'oxygène

Une puissance minimum de 800 W est nécessaire à l'obtention d'un plasma d'oxygène accordable (puissance réfléchiée inférieure à 100W) et stable dans les conditions standard (Tableau 2-13). La Figure 2.48 représente l'influence de la puissance micro-onde sur l'intensité de la raie d'oxygène atomique à 777,2 nm et l'évolution relative de la « concentration » en oxygène atomique déterminée par actinométrie.

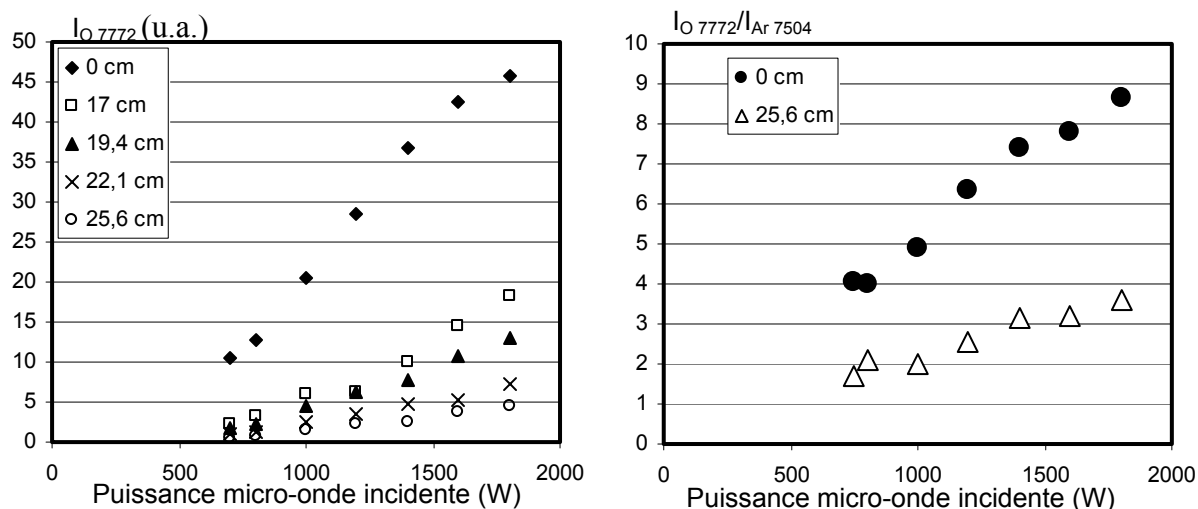


Figure 2.48 : Influence de la puissance micro-onde sur (a) l'intensité d'une raie d'oxygène et (b) la « concentration » en oxygène à différentes positions d'observation

A partir de 800 W, une augmentation de la puissance injectée dans le plasma entraîne une augmentation importante de l'intensité des raies et des bandes : ceci traduit une augmentation du taux d'excitation des espèces mais aussi de la densité d'oxygène atomique présent dans le

réacteur que ce soit en décharge ou près du porte-substrat (Figure 2.48) bien que le taux d'oxygène atomique loin de la décharge soit inférieur à celui en décharge.

IV.5.1.2. Plasma de dépôt

Pour une observation réalisée à 25,6 cm du centre du tube de quartz (soit 2 cm en dessous de l'injecteur de TMA), dans les conditions de dépôt (avec introduction de TMA et d'argon dans la partie basse du réacteur), les évolutions tant au niveau des intensités brutes que des rapports d'intensité avec la raie d'argon à 750,4 nm sont identiques à celles observées dans le cas du plasma d'oxygène seul (Figure 2.48).

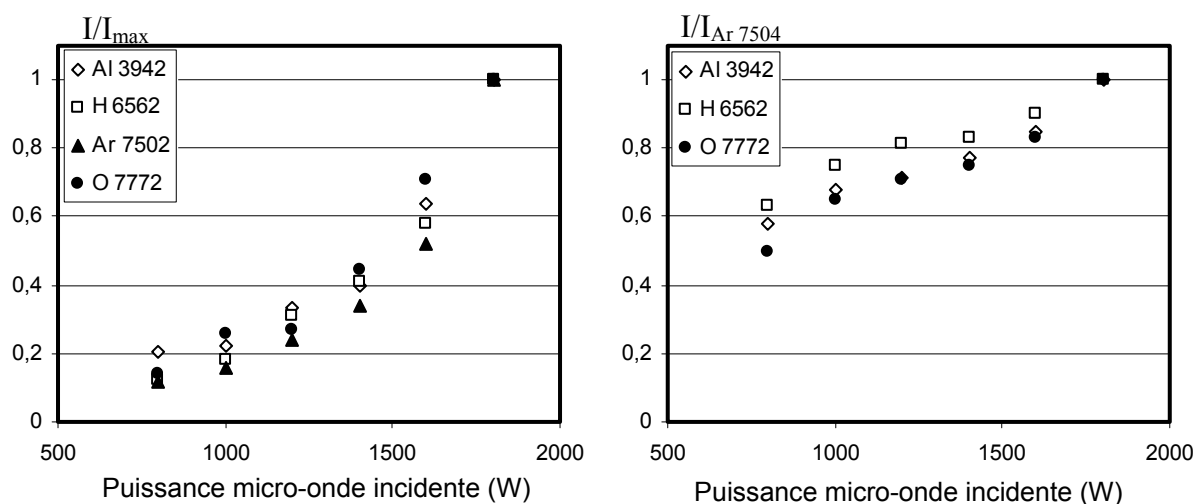


Figure 2.49 : Influence de la puissance micro-onde sur (a) l'intensité des raies et (b) la « concentration » de différentes espèces pour un plasma de dépôt en post-décharge

Quelle que soit l'espèce étudiée (seule une raie d'aluminium, d'hydrogène et d'oxygène sont représentées sur la Figure 2.49), leur évolution en fonction de la puissance est la même.

IV.5.2. Influence du débit d'oxygène en plasma d'oxygène seul

Il existe deux manières de faire varier la pression du système : une augmentation de pression peut être obtenue soit par une augmentation du débit total des gaz soit par une diminution de la vitesse de pompage.

La Figure 2.50 représente l'intensité d'une raie d'oxygène dans la partie haute du réacteur, en fonction de la pression dans l'intervalle 0,5-11,5 Pa (la même évolution est observable

proche du porte-substrat) pour différents débits d'oxygène. Quel que soit le débit, les courbes se superposent parfaitement : l'intensité de la raie d'oxygène, à pression constante, est donc indépendante du débit du gaz plasmagène.

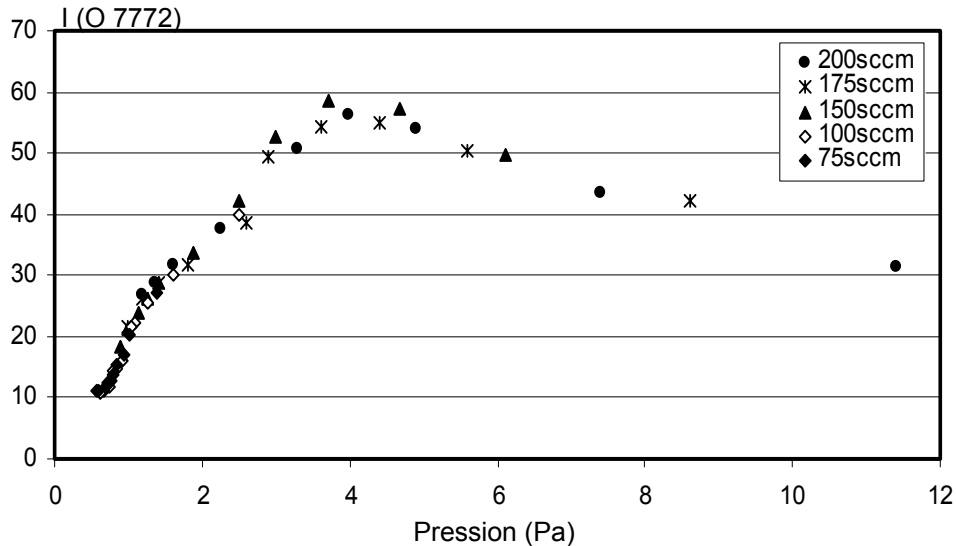


Figure 2.50 : Influence de la pression sur l'intensité d'une raie d'oxygène pour différents débits d'oxygène

Autrement dit, à pression constante, l'augmentation de débit entraîne une diminution du temps de séjour des espèces et une augmentation de la vitesse des neutres : la fréquence de collision n'étant pas significativement modifiée, l'intensité des raies reste constante.

IV.5.3. Influence de la pression

IV.5.3.1. Plasma d'oxygène

D'après la Figure 2.51, lorsque la pression augmente, l'intensité des raies d'oxygène atomique proche du porte-substrat augmente pour atteindre un maximum à 3 Pa pour la raie O 7772 et 6 Pa pour la raie à O 8442, une décroissance plus faible est observée aux pressions plus élevées ce qui permet de retrouver la même évolution que la Figure 2.50.

L'interprétation de ces variations en fonction de la pression est toujours délicate. En effet, en modifiant la pression, tous les paramètres de la décharge changent (longueur du plasma, densité et température électronique).

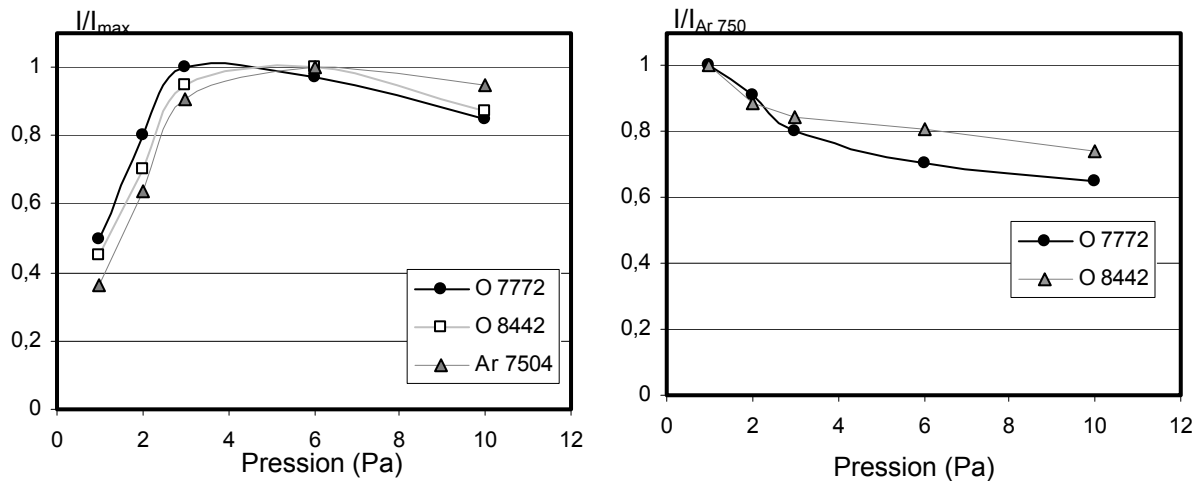


Figure 2.51 : Influence de la pression sur (a) l'intensité de raies d'oxygène et d'argon et (b) la « concentration » en oxygène

La raie d'argon permettant le dosage actinométrique présente la même variation que les raies d'oxygène atomique (maximum à 6 Pa). En ce qui concerne la « concentration déterminée par actinométrie », le rapport d'intensité présente une légère augmentation lorsque la pression diminue.

IV.5.3.2. Plasma de dépôt

En condition de dépôt, la technique de l'actinométrie sur des raies d'oxygène, d'aluminium et d'hydrogène peut donner des informations sur la « concentration » en espèce dans le plasma. La Figure 2.52 représente l'évolution de la « concentration » en oxygène, aluminium et hydrogène à 25,6 cm du centre du quartz et 2 cm en dessous de l'injecteur de TMA.

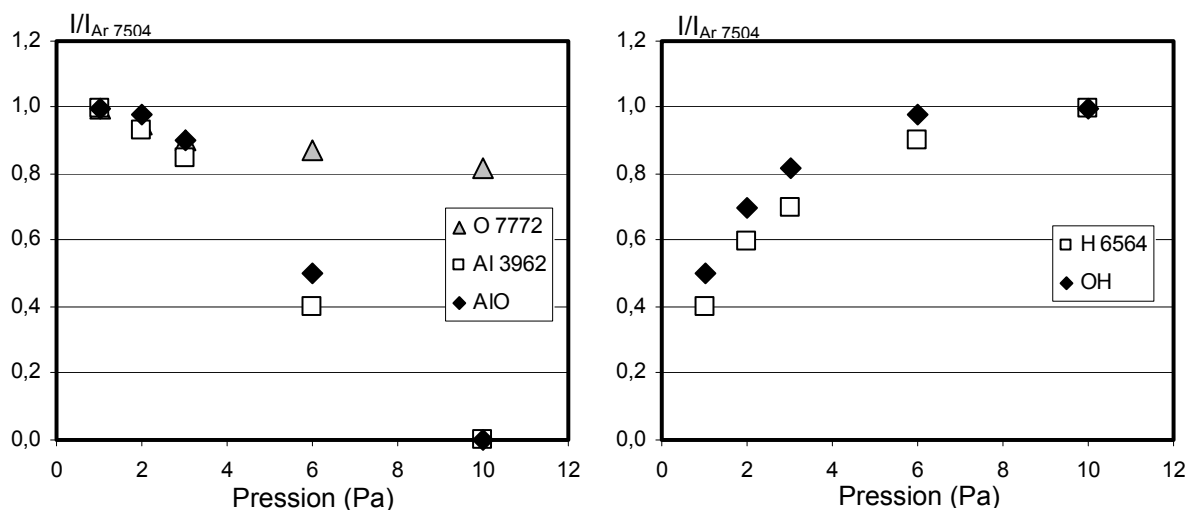


Figure 2.52 : Influence de la pression sur la « concentration » en (a) aluminium (Al et AlO) et oxygène et (b) hydrogène (H, OH)

Tout comme dans le cas du plasma d'oxygène seul, la concentration en oxygène dans le plasma de dépôt au voisinage de la surface présente une légère décroissance avec la pression. Les espèces provenant du précurseur (TMA) présentent deux comportements différents : les espèces avec l'aluminium (Al, AlO) ne sont pas détectables à haute pression et présentent aussi un maximum à basse pression. Au contraire, les espèces hydrogénées (H, OH) présentent un maximum à haute pression.

IV.5.4. Influence de la polarisation en plasma de dépôt

La polarisation radiofréquence du porte-substrat permet de modifier localement la configuration de la décharge. Même sans l'utilisation du générateur radiofréquence, une polarisation (potentiel flottant) apparaît au niveau du porte-substrat (les expériences dites « sans polarisation » sont quand même effectuées avec un potentiel flottant de l'ordre de 10 V à 15 V).

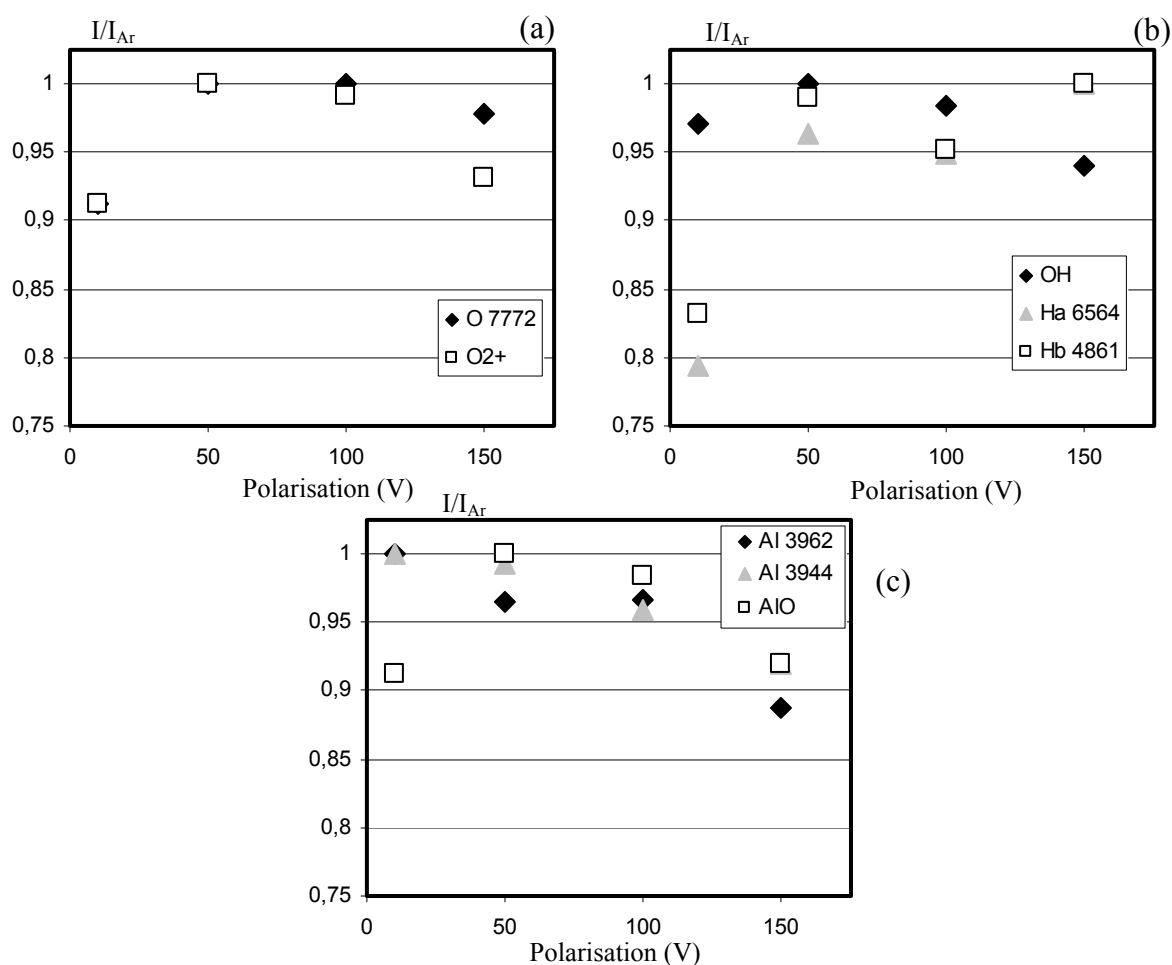


Figure 2.53 : Influence de la polarisation sur l'intensité relative des espèces observées à 25,6 cm du centre de la décharge dans un plasma de dépôt

La polarisation radiofréquence appliquée au porte-substrat n'a quasiment aucune influence sur l'intensité des raies des espèces dans la décharge et au dessus de l'injecteur. En dessous de l'injecteur (Figure 2.53), elle joue un rôle qui reste très faible (maximum de variation 15%). Tout comme les variations d'intensité brute, une variation de polarisation n'entraîne qu'une faible variation (<20%) de « concentrations » en espèces.

Malgré ces faibles variations qui pourraient être dues à l'incertitude sur la mesure, la polarisation tendrait à limiter les recombinaisons de l'hydrogène atomique en radicaux hydroxyles (OH) tandis qu'une diminution de l'intensité des raies d'aluminium est observée. Hormis l'aluminium atomique, les espèces sembleraient avoir 2 comportements en présence ou non de polarisation : les « concentrations » présenteraient un minimum en absence de polarisation puis lorsque celle-ci est activée (dès 50V), leur concentration augmenterait pour rester quasiment stable.

IV.6. CONCLUSION

La caractérisation de la phase gazeuse par spectrométrie d'émission optique permet d'évaluer, par la technique d'actinométrie, la concentration en de différentes espèces dont le spectre a été observée dans la zone de création du plasma (quartz) ainsi que dans la zone de dépôt. Ces espèces proviennent (a) directement de l'oxygène (ion moléculaire O_2^+ et oxygène atomique), (b) de l'argon, gaz porteur du précurseur, (c) de la décomposition du TMA (aluminium et hydrogène atomique) et (d) de la recombinaison en phase gazeuse (AlO, OH).

Pour les faibles pressions (<10 Pa), le plasma est homogène dans le quartz et ne présente pas, compte tenu des accès disponibles pour l'acquisition (seulement 16 points d'acquisition) de variations sensibles.

A partir de cette étude paramétrique limitée aux facteurs pouvant avoir une influence majeure sur le plasma (puissance micro-onde, pression dans l'enceinte et polarisation radiofréquence), les influences des paramètres sur les « concentrations » déterminées par actinométrie sont regroupées dans le Tableau 2-14.

La puissance micro-onde crée un nombre d'espèces oxydantes plus importantes dans le quartz qui diffusent ensuite vers la zone de dépôt.

Tableau 2-14 : Influences de l'augmentation des paramètres sur les concentrations en espèces dans la zone proche du substrat

	Puissance Micro-onde	Pression	Polarisation radiofréquence
Oxygène	+	—	0
Aluminium	+	— —	0
Hydrogène	+	+	0

Alors qu'une diminution de pression entraîne une très forte augmentation de la concentration en espèces contenant de l'aluminium dans la zone de dépôt, elle a peu d'effet sur la concentration en oxygène atomique (présente en très large excès dans le réacteur) et un effet inverse sur les espèces « polluantes » contenant de l'hydrogène.

L'influence de la polarisation radiofréquence sur l'ensemble des espèces détectées par OES est très faible : ceci peut s'expliquer par la grande différence de puissance injectée dans le système à travers le plasma micro-onde (1000-1600 W) et celui par la polarisation radiofréquence (maximum 100 W).

V. DISCUSSION

V.1. REACTIONS LIMITANTES

L'établissement de corrélation entre les propriétés des films et la composition du plasma peut nous donner des indications sur les mécanismes réactionnels conduisant au dépôt.

Pour les procédés de PECVD, trois grands types de mécanismes de réaction peuvent être observés : régime réactionnel hétérogène (réaction à la surface), régime de diffusion (diffusion des espèces vers la surface), régime de réaction homogène (réaction en phase gazeuse ou en phase plasma).

Bien qu'un accroissement de la puissance micro-onde injectée dans le système permette d'augmenter la « concentration » en espèce réactive (oxygène atomique en particulier), celle-ci n'a pas d'influence sensible sur la répartition du plasma dans le quartz, sur la vitesse

de dépôt ainsi que la morphologie et la composition du produit déposé. La diminution de pression par rapport aux dépôts de silice réalisés dans le même réacteur à 13 Pa par F. Naudin [126] permet de s'affranchir de la variation de remplissage du quartz provoquée par une augmentation de la puissance micro-onde ou une diminution de pression : en effet, dès les faibles puissances, le plasma remplit entièrement le quartz et une augmentation de la densité de puissance entraîne un allongement de celui-ci verticalement. En conséquence, si le porte-substrat reste à distance fixe, le plasma s'étend vers le substrat et la densité d'espèces actives arrivant à sa surface augmente. Cependant, cette augmentation de concentration n'a pas d'influence majeure sur le dépôt : compte tenu du large excès d'oxygène gazeux par rapport au TMA ($d(\text{O}_2)/d(\text{TMA})=40$ pour un rapport stœchiométrique de 6), le nombre d'espèces oxygénées réactives est largement suffisant pour oxyder le précurseur de l'aluminium et le débit d'oxygène n'entraîne donc qu'une modification de la pression totale dans l'enceinte. Le débit de TriMethylAluminium ($d(\text{TMA}) < 8$ sccm), au contraire, limite la vitesse de réaction car on observe une évolution linéaire entre le débit de TMA et la prise de masse. Pour les forts débits de précurseur, les réactions en phase homogène peuvent consommer du réactif en phase gazeuse et donc réduire le taux de dépôt sur le substrat tout en incorporant des défauts macroscopiques dus au dépôt de ces particules.

Le nombre de collisions dépend de la pression et de la distance que subit une particule entre l'injecteur et le substrat : Le libre parcours moyen est de 3,55 mm et entraînant un nombre de collisions en vol très faible. Une distance injecteur/substrat minimale est donc nécessaire pour obtenir un mélange et un taux de collision suffisamment élevé et efficace entre les espèces actives oxygénées issues du plasma et le TMA venant de l'injecteur.

Par ailleurs, les dépôts réalisés à basse pression à une distance de 4 cm, ne bénéficient pas d'un nombre de collisions élevé mais d'une plus grande dissociation de la molécule de TMA résultant de l'énergie plus importante des espèces provenant du plasma (bien qu'en concentration identique (Figure 2.25)). Les impuretés hydrogénées du plasma (H, OH) semblent jouer un rôle sur la qualité des films (taux d'OH, vitesse de dissolution).

L'indépendance de la vitesse de dépôt vis à vis de la température indique que l'étape limitante n'est pas thermoactivée. Cependant, la température joue un rôle important sur

l'organisation de la matière déposée via son impact sur la mobilité des adsorbats à la surface et donc la désorption des sous-produits de réaction.

Bien que la polarisation ne modifie pas de façon importante l'émission optique du plasma ainsi que la composition locale du plasma au niveau du porte-substrat, les conséquences de son augmentation sont très importantes. Les espèces ioniques qui arrivent du plasma micro-onde après réaction (ou non) avec le précurseur sont accélérées par la gaine électrostatique provoquée par la polarisation RF. Ce phénomène entraîne une augmentation de l'énergie cinétique des particules ce qui provoque une pulvérisation de la surface du dépôt en croissance de préférence au niveau des imperfections géométriques (effet de pointe) où le champ RF est le plus important. Il en résulte un polissage ionique de la surface permettant de réduire la rugosité du dépôt (mais aussi la vitesse de dépôt). Par ailleurs, une activation de la surface soit par effet thermique (transfert de l'énergie cinétique des ions en chaleur) soit par collision avec les espèces adsorbées qui gagnent de l'énergie favorise (1) la diffusion de surface des espèces actives et (2) la désorption des sous-produits de réaction.

V.2. CONSTRUCTION DU DEPOT

Dans le paragraphe III.3.11, il a été montré que dans les conditions expérimentales explorées, les films sont toujours colonnaires, nanocristallisés sous la forme γ , surstœchiométriques en oxygène et présentent comme seule impureté décelable l'hydrogène en partie combiné sous forme hydroxyle.

La jonction entre le substrat de silicium monocristallin et le dépôt d'alumine se fait par une interphase amorphe (ne présentant aucune organisation à longue distance) de quelques nanomètres d'épaisseur. L'alumine est donc déposée non pas sur du silicium mais sur un oxyde. Ce même bombardement induit une rugosité plus importante à la surface du substrat conduisant à un nombre de défauts structuraux très important. Ces défauts de surface favorisent les phénomènes de germination-croissance conduisant à un recouvrement rapide de la surface. Dès les premiers instants (2 secondes), la couche d'alumine est constituée de colonnes jointes qui recouvrent totalement la surface. Au cours de leur croissance, les colonnes ne gagnent pas en diamètre mais croissent perpendiculairement à la surface (taille de colonne identique à 2 secondes ou pour un dépôt de 10 min).

VI. CONCLUSION

Le réacteur de CVD assistée par plasma micro-onde utilisé dans ce présent travail permet de réaliser des dépôts d'alumine dont les caractéristiques varient fortement en fonction des conditions expérimentales. Afin d'obtenir de bons marqueurs de qualités (faible vitesse de dissolution et taux d'OH, forte densité), les conditions qui doivent être utilisées sont regroupées dans le Tableau 2-15. L'énergie apportée au système doit être maximale quelle qu'en soit sa source : basse pression, forte polarisation, haute température avec une distance injecteur/substrat assez faible et un temps de dépôt supérieur à 5 min.

Tableau 2-15 : Conditions standard et optimales de dépôt

conditions	Température	Pression	Polarisation	d(O ₂)	Distance	Puissance MW	d(TMA)	Temps
	°C	Pa	V	sccm	cm	W	sccm	min
standard	550	2	-50	125	4	1600	3	10
optimales	780	1	-500	125	4	1600	3	10

Les informations issues de l'étude paramétrique tant au niveau des propriétés des dépôts que de la phase plasma ne donnent pas suffisamment d'informations pour développer un mécanisme réactionnel expliquant la cinétique de dépôt de film d'alumine par PECVD à l'aide d'un plasma micro-onde d'oxygène délocalisé. En effet, il est difficile d'établir des correspondances entre paramètres de dépôt, milieu réactif et propriétés des films avec un nombre limité d'expériences. Afin d'approfondir la connaissance des relations existant entre ces différents facteurs expérimentaux, nous avons décidé de faire appel à des outils statistiques dont l'étude est détaillée dans le chapitre 3.

**Chapitre 3 : UTILISATION D'OUTILS
STATISTIQUES POUR L'ETUDE DES
RELATIONS ENTRE PARAMETRES
EXPERIMENTAUX, PROPRIETES DES FILMS
ET COMPOSITION DE LA PHASE PLASMA**

En prolongement de l'étude paramétrique décrite dans le chapitre précédent, une analyse statistique des données est entreprise pour améliorer la compréhension des phénomènes qui se déroulent dans le réacteur. Après une description des différentes techniques d'analyses statistiques des données (boite à moustaches, plan d'expérience, analyse en composantes principales), un plan de criblage permet de trier les paramètres en fonction de leur importance et de choisir les paramètres expérimentaux les plus intéressants pour une étude sur les propriétés des films. Cette dernière étude est menée grâce à un plan d'expérience prédictif de type surface de réponse et les corrélations entre la composition du plasma et les propriétés des films sont abordées grâce à l'analyse en composantes principales.

I. METHODES STATISTIQUES D'ANALYSE DES DONNEES

I.1. LA BOITE A MOUSTACHES

La boîte à moustaches est une représentation graphique qui permet de représenter schématiquement la distribution d'une variable [191].

Elle est basée sur 6 coefficients statistiques qui permettent de résumer les données : le minimum, le maximum, la moyenne et les quartiles. Elle est composée d'une boîte regroupant 50% des valeurs et de moustaches délimitées par des frontières basses et hautes. La représentation de la boîte à moustaches peut présenter différentes formes, verticale ou horizontale, avec ou sans empattement aux frontières...

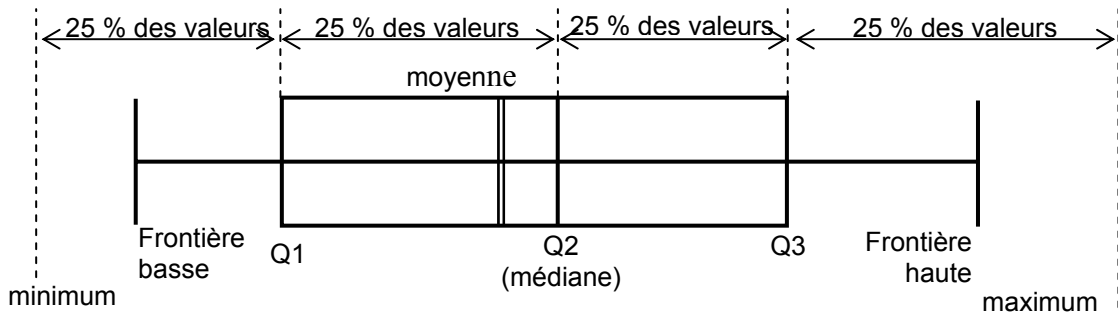


Figure 3.1 : Principe de la boîte à moustaches

Les 3 quartiles sont les valeurs qui permettent de diviser l'ensemble des valeurs en 4 groupes d'effectifs égaux. Q2 qui correspond à la valeur répartissant les données en deux groupes de populations identiques, est confondu avec la médiane de la distribution. Les quartiles Q1 et Q3 permettent de définir la partie centrale de la boîte à moustache.

La longueur des moustaches (délimitée par les frontières basses et hautes) est égale à 1,5 fois la longueur de la boîte soit $1,5 \times (Q3 - Q1)$. Si une ou plusieurs valeurs de la distribution sortent des frontières hautes ou basses, elles sont dites atypiques ou exceptionnelles et peuvent poser des problèmes pour les traitements statistiques ultérieurs.

Si l'on veut comparer la distribution de 2 séries de nature différente, il faut harmoniser la taille des boîtes ; pour cela au lieu d'utiliser directement les variables, on peut utiliser les variables centrées réduites \mathbf{X} ($x_{ij} \in \mathbb{R}$), définies par : $x_j = \frac{u_j - \bar{u}_j}{\sigma(U_j)}$ (avec \bar{u} : moyenne de la variable j et $\sigma(U_j)$: écart-type de la variable j) qui permettent de tenir compte des différences de moyenne et de variance (ou d'écart-type) des différentes séries.

La Figure 3.2 représente les boîtes à moustaches de deux séries de variables de nature différente, la moyenne des valeurs étant indiquée en rouge.

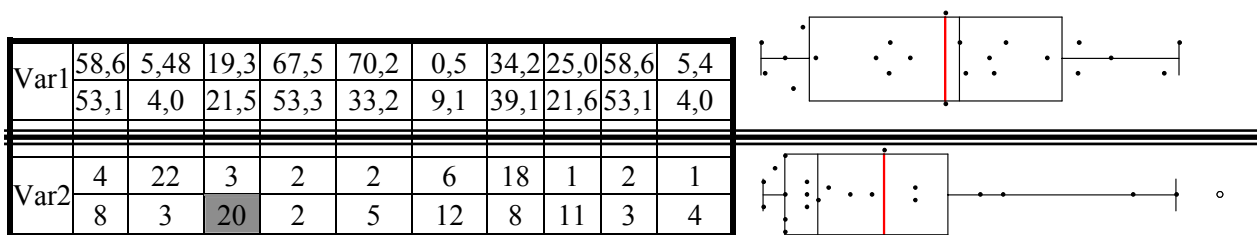


Figure 3.2 : Exemple de boîte à moustaches pour 2 variables

Les deux variables ont des distributions différentes :

- La variable 1 est correctement distribuée : aucune valeur n'est atypique ; la distribution est symétrique par rapport à la médiane car celle-ci est voisine de la moyenne,
- La variable 2 présente une valeur atypique, supérieure à la frontière haute du diagramme (qui correspond à la valeur en grisé dans le tableau correspondant). La taille de l'interquartile Q2/Q3 est très supérieure à celle de l'interquartile Q1/Q3. Il en résulte que la distribution est allongée vers les grandes valeurs ce qui est confirmé par une moyenne très supérieure à la médiane.

I.2. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

I.2.1. *L'expérimentique ou la science de l'expérimentation*

Classiquement, pour étudier l'évolution d'une grandeur en fonction d'un certain nombre de variables, l'expérimentateur emploie une méthode paramétrique au cours de laquelle, à partir d'une condition initiale des variables, il fait varier un et un seul paramètre ; cette technique entraîne la réalisation d'un grand nombre d'expériences et le choix crucial des conditions initiales des variables. Le domaine d'étude sera réduit à la seule direction de variation de chaque facteur (1 dimension) et non pas sur un espace complet (n dimensions) : l'étude des interactions des variables ne pourra donc pas être réalisée [192]. La méthode des plans d'expériences repose sur la modification de manière raisonnée de toutes les variables à chaque expérience. Cette méthode permet non seulement d'étudier l'évolution des grandeurs sur l'ensemble de l'espace déterminé par le domaine d'étude (détermination des interactions) mais aussi de réduire considérablement le nombre d'expériences.

La stratégie consiste, lors d'une première phase (le criblage), en l'étude de l'importance des paramètres non pas en multipliant ceux-ci mais en utilisant seulement un minimum de valeurs prises (le plus souvent deux). Cette première étape permet d'obtenir les paramètres les plus influents qui seront utilisés dans un second plan qui comportera moins de paramètres mais plus de valeurs.

I.2.2. *Terminologie*

Un certain nombre de termes spécifiques est utilisé dans le traitement des plans d'expériences [193] :

- Carré moyen : rapport entre la somme des carrés des écarts d'une population et le nombre de degrés de liberté de cette population,
- Degré de liberté : nombre de variables qu'il faut connaître pour que l'état d'un système soit connu ; différence entre le nombre d'expériences réalisées et le nombre d'inconnues du système,
- Facteur : paramètre expérimental que l'on veut étudier ; il peut être numérique ou discret (exemple : eau, thé, café), continu ou discontinu (booléen),

- Matrice d'expériences : définition de l'ensemble des essais à réaliser regroupant dans un tableau les facteurs et leurs niveaux respectifs,
- Modalité (ou niveau) : valeur prise par les facteurs,
- Ordre de la régression : ordre de la fonction définissant le modèle (premier ordre : fonction affine ; n ème ordre : fonction polynomiale d'ordre n),
- Plan d'expériences : « Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. » [Norme ISO 3534-3],
- Réponse (ou sortie) : grandeur mesurée à chaque expérience ; elle est obligatoirement numérique et représentative du phénomène observé,
- Résidu (ou écart) : différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le modèle,
- Variance : dispersion d'une distribution autour de la moyenne. Elle est égale à la moyenne du carré des écarts de chaque valeur individuelle par rapport à la moyenne.

Les valeurs avec chapeau (par exemple \hat{a} , \hat{Y}) sont celles calculées par le modèle tandis que celles sans chapeau sont des valeurs expérimentales (Y).

1.2.3. Le plan d'expériences

1.2.3.1. Modèle du plan : la régression multilinéaire

Le but est de déterminer les variations des diverses réponses du système suivant la variation des variables d'entrée. La solution du modèle du plan pour une réponse \hat{Y} est une combinaison linéaire des poids \underline{W} des k facteurs \underline{X} à une constante \underline{C} près qui minimise la somme des carrés des écarts entre les valeurs simulées par le modèle \hat{Y} et les valeurs expérimentales Y issus de n expériences :

$$\hat{Y} = C + \sum_{i=1}^k W_i \cdot X_i \quad \{2-32\}$$

Le facteur X peut être soit directement le facteur qui a été utilisé pour faire les expériences soit le produit de plusieurs facteurs correspondant aux interactions entre ceux-ci.

Afin d'obtenir un nombre de degrés de liberté supérieur à 0, le nombre d'expériences n doit être supérieur ou égal au nombre d'inconnues p du plan. Ce dernier est défini par la relation :

$$p = \sum_{i=1}^m (k_i - 1) \quad \{2-33\}$$

I.2.3.2. Construction de la matrice du modèle

Compte tenu de la grande diversité de paramètres, la gamme de valeur que peuvent emprunter ceux-ci est très étendue entraînant des erreurs de résolution. Pour les éviter, il est plus simple de travailler dans un espace réduit entre -1 et +1 pour les facteurs quantitatifs et dans l'espace booléen (0 et 1 pour absence et présence) pour les facteurs qualitatifs.

Le tableau (ou matrice) des expériences est construit comme suit :

- chaque expérience sur une ligne d'où n lignes
- chaque facteur du plan dans une colonne d'où k colonnes

Afin de déterminer la constante C du modèle, une colonne uniquement composée de 1 est rajoutée comme première ligne au tableau des expériences.

La matrice du modèle est donc un tableau de type $X(n, k+1)$.

I.2.3.3. Les hypothèses de la régression multilinéaire

Le calcul des poids des facteurs ainsi que leur significativité n'est possible qu'à la condition de faire les hypothèses suivantes :

- les écarts (ou résidus) ont une moyenne nulle,
- les écarts ne sont pas corrélés entre eux,
- le modèle choisi a priori représente bien le phénomène étudié,
- la réponse est la somme d'une quantité non aléatoire et d'une quantité aléatoire,
- les écarts sont purement aléatoires et ne contiennent pas d'erreurs systématiques,
- la distribution des écarts ne dépend pas des niveaux des facteurs,
- les écarts sont issus d'une seule et même population,
- les écarts sont normalement distribués.

I.2.3.4. Résolution du modèle

La matrice du modèle $X(n, k+1)$ est reliée à la matrice des sorties $Y(1, n)$ par la matrice des coefficients $\hat{a}(1, k+1)$ (équivalent aux poids W_i) ; le calcul de cette dernière par la méthode des moindres carrés constitue la résolution du plan.

$$\text{Nous avons donc :} \quad Y = \hat{a} \cdot X \quad \text{d'où} \quad \hat{a} = X^{-1} \cdot Y$$

Or la matrice X n'est en général pas carrée (pour quelle soit carrée, il faut que le nombre d'expériences soit égal au nombre d'inconnues) et donc non-inversible. Le produit de X par sa transposée (X^t) permet d'obtenir la matrice d'information, matrice carrée $(k+1, k+1)$. La matrice de dispersion, inverse de la matrice d'information, existe si $\det(X^t \cdot X) \neq 0$ (deux lignes ou deux colonnes ne doivent pas être proportionnelles).

Il faut donc multiplier les deux cotés de l'équation par la transformée de X pour pouvoir obtenir :

$$X^t \cdot Y = X^t \cdot X \cdot \hat{a} \quad \text{d'où} \quad \hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \times (X^t \cdot Y)$$

On obtient donc une matrice des coefficients \hat{a} dont chaque ligne correspond au poids de variation de la modalité de référence vers la modalité désirée.

I.2.3.5. Qualité et validité du modèle

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs expérimentales (grandeurs aléatoires) qui se transmettent aux coefficients (\hat{a}) du modèle ($\hat{a} = (X^t \cdot X)^{-1} \times (X^t \cdot Y)$) puis aux valeurs calculées (\hat{Y}) à l'aide de celui-ci ($\hat{Y} = \hat{a} \cdot X$). Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (test de Fischer) et la significativité des coefficients (test de Student)

I.2.3.5.1 Qualité du modèle : analyse de variance et test de Fischer

L'analyse de variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance) consiste à comparer les variances expérimentales, les variances des réponses et les variances des écarts. Le test de Fisher-Snedecor qui permet de comparer le carré moyen des écarts des résidus au carré moyen du modèle pour évaluer le degré d'ajustement de deux variables aléatoires (Y et \hat{Y} pour notre modèle) permet d'accéder au pourcentage de la réalité qui n'est pas représenté par

le modèle du plan. Si ce pourcentage est inférieur à 10%, la variance d'ajustement est négligeable devant la valeur expérimentale : le modèle est de bonne qualité.

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination r^2 , rapport de la somme des carrés des écarts du modèle sur celui des expériences. Plus r^2 est grand, mieux le modèle explique les réponses. Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnues du système, le coefficient r^2 sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R^2 ajusté) a été introduit. Le R^2 ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux.

I.2.3.5.2 Significativité des coefficients : test de Student

La matrice des coefficients étant sensible aux erreurs expérimentales, les coefficients de cette matrice sont déterminés à une erreur près.

La variance de chaque coefficient peut être calculé par le produit de l'écart type résiduel du plan et de la variance du coefficient. L'écart type résiduel du modèle est calculé par la racine carrée des carrés moyens des écarts des résidus tandis que la variance des coefficients correspond à la diagonale de la matrice de dispersion.

Le test t de Student permet d'estimer la probabilité qu'un coefficient ne soit pas significatif à partir du rapport entre la valeur du coefficient et celle de son erreur-type (racine carrée de sa variance).

I.2.3.6. Différents types de modèle

Afin de pouvoir calculer un modèle par la méthode des plans d'expériences, il faut réaliser un nombre d'expériences supérieur au nombre d'inconnues (cf. Chapitre I : I) réparties dans l'espace considéré. Or, suivant le type de plan réalisé (criblage ou surface de réponse), le positionnement des expériences sera différent : les plans de criblage utilisés sont de type Plackett et Burman tandis que le plan de surface de réponse est de type Doehlert.

I.2.3.6.1 Plan de Plackett et Burman (criblage)

Pour chaque facteur, 2 niveaux sont choisis et seront considérés comme qualitatifs : même si des valeurs numériques peuvent être employées, ces niveaux seront codés dans l'espace booléen (0 et 1) dans la matrice d'expérience et seul l'influence du passage d'un niveau à l'autre est étudié. Ce qui se passe entre les deux niveaux n'est pas observable par ce type de plan.

Ce plan répond bien au désir de classer les facteurs par ordre d'importance inhérent au criblage car il évalue l'influence du changement de niveaux d'un facteur sur la valeur de la sortie.

De plus, les plans de Plackett et Burman impliquent un nombre d'expériences divisible par 4 et strictement supérieur au nombre d'inconnues (égal au nombre de facteur) pour avoir un degré de liberté différent de 0.

I.2.3.6.2 Plan de Doehlert (surface de réponse)

Contrairement aux plans de Plackett et Burman, les plans de Doehlert permettent d'étudier l'évolution de la sortie dans l'ensemble de l'espace considéré (voire dans des zones externes proche de celui-ci). Cependant, ils nécessitent un nombre d'expériences plus élevé et ne peuvent être réalisés qu'avec un nombre de facteurs réduit. Le nombre de modalités est différent pour chaque facteur et celles-ci sont réparties de façon homogène dans l'ensemble du plan et non plus aux frontières de celui-ci comme pour les plans de Plackett et Burman.

La répartition de la variance (erreur que l'on fait sur l'estimation) n'est pas constante sur tout le plan et est plus importante sur les extrémités de la zone étudiée qu'en son centre (Figure 3.3).

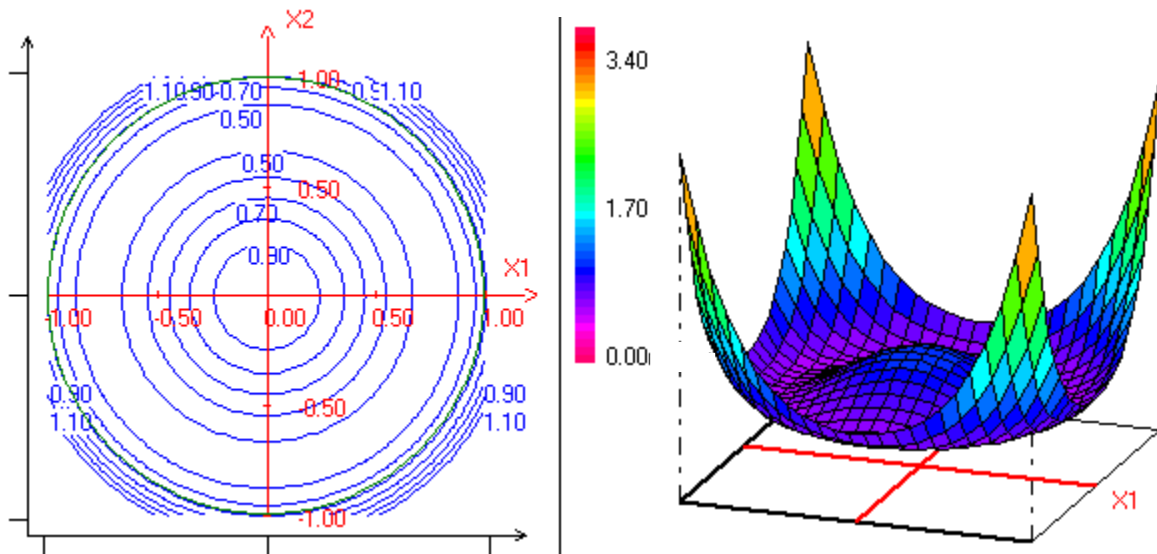


Figure 3.3 : Répartition de la variance pour un plan de Doelhart en 2D et 3D

I.3. ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

L'Analyse en Composantes Principales (ou ACP) est une méthode statistique qui a pour but de présenter, sous forme d'un graphique, le maximum d'informations contenues dans un tableau de données. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Hotelling [194] dans les années 30 mais s'est réellement développée avec l'essor de l'informatique dans les années 80.

Le tableau de données doit obligatoirement être constitué de variables quantitatives qui décrivent un individu suivant différentes propriétés. Le nombre d'individus et de variables doivent être suffisants pour être significatifs (au minimum 15 individus et 4 propriétés).

L'ACP peut s'utiliser suivant deux finalités principales : (1) l'étude des individus entre eux qui est basée sur la similitude (ou ressemblance) entre les individus et (2) l'étude des variables entre elles qui est basée sur les corrélations.

I.3.1. Principe de l'ACP

Le positionnement de ces individus par rapport à ces variables doit être réalisé dans un espace à p dimensions (qui n'est pas très lisible !!!). Le but de l'ACP est de trouver des espaces de dimension plus faible dans lesquels il est possible d'y observer au mieux les

individus. Pour des facilités évidentes de représentation, les espaces retenus seront au maximum à 3 dimensions représentés suivant la projection en 3 plans orthogonaux 2 par 2.

Parmi toutes les directions possibles, l'ACP a pour but de rechercher l'axe qui visualise au mieux les individus c'est-à-dire celui pour lequel la variance des individus est maximale (Figure 3.4): cette direction est appelée première composante principale (C_1). Par la suite, une seconde direction (C_2) peut être recherchée en tenant compte du fait qu'elle doit encore avoir la variance maximale mais aussi avoir une corrélation nulle avec la première. La recherche d'axe se poursuit pour les p axes dont les parts de représentativité sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que p augmente.

L'ACP consiste donc en la transformation des p variables quantitatives initiales, plus ou moins corrélées entre elles, en p nouvelles variables quantitatives non corrélées appelées composantes ou axes principaux.

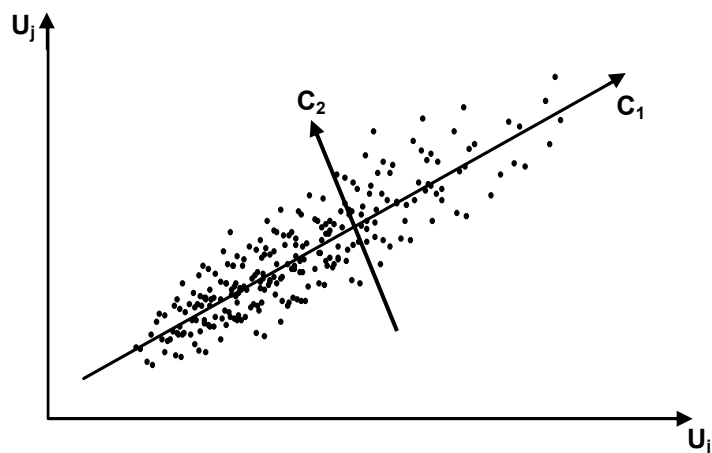


Figure 3.4 : Changement d'axe issu de l'ACP ; à partir des axes réels (U_j, U_j'), l'ACP permet de déterminer les axes C_1 et C_2 de plus grande variance

L'ACP donne accès deux types d'analyse :

- l'analyse des variables : détermination des corrélations entre variables (colonnes du tableau de données),
- l'analyse des individus : détermination de la similitude des expériences (lignes du tableau de données).

1.3.2. Limitation de l'ACP

L'Analyse en Composantes Principales permet de décrire un tableau de données à travers un ou plusieurs graphiques. Cependant, l'utilisation d'axes principaux ne conduit qu'à des corrélations du premier ordre (variation linéaire entre facteurs). Si des relations plus complexes (ordre deux ou loi exponentielle) existent entre les facteurs, les corrélations linéaires obtenues par l'ACP peuvent être négligeables.

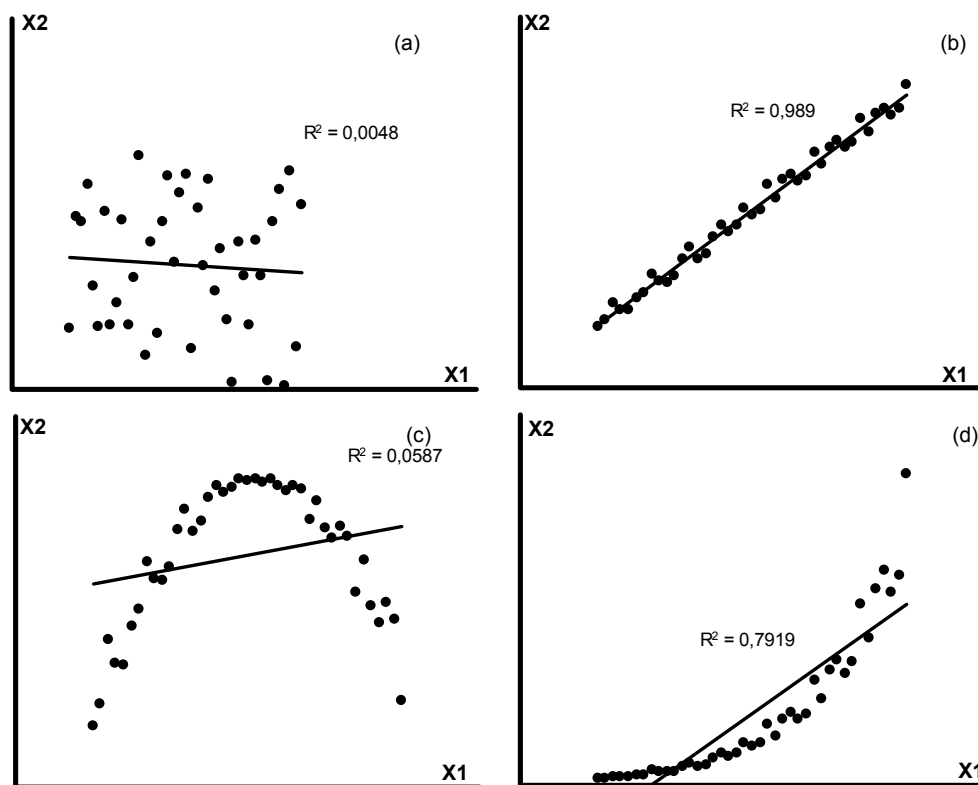


Figure 3.5 : Différents type de corrélation entre 2 série de données

La Figure 3.5 représente les différents types de corrélation qui peuvent exister entre deux séries de données ainsi que les coefficients de corrélation obtenus. Dans le cas d'absence de corrélation ainsi que de corrélation linéaire (Figure 3.5 a et b) , les coefficients de corrélation sont respectivement très proches de 0 et de 1. Au contraire, pour une relation du second ordre (Figure 3.5 c) ou de forme exponentielle (Figure 3.5 d) , les coefficients de corrélation sont faibles malgré l'existence d'une corrélation marquée entre les deux séries.

I.3.3. Etude des variables – Cercle des corrélations

Une résolution matricielle par diagonalisation de la matrice des corrélations (les détails de la résolution matricielle sont détaillés dans la référence [195]), donne accès aux valeurs propres des vecteurs ainsi qu'aux coordonnées des variables dans l'espace des composantes principales : il faut donc maintenant les représenter sur un graphique.

La projection de la variable X_j sur le $k^{\text{ième}}$ axe principal (C_k) est établie à partir du coefficient de corrélation entre ces deux variables :

$$r_{jk} = r(X_j, C_k) = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ij} \cdot c_{ik}}{N \cdot \sqrt{\lambda_k}} \quad \{2-34\}$$

Les valeurs propres λ_i représentent les variances des individus sur les axes principaux correspondants, la somme de ces valeurs propres représente l'ensemble de l'espace. Comme nous travaillons avec les variables centrées réduites, on a $\sum \lambda_i = p$. Le rapport λ_i/p représente donc la part de l'information initiale représentée sur l'axe i . Le but de l'ACP est de réduire le nombre de dimensions d'un système et donc de choisir les plus représentatives : il faut donc exploiter les axes représentant plus d'information que les axes des variables réelles. Seuls ceux ayant une valeur propre supérieures à 1 seront donc utilisés pour la représentation (critère de Kaiser) : ceci limite dans la plupart des cas à 2 ou 3 axes.

La représentation en 2 dimensions permet une bonne lecture des données. Si 3 axes doivent être utilisés, 3 représentations en 2 dimensions sont nécessaires. La Figure 3.6 représente la position de 2 variables Var 1 et Var 2 parmi un nombre important de variables, dans un espace à 3 dimensions. Comme la variable Var 1 est déjà dans le plan Axe1/Axe2, l'extrémité de son vecteur (normé par définition) est positionnée sur le cercle de rayon 1. Au contraire, si le vecteur n'est pas dans le plan de projection (Var 2 par rapport à Axe1/Axe2), sa projection aura une norme inférieure à 1. Une même projection peut être effectuée dans des espaces à n dimensions.

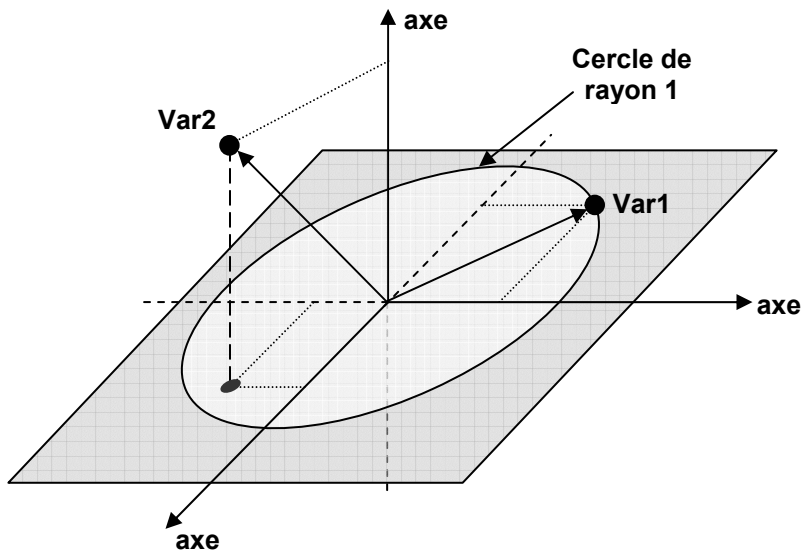


Figure 3.6 : Projection dans le plan Axe1/Axe2 de deux variables

On peut considérer que si la norme est inférieure à 0,7 (en grisé sur la Figure 3.7), il n'y a pas assez d'information pour étudier cette variable (cas de la variable 2 de la Figure 3.7) ; il faut donc explorer d'autres plans qui peuvent contenir plus d'informations.

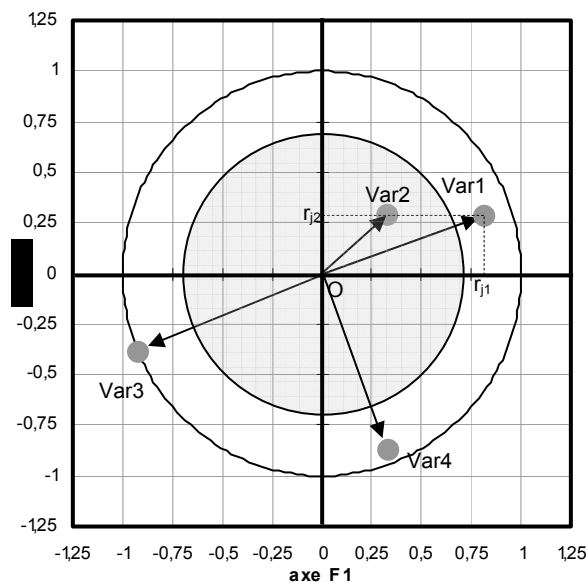


Figure 3.7 : Cercle des corrélations

2 variables i , et i' corrélées ont des vecteurs colinéaires $\vec{O_i}$ et $\vec{O_{i'}}$ donc un angle $(O_i, O_{i'})$ faible tandis que 2 variables inversement corrélées ont des vecteurs opposés (angle de 180°). L'angle qui existe entre 2 variables représentées dans le plan des composantes principales est

un estimateur de la corrélation entre les variables. Si l'angle entre les vecteurs est de 90° , aucune corrélation n'existe entre les variables.

Dans le cas de la Figure 3.7, on remarque que les variables 1 et 3 sont inversement corrélées tandis que les variables 1 et 4 ne présentent aucune corrélation.

1.3.4. Etude des individus – Plan factoriel

Par un même traitement mathématique, tout comme les variables (colonnes du tableau de données), les individus (lignes du même tableau) peuvent être représentés dans l'espace des composantes principales. Cette représentation permet de regrouper les différents individus ou familles d'individus (ou expériences) suivant leur ressemblance. Par analogie aux traitements des variables, plus les individus sont proches dans l'espace des composantes principales plus ils se ressemblent. Cette représentation assure l'identification des individus exotiques (comme les individus 7 et 13 de la Figure 3.8) qui peuvent être issus soit d'une erreur de mesure, soit d'un comportement exceptionnel.

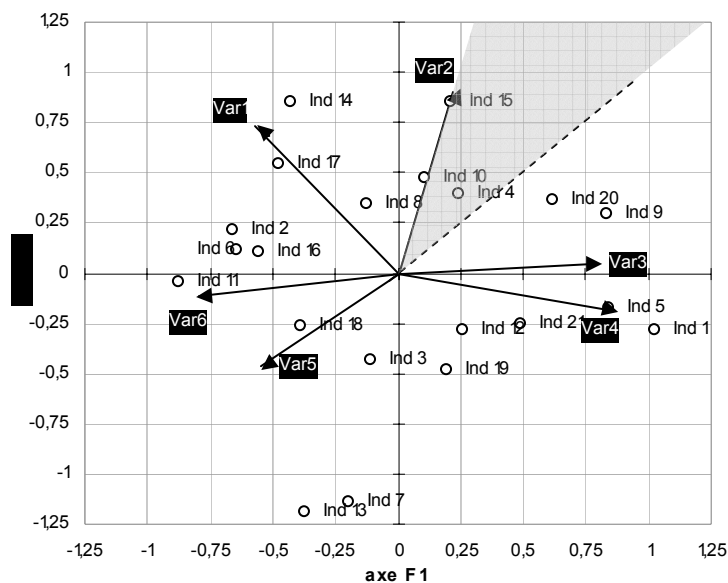


Figure 3.8 : Représentation conjointe des variables et des individus dans un plan factoriel

Il est même possible de superposer au plan factoriel des individus le cercle des corrélations des variables : cependant, comme le calcul ne propose pas le même centre de gravité des points pour les deux graphiques, il faut introduire les coordonnées des vecteurs des

variables sous forme d'individus fictifs supplémentaires et les représenter comme des vecteurs ayant pour origine le centre de l'espace. Grâce à cette représentation, il est possible de trouver des individus qui se rapprochent le plus de nos aspirations en les choisissant dans des portions d'espace dont les variables ont la valeur désirée. A partir de l'exemple de la Figure 3.8, si on cherche un individu ayant les valeurs des variables 1, 3 et 4 fortes et celles des variables 5 et 6 faibles, on peut sélectionner la zone en grisé et donc les individus 4, 10 et 15.

II. DETERMINATION DE L'IMPORTANCE DES PARAMETRES^(*)

A partir des premiers résultats de l'étude paramétrique, un plan d'expérience de criblage va dégager les paramètres ayant une forte influence sur les propriétés des dépôts pour ensuite mener une étude plus complète de l'influence de ces paramètres sur les propriétés des films et des espèces dans le plasma.

II.1. DEFINITION DU PLAN

II.1.1. Facteurs et sorties

L'étude de l'influence de la vitesse de rotation de la pompe, du débit d'oxygène, du débit de TMA, de la température, de la puissance micro-onde, de la polarisation, de la distance injecteur-substrat ainsi que du mode de préparation de la surface du substrat avant dépôt (présence ou non d'un plasma d'argon (50 sccm, 1 Pa, 1000 W, 500 V, 10 min) avant le chauffage) a été menée via un plan de criblage qui nécessite 2 valeurs (ou niveaux) par facteur (Tableau 3-1). Le temps de dépôt a été fixé à 10 minutes pour toutes les expériences.*

Tableau 3-1: Plan de criblage : les facteurs et leurs modalités

Préparation	Vitesse de rotation de la pompe	Débit O ₂	Débit TMA	Température	Puissance MW	Polarisation	Distance
	krpm	sccm	sccm	°C	W	V	cm
sans	16	125	2	100	1000	0	4
plasma	42	250	5	800	1600	500	8

Les sorties obligatoirement numériques, au nombre de sept, sont regroupées dans le Tableau 3-2 et peuvent être classées en 3 grands types : les vitesses de dépôt, les marqueurs

* En collaboration avec M. F. Louvet (SPCTS, Limoges)

de qualité du film et l'homogénéité en épaisseur du film sur un substrat de grand diamètre. Ces caractéristiques ont été présentées dans le Chapitre II et en partie utilisées lors de l'étude paramétrique. Rappelons que les critères correspondant à une bonne qualité de couche sont une faible teneur en OH, une vitesse de dissolution limitée ainsi qu'une densité élevée (proche de la densité théorique).

Tableau 3-2: Les sorties du plan

Cinétique de dépôt	Marqueur de Qualité	Homogénéité
Prise de masse (dm/St)	Densité	C%
Vitesse de dépôt (Vdepot)	Vitesse de dissolution (Vdissol)	H%
	OH/e	

II.1.2. Les expériences

Nous avons choisi d'utiliser un plan de criblage de type Plackett et Burmann qui impose un nombre de niveaux par facteur égal à 2, un nombre d'expériences multiple de 4 et supérieur au nombre d'inconnues (§ I.2.3.6.1).

Tableau 3-3: Le plan des expériences

Expérience	Prép.	Vpompe	d(O ₂)	d(TMA)	Temp.	Puiss. MW	Pola.	Dist.
		krpm	sccm	sccm	°C	W	V	cm
1	sans	42	125	5	800	1600	0	4
2	plasma	16	250	5	100	1600	500	4
3	sans	16	250	5	800	1000	0	4
4	plasma	42	125	5	800	1000	500	8
5	sans	16	125	5	100	1600	500	8
6	plasma	42	250	5	100	1000	0	8
7	sans	16	250	2	800	1000	500	8
8	plasma	16	125	2	800	1600	0	8
9	sans	42	250	2	100	1600	0	8
10	plasma	42	250	2	800	1600	500	4
11	sans	42	125	2	100	1000	500	4
12	plasma	16	125	2	100	1000	0	4
A	plasma	42	250	2	800	1600	0	8
B	plasma	42	125	2	800	1000	500	4

Le plan comportant 8 facteurs à 2 niveaux il y a donc $8 \times (2-1) = 8$ inconnus du système donc au moins 9 expériences à réaliser : afin de conserver un nombre de degré de liberté non nul, nous allons donc réaliser 12 expériences choisies parmi les 2^9 (512) possibles par le

logiciel NEMRODW[®] auxquelles ont été ajoutées 2 expériences supplémentaires de vérification (notées A et B dans le Tableau 3-3).

Pour des raisons techniques, les modifications de débit de TMA (modification de la pression dans le container) ainsi que de la distance injecteur/substrat (risque de détérioration de joints et donc du vide) sont délicates et les expériences ayant les mêmes niveaux ont été réalisées à la suite.

Afin de juger de l'influence des paramètres sur l'homogénéité en épaisseur des couches, nous utiliserons comme substrat un wafer de Si (100) de diamètre 10 cm occupant l'intégralité de la surface du porte-substrat.

II.2. LES RESULTATS

Les valeurs des sept sorties du plan pour les 14 expériences sont regroupées dans le Tableau 3-4.

On peut noter que pour la majorité des sorties (prise de masse, vitesse de dépôt, vitesse de dissolution et OH) le rapport entre la valeur la plus petite et la plus grande est supérieur à 10 : dans ce cas, il faut utiliser un algorithme permettant de réduire cet écart. Dans notre cas, nous utiliserons, pour les 7 sorties, la fonction logarithme népérien.

Tableau 3-4 : Les valeurs des sorties des expériences du plan

Exp	dm/St μg.cm ⁻² .min ⁻¹	Vdépôt nm.min ⁻¹	Densité	Vdissol nm.s ⁻¹	OH/e u.a.	C% %	H% %
1	81,5	284	3,69	495	74,6	38,9	21,4
2	30,9	150	2,77	71	169,9	63,0	44,2
3	31,0	146	2,71	171	92,9	60,6	31,1
4	29,2	145	4,13	4	78,5	49,5	28,3
5	14,4	68	2,71	48	79,9	50,4	30,8
6	29,4	195	2,01	36	126,6	32,7	17,6
7	2,9	15	2,40	11	77,1	32,9	18,4
8	2,4	33	1,50	33	104,9	34,8	18,9
9	18,3	79	3,23	41	149,0	26,1	16,5
10	11,8	115	1,41	4	1,0	35,1	21,6
11	14,0	54	3,45	123	24,7	66,0	38,5
12	14,5	119	1,70	317	213,4	40,7	26,8
A	7,5	60	1,65	30	2,0	26,4	15,2
B	21,6	140	1,82	5	55,1	34,9	23,2

Après une étude statistique globale des résultats, l'influence des paramètres est déterminée à partir de leur poids sur les variations des caractéristiques des dépôts séparées en

deux groupes : cinétique de dépôt (dm/St, Vdépôt) et marqueurs de qualité du film (densité, Vdissol, OH/e). Ces études sont suivies de l'étude sur l'homogénéité en épaisseur (C%, H%) des couches.

II.3. DETERMINATION DES PARAMETRES IMPORTANTS

II.3.1. Traitements statistiques des données

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.2.3.5, des tests statistiques permettent de déterminer la justesse du modèle. Le test de Fischer et les coefficients de régression r^2 et $r^2_{ajusté}$ testent la signification globale du modèle tandis que le test de Student montre la significativité des poids des facteurs.

Le Tableau 3-5 regroupe les tests statistiques de représentativité du plan, la valeur « simulée » pour les conditions de référence et les coefficients (poids) des différents facteurs sur les 7 sorties.

Les coefficients pour lesquels le test de Student a donné une valeur inférieure à 5% sont indiqués en grisé dans le Tableau 3-5, signe de leur grande significativité.

Tableau 3-5 : Les valeurs des coefficients statistiques et des poids des facteurs pour les différentes sorties

	dm/St	Vdépôt	Densité	Vdissol	OH/e	C%	H%
Test Fischer	9,9%	7,4%	60,8%	5,9%	30,6%	36,7%	25,2%
r^2	93,4%	94,7%	70,2%	95,4%	84,3%	81,6%	86,6%
r^2_{aj}	75,7%	80,4%	-9,4%	83,3%	42,3%	32,7%	50,8%
Simulation	11,97	61,07	2,43	1036,05	46580,46	50,57	30,03
Préparation	-1,68	29,46	-0,74	-671,49	-21578,45	-2,34	0,03
Vpompe	15,68	54,06	0,61	-489,97	-36175,15	-6,73	-4,58
d(O ₂)	0,11	-0,2	-0,3	-589,07	-968,16	-6,9	-3,88
d(TMA)	33,90	105,63	0,89	639,55	26463,36	13,92	7,02
Température	-3,51	-10,08	-0,12	-654,2	-34378,34	-3,57	-4,86
Puiss. MW	0,37	8,48	-0,2	-24,85	-6305,3	-6,23	-1,96
Polarisation	-3,43	-23,42	0,34	-833,13	-37159,39	13,67	10,47
Distance	-6,57	-30,3	0,05	-809,35	27042,8	-12,78	-8,54

Avant de présenter les résultats, il faut choisir une référence à partir de laquelle les influences des paramètres seront déterminées : nous avons choisi de la fixer pour les valeurs

minimales de tous les facteurs : si, par exemple, la vitesse de rotation de la pompe passe de sa valeur basse (16 krpm) à sa valeur haute (42 krpm) ; la prise de masse (dm/St) subit une augmentation de $15,68 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ tandis que la vitesse de dissolution chute de $671 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tableau 3-5).

L'utilisation du logarithme népérien pour transformer les données et calculer les poids des facteurs (§ II.2) ne permet pas un accès direct aux résultats : afin d'obtenir une bonne lisibilité, il est possible de retransformer ces poids dans l'espace réel (à l'aide de la fonction exponentiel). Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 3-5.

Malgré l'utilisation de la fonction logarithme népérien pour réduire la plage de valeur, seules les cinétiques de dépôt et la vitesse d'attaque ont des coefficients de Fischer inférieurs à 10% entraînant des coefficients de corrélation élevés (>90%). Pour les autres sorties, les coefficients de Fischer sont élevés, aucun poids de facteur n'est réellement significatif.

II.3.2. Vitesses de dépôt et qualité du film

A partir du Tableau 3-5, il est possible de tracer les histogrammes regroupés sur la Figure 3.9 représentant le poids des huit facteurs sur les 5 sorties du plan.

Le poids proprement dit du facteur est déterminé par la hauteur de l'histogramme tandis que le sens (positif ou négatif) permet de juger de l'influence du facteur lorsque celui-ci passe de la valeur basse à la valeur haute. Par exemple, une augmentation de la vitesse de rotation de la pompe de 16 krpm à 42 krpm entraîne une forte augmentation de la prise de masse (+128% par rapport à la valeur à 16 krpm tandis que la vitesse de dissolution chute de près de 50%).

Ainsi, une augmentation de la *vitesse de rotation de la pompe*, entraînant une diminution importante de la pression dans l'enceinte (une décade de moins), améliore la qualité du film tout en augmentant la vitesse de dépôt tandis que le *débit d'oxygène* n'a qu'une très faible influence.

La présence d'un plasma lors de la *préparation de surface* entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt mais pas de celle de la prise de masse ce qui traduit par une diminution de la densité et/ou de l'homogénéité de la couche.

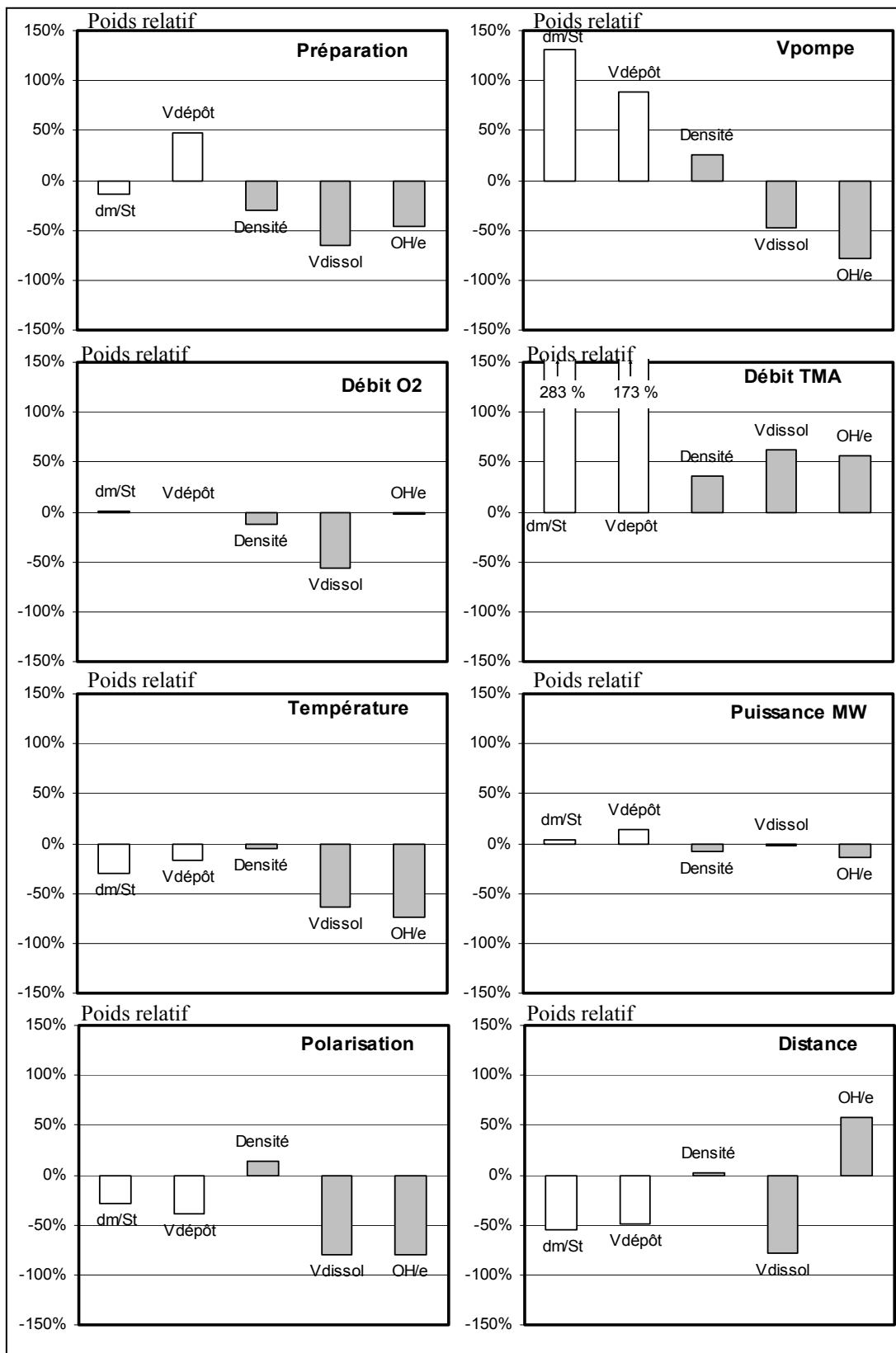


Figure 3.9: Influence des facteurs sur les vitesses de dépôt (pavé blanc) et les marqueurs de qualité des films (pavé gris)

Une augmentation du *débit de TMA* accroît fortement la vitesse de dépôt accompagné d'une faible détérioration de la qualité des films.

La *température* ne contrôle ni la prise de masse, ni la vitesse de dépôt mais permet d'améliorer les propriétés des films.

La *puissance micro-onde* n'a pas d'influence majeure sur le système. Bien que la *polarisation* entraîne une faible diminution de la prise de masse, elle permet d'améliorer grandement les propriétés physico-chimiques.

L'augmentation de la *distance* injecteur/substrat entraîne une diminution de la vitesse de dépôt et de la vitesse de dissolution alors que la teneur en OH augmente.

II.3.3. Homogénéité en épaisseur

L'influence des 8 paramètres du plan sur l'homogénéité en épaisseur des couches (à travers les deux coefficients C% et H% définis au chapitre 2 § III.1.1.3 est représentée sur la Figure 3.10. Les deux paramètres (C% et H%) caractérisant d'homogénéité en épaisseur des couches présentent des variations similaires en fonction des 8 facteurs du plan : la détermination des valeurs extrêmes de la distribution en épaisseur (à partir desquelles H% est calculé) est suffisante pour obtenir un bon estimateur de l'homogénéité en épaisseur des couches sur un substrat de grand diamètre.

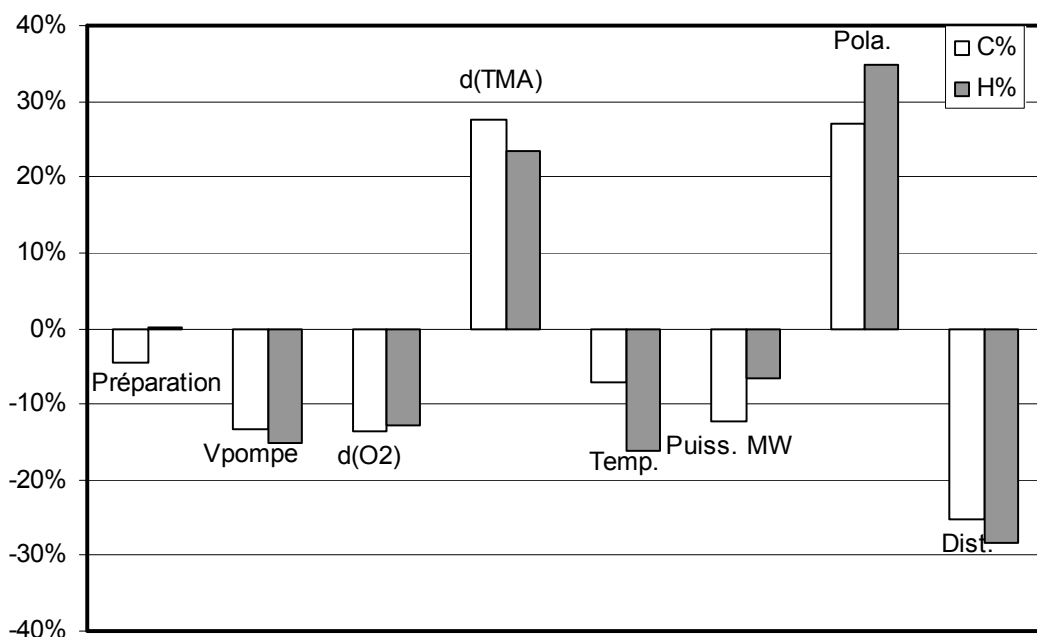


Figure 3.10 : Influence des huit facteurs sur les coefficients d'homogénéité des couches

Des 8 facteurs, seuls 3 ont une influence majeure sur l'homogénéité en épaisseur des films (Figure 3.10) : celle-ci est améliorée (diminution des coefficients C% et H%) par une diminution du *débit de TMA* (entraînant une très forte diminution de la vitesse de dépôt) et de la polarisation ainsi que par un éloignement du substrat.

En effet, une augmentation de la distance entraîne une meilleure répartition des espèces provenant de l'injecteur de TMA au voisinage du substrat. L'augmentation de l'inhomogénéité en épaisseur des films avec une forte polarisation du porte-substrat peut être due à la modification de la diffusion ou mobilité de surface des molécules engendrée par le bombardement d'ions de forte énergie.

Ni la température (contrôlant la diffusion à la surface), ni la pression (vitesse de rotation de la pompe) n'entraîne de modification notable de l'homogénéité en épaisseur.

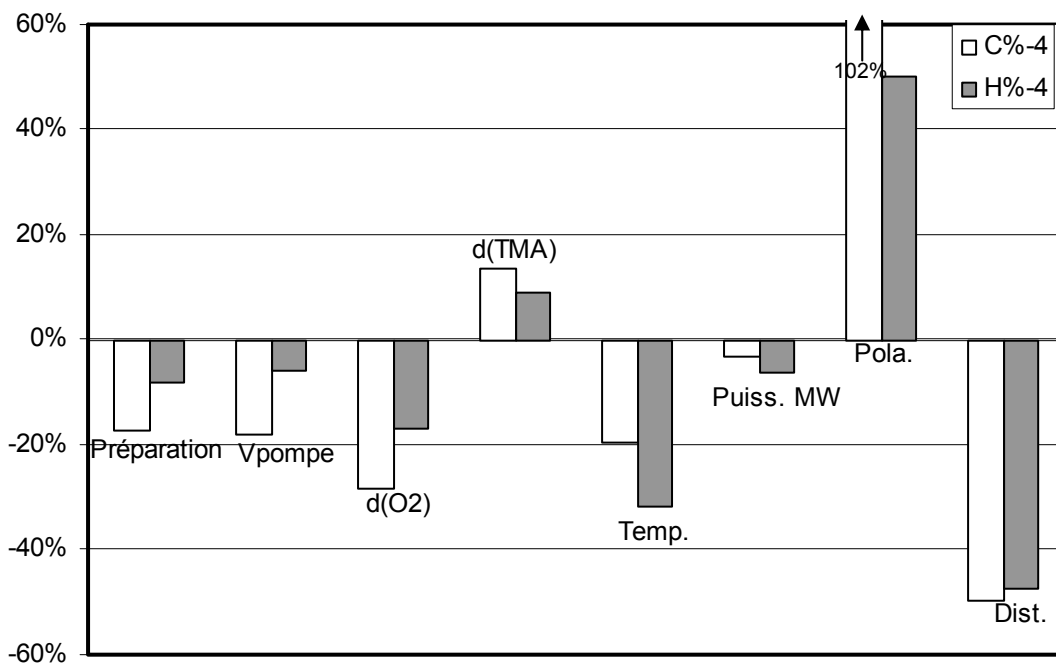


Figure 3.11 : Influence des huit facteurs sur les coefficients d'homogénéité des couches dans la partie centrale (diamètre 4cm)

Afin d'affiner les résultats, il est possible de sélectionner une zone centrale de 4 cm de diamètre et de refaire les calculs des coefficients d'homogénéité. Cette surface est située directement sous l'injecteur ($\varnothing=6\text{cm}$) et correspond, la plupart du temps à la zone où sont positionnés les substrats. Dans ce cas (Figure 3.11), les valeurs obtenues sont plus faibles de

40% en moyenne car les effets de bords sont éliminés. La sensibilité vis-à-vis de la vitesse de dépôt (Figure 3.10) ne semble plus significative et seuls 2 paramètres se détachent : la polarisation et la distance.

II.3.4. Détermination des facteurs importants

Pour déterminer les facteurs les plus importants, un diagramme de Pareto (Figure 3.12) réalisé à partir des poids moyens des facteurs pour chaque propriété (seul le coefficient C% a été pris en compte pour la sortie homogénéité).

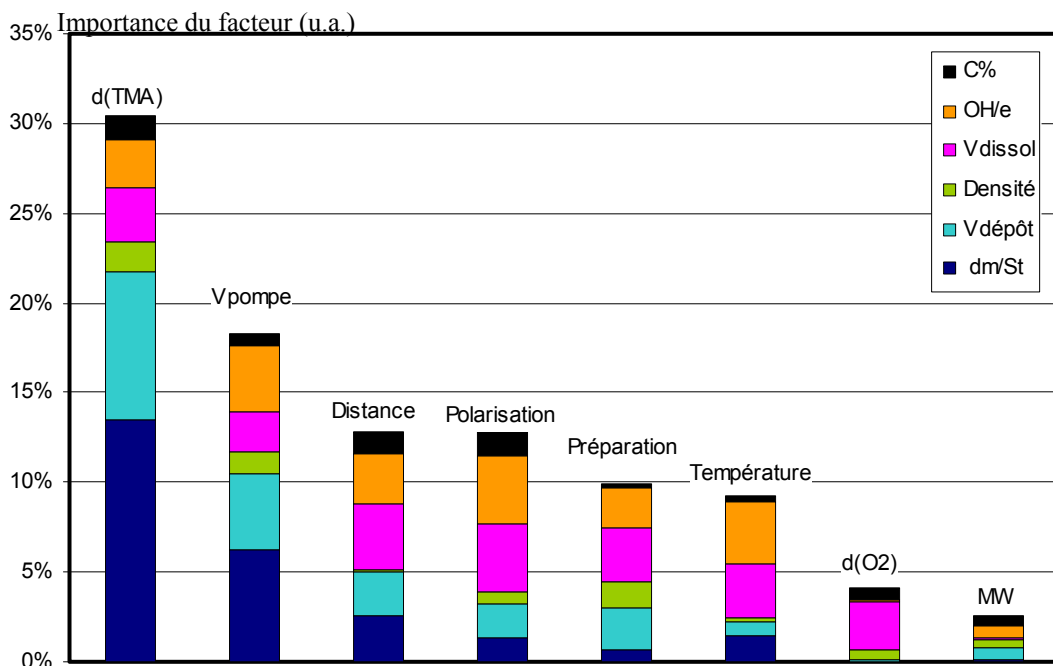


Figure 3.12 : Diagramme de Pareto : importance des facteurs

La Figure 3.12 permet de regrouper les facteurs en trois classes :

- les paramètres importants : Débit précurseur (TMA) et vitesse de rotation de la pompe,
- les paramètres non négligeables : Distance, Polarisation, Préparation et Température,
- les paramètres négligeables : Puissance MW et Débit d'oxygène.

Ce classement est global et ne tient pas compte des particularités de chaque facteur : par exemple, la température et la préparation ont des poids similaires mais ont des influences sur des caractéristiques différentes (moins d'influence sur les vitesses de dépôt pour la température).

II.4. VALIDITE DU PLAN

Afin de valider ce plan d'expérience, 2 essais de vérification (notées A et B dans le Tableau 3-3) permettent de juger de la bonne cohérence du modèle. Ces expériences ont été réalisées avec une combinaison différente des niveaux des 8 facteurs d'entrée. Les valeurs simulées pour les 2 conditions expérimentales (Tableau 3-3) ont été calculées à partir des poids des facteurs (Tableau 3-5).

Le Tableau 3-6 regroupe les valeurs expérimentales et les valeurs simulées par le plan pour les deux conditions des essais de vérifications. Les unités de dm/St, Vdepot et Vdissol sont respectivement $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tableau 3-6 : Comparaison des valeurs simulées et expérimentales pour les 2 essais de vérification : influence des facteurs sur la variation des sorties

	Expérience A			Expérience B			A -> B	
	expérim.	simulée	Diff.	expérim.	simulée	Diff.	Expérim.	plan
dm/St	74,5	78,8	5%	133,0	119,8	10%	++	++
Vdépôt	60,0	81,5	26%	140,0	87,9	37%	++	+
densité	1,65	1,66	0%	1,82	2,29	21%	0	+
Vdissol	5,2	6,5	20%	29,8	13,9	53%	++	+
OH/e	55,1	19,6	64%	4,9	2,9	39%	--	--
C%	26,4	22,0	17%	34,9	49,4	29%	++	++
H%	15,2	12,4	18%	23,2	28,8	19%	++	++

Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées par le plan sont assez importants (de l'ordre de 20%). Cependant, ce plan n'est pas destiné à être prédictif. Il ne renseigne que sur l'évolution globale du système ; il ne faut donc pas comparer les valeurs expérimentales aux valeurs simulées mais les évolutions de celles-ci expérimentales ou calculées. Par exemple, la prise de masse (dm/St) de l'expérience B est supérieure à celle de l'expérience A ; les valeurs simulées suivent la même évolution.

Dans le cas présent, le plan permet bien de prévoir le sens de variation de chaque sortie lorsque les conditions expérimentales passent des conditions A aux conditions B (dernière colonne du Tableau 3-6).

La validité du plan est vérifiée.

II.5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DU PLAN DE CRIBLAGE

Les paramètres les plus importants dans le contrôle du dépôt et des propriétés physico-chimiques des couches sont : le *débit de TMA*, la *vitesse de rotation de la pompe*, la *distance injecteur/substrat* et la *polarisation*.

Cependant, la Figure 3.12 montre que l'influence du *débit de précurseur* organométallique porte à plus de 70% sur les cinétiques de dépôt (en masse et en épaisseur) et que son impact sur les marqueurs de qualité des films reste faible. L'étude paramétrique (Figure 2.27) a montré que les vitesses de dépôt (en masse ou en épaisseur) croissent de façon linéaire avec le débit de TMA (jusqu'à 8 sccm). De plus, compte tenu de l'effet très important du *débit de TMA* sur les vitesses de dépôt, les influences des autres facteurs pourraient être masquées par celui-ci (traitement statistique) et une épaisseur trop importante de dépôt conduirait à un écaillage du dépôt. Ces quatre raisons nous ont conduit à fixer le débit de TMA à la valeur déjà utilisée dans le chapitre II pour l'étude paramétrique (3 sccm).

Le poids du facteur *préparation de surface* (plasma d'argon (50 sccm, 1 Pa, 1000 W, 500 V, 10 min)) n'est pas négligeable (Figure 3.12). En particulier, cette étape de pré-dépôt se traduit systématiquement par un effet positif sur les caractéristiques des couches (Figure 3.9). Nous avons donc choisi de réaliser systématiquement cette opération, comme d'ailleurs pour l'étude paramétrique.

La *puissance micro-onde* ainsi que le *débit d'oxygène* ayant peu d'influence, ils peuvent être fixés à une valeur quelconque dans la plage explorée : nous avons choisi de nous rapprocher des conditions expérimentales de l'étude paramétrique (Tableau 2-7) et nous avons fixé ces deux paramètres à des valeurs respectives de 1600 W et 125 sccm.

En conclusion, ce plan de criblage met bien en évidence les paramètres qui ont peu d'influence sur le système et de choisir ceux qui semblent les plus intéressants pour une étude ultérieure plus précise à travers un plan de surface de réponse pour évaluer l'influence des paramètres sur les propriétés des films et une analyse en composante principale pour chercher des marqueurs de qualité de la couche dans la phase gazeuse.

III. INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES PROPRIETES DES FILMS^(*)

L'influence des 4 paramètres expérimentaux les plus importants (déterminés dans le paragraphe précédent) sur les caractéristiques des films va maintenant être conduite par la technique des plans d'expérience par surface de réponse ainsi que par l'analyse en composantes principales.

III.1. LE PLAN DE SURFACE DE REPONSES

III.1.1. Choix du type de plan

Avec un nombre de facteurs restreints (les quatre plus importants) mais un nombre de modalités plus élevé, le but de ce second plan est de préciser l'évolution des propriétés des films, non plus de façon individuelle comme dans le cas l'étude paramétrique mais dans tout l'espace à n dimensions déterminé par les limites des n facteurs étudiés.

Un plan d'expériences du second ordre avec interaction à quatre facteurs (X_1 à X_4) décrit l'ensemble de l'espace étudié suivant une surface de réponse définie par une équation du second ordre de la forme {3-28} comportant 15 coefficients (A_{ij}) :

$$\begin{aligned}
 Y = & A_0 + A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + A_3 \cdot X_3 + A_4 \cdot X_4 \\
 & + A_{11} \cdot X_1^2 + A_{22} \cdot X_2^2 + A_{33} \cdot X_3^2 + A_{44} \cdot X_4^2 \\
 & + A_{12} \cdot X_1 X_2 + A_{13} \cdot X_1 X_3 + A_{14} \cdot X_1 X_4 + A_{23} \cdot X_2 X_3 + A_{24} \cdot X_2 X_4 + A_{34} \cdot X_3 X_4
 \end{aligned}
 \tag{3-35}$$

Compte tenu du nombre d'inconnues, il faut un nombre d'expériences supérieures à 16. De plus, pour rendre ce plan prédictif, il faut le définir non seulement aux extrémités du plan (comme lors du plan de criblage) mais aussi à l'intérieur de l'espace. Il faut donc répartir les expériences de façon homogène dans celui-ci afin que toutes les parties soient correctement définies. A l'aide du logiciel de plan d'expériences NEMRODW[®], nous avons mis en œuvre un plan type Doehlert à 21 expériences qui fixe de façon précise le nombre et les valeurs des niveaux des facteurs étudiés (Tableau 3-7).

* En collaboration avec Mme A. Bessaudou et Mlle S. Karam (C2M-IRCOM, Limoges)

III.1.2. Définition des facteurs

Les 4 facteurs utilisés ont été déterminés par le plan de criblage : la *polarisation*, la *distance* Injecteur/substrat, la *température* mais aussi la *pression* dissimulée derrière la vitesse de rotation de la pompe et le débit d'oxygène. Les limites de l'espace exploré sont les mêmes que pour le plan de criblage tandis que les nombres et les valeurs des niveaux de chaque facteur sont fixés par le type de plan choisi (Doehlert) (Tableau 3-7).

Tableau 3-7: Nombre de facteurs et leurs niveaux pour un plan de Doehlert du second ordre à 4 facteurs dans l'espace réduit et réel

Facteur	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	P	T	Pol.	D
					Pa	°C	V	cm
Nombre de niveaux	5	7	7	3	5	7	7	3
max	-1	-1	-1	-1	1	100	0	4
min	+1	+1	+1	+1	10	800	500	8
Valeurs des niveaux		-0,86	-0,82			34	164	
	-1	-0,58	-0,61		1	106	236	
	-0,49	-0,29	-0,20	-0,80	3,3	178	379	4,4
	0	0	0	0	5,5	250	450	6
	0,51	0,29	0,20	0,80	7,8	322	521	7,6
	1	0,58	0,61		10	394	664	
		0,87	0,82			467	736	
	dans l'espace réduit (codé sur -1 → +1)				dans l'espace réel			

Des quatre paramètres, la pression est le facteur le plus difficile à régler. Comme une modification de la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire ne permet pas systématiquement d'obtenir la pression désirée, une légère variation (maximum 4%) du débit d'oxygène (que l'on considérera malgré tout constant) permet d'ajuster plus finement la pression à la valeur désirée (Tableau 3-8).

Tableau 3-8: Valeur de la pression pour différents couples vitesse de la pompe / débit d'oxygène

Vitesse de rotation de la pompe (tr/min)	Débit d'oxygène (scm)	Pression (Pa)
40000	125	1,0
22000	130	3,3
19000	125	5,5
17000	119	7,8
16000	125	10,0

III.1.3. Définition des sorties

Les sorties correspondant aux vitesses de dépôt (dm/St, $V_{dep.}$) et aux marqueurs de qualité du film (densité, V_{dissol} , OH/e) sont conservées. Mais, contrairement au plan précédent, l'étude sur l'homogénéité en épaisseur des couches ne sera pas réalisée. Au lieu d'un seul substrat (\varnothing 10 cm), nous avons introduit dans le réacteur des échantillons de taille standard (2cm \times 2cm \times 500 μ m) en silicium en compagnie de substrats métalliques faisant l'objet d'une étude conjointe. Par contre (Tableau 3-4), l'adhérence des films au substrat obtenue par scratch-test a été prise en compte.

Tableau 3-9: Les sorties du plan

Propriétés des films	Espèces du plasma
Prise de masse (dm/St)	O (700,2 nm ; 777,2 nm ; 844,6 nm)
Vitesse de dépôt (V_{depot})	Al (394,4 nm ; 396,1 nm)
Densité	Ar (420,0 nm ; 750,4 nm ; 800,6 nm)
Vitesse de dissolution (V_{dissol})	H α (656,4 nm), H β (486,1 nm)
OH/e	OH, O $_2^+$, AlO
Adhérence (Adh.)	

En plus des caractéristiques des films, la composition de la phase gazeuse sera suivie par spectrométrie d'émission au point éloigné de la décharge (soit à 25,6 cm du centre du quartz et 2 cm en dessous de l'injecteur de précurseur ; Figure 2.42 : fibre en position basse). Les raies d'émission caractéristiques des espèces présentes dans la zone sondée sont analysées en prenant en compte l'intensité seule ou en considérant l'aire des bandes ou bien en travaillant en mode « actinométrie » (Tableau 3-9).

III.1.4. Définition des expériences

Pour une bonne répartition dans l'espace des 21 expériences, leur positionnement est imposé par le choix du plan (Doelhart) et le logiciel NEMRODW[®] nous donne celle du Tableau 3-10. Bien que nous ayons vu que le plan de Doelhart nécessite des valeurs précises pour les niveaux (Tableau 3-7), les valeurs expérimentales obtenues lors de la réalisation des dépôts peuvent être légèrement différentes (Tableau 3-10).

Tableau 3-10 : Les expériences du plan de surface de réponse

N° expérience	Pression (Pa)	Polarisation (V)	Température (°C)	Distance (cm)
	P	Pola.	T	D
1	9,5	243	460	6
2	1,0	250	455	6
3	7,2	467	460	6
4	3,2	34	500	6
5	7,2	34	465	6
6	3,2	465	465	6
7	7,8	322	770	6
8	3,0	178	164	6
9	8,0	178	164	6
10	5,2	394	164	6
11	3,0	322	736	6
12	5,2	106	736	6
13	8,2	320	526	7,6
14	3,0	178	379	4,4
15	7,8	178	379	4,4
16	5,2	394	395	4,4
17	5,2	250	655	4,4
18	3,1	330	530	7,6
19	5,7	110	535	7,6
20	5,5	250	236	7,6
21	5,2	250	450	6

En complément du plan de surface de réponses qui permet une analyse prédictive des données, des Analyses en Composantes Principales (ACP) des relations entrées/sorties et sorties/sorties ont été effectuées afin d'obtenir des résultats plus descriptifs et finalement, de tenter de corrélérer les propriétés des dépôts avec la composition du plasma.

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les valeurs des différentes sorties du plan de surface de réponses sont regroupées dans le Tableau 3-11.

Ce plan d'expériences est destiné à être prédictif en donnant des valeurs expérimentales prévues. Nous pouvons remarquer que pour certaines sorties la gamme de variation est assez large (attaque, adhérence).

Tableau 3-11 : Valeurs des propriétés des dépôts pour les 21 expériences du plan

Exp.	dm/St	Vdepot	Vdissol	densité	OH/e	Adh.
	$\mu\text{g.cm}^{-1}.\text{min}^{-1}$	nm.min^{-1}	nm.s^{-1}			N
1	7,3	110,5	218,0	0,92	59,7	3,5
2	25,9	125,1	1,9	1,73	0,0	22,0
3	13,9	70,3	7,8	1,98	18,2	3,0
4	23,5	121,5	19,0	1,78	65,3	2,0
5	15,7	93,8	262,8	1,62	71,6	2,0
6	23,9	92,0	1,4	2,66	0	6,0
7	9,6	59,8	38,3	2,22	35,4	18,0
8	21,7	112,8	10,9	2,05	24,0	1,0
9	20,1	114,5	316,3	1,32	53,9	2,0
10	19,9	122,5	12,0	1,09	12,4	1,0
11	24,6	83,3	0,3	3,26	0,1	8,0
12	16,6	82,3	22,4	1,67	56,2	3,0
13	11,9	52,3	36,0	2,45	33,0	20,0
14	30,0	128,5	2,4	2,22	9,1	1,5
15	22,4	168,0	108,3	1,93	40,5	5,0
16	27,5	95,8	2,0	2,32	22,3	12,0
17	25,4	130,5	0,8	2,21	6,5	8,0
18	18,4	82,3	1,4	1,70	0	11,0
19	12,6	79,5	10,8	1,97	52,0	3,0
20	15,7	138,5	131,0	0,93	41,5	4,0
21	9,3	99,0	3,5	0,81	36,9	2,0

La Figure 3.13, qui résume les résultats du traitement statistique des données par diagramme à boîte à moustaches (détaillé dans le paragraphe I.1) montre que la majorité des propriétés présente une distribution relativement symétrique (médiane \approx moyenne).

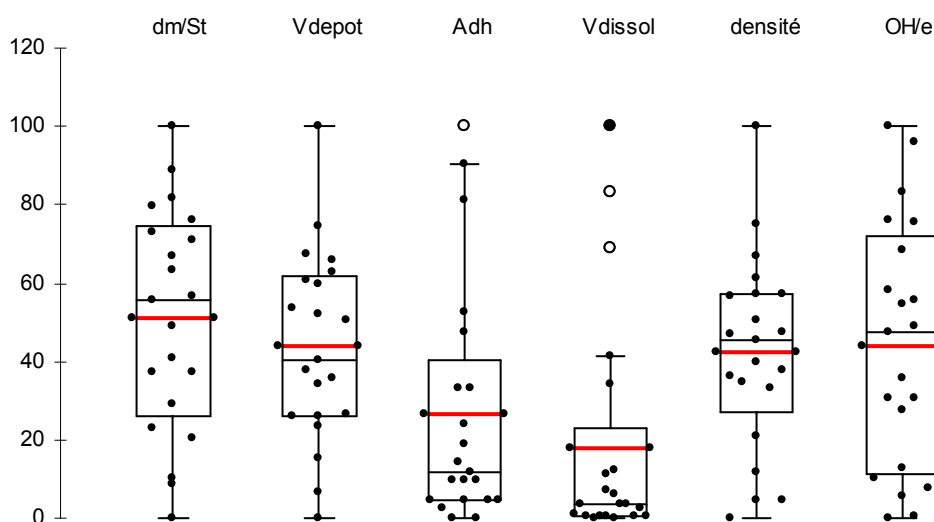


Figure 3.13 : Etude statistique des résultats des sorties du plan : boxplot ou diagramme à boîte à moustaches

Cependant, pour l'adhérence et la vitesse de dissolution, cette distribution est allongée vers les grandes valeurs : des points atypiques apparaissent pour ces deux séries. Pour l'adhérence, en revanche, l'écart n'est pas très important et n'a qu'une incidence faible sur les résultats. La vitesse de dissolution présente 3 valeurs atypiques qui pourraient fausser de façon significative les résultats : il faudra donc, par la suite, considérer les résultats de vitesse de dissolution avec précaution.

III.3. VALEURS DES COEFFICIENTS ET STATISTIQUE DE L'ETUDE

Les valeurs des 15 coefficients (A) de la fonction décrivant le plan ainsi que les coefficients statistiques pour chacune des sorties du plan sont regroupés dans le Tableau 3-12.

Tableau 3-12 : Coefficients de la fonction des réponses du plan et coefficients statistiques

Coeff.	Vdepot	dm/St	OH/e	densité	Vdissol	Adh
	nm.min ⁻¹	µg.cm ⁻² .min ⁻¹	<i>u.a.</i>		nm.s ⁻¹	N
Fischer	3,6%	0,0%	1,2%	7,2%	1,3%	60,4%
r ²	91,4%	99,0%	94,2%	88,7%	94,1%	67,4%
r ² aj	80,0%	97,6%	86,5%	73,6%	86,2%	24,0%
Q ²	-19,2%	78,2%	11,8%	-49,3%	30,2%	-820,7%
A ₀	96,66	8,42	389,49	0,81	12,14	-0,31
A _T	-27,30	-2,48	-22,81	0,52	-62,05	5,27
A _P	-6,21	-7,92	241,43	-0,36	123,13	-0,45
A _V	-15,97	-0,03	-289,17	0,23	-80,26	4,28
A _D	-25,97	-7,06	93,83	-0,26	6,36	1,53
A _{TT}	-4,70	9,27	-56,28	1,06	36,89	3,81
A _{PP}	24,42	8,94	-87,36	0,58	111,54	15,50
A _{VV}	-9,60	11,40	46,34	1,41	68,66	0,14
A _{DD}	19,74	12,51	-161,52	1,12	-7,47	8,41
A _{TP}	-11,16	-7,62	-120,56	-0,21	-90,03	4,78
A _{TV}	-26,59	1,46	21,75	1,36	74,11	0,43
A _{TD}	-56,32	-0,62	-118,71	0,79	-99,78	0,37
A _{PV}	2,51	-1,55	103,78	-0,31	-147,17	-1,01
A _{PD}	-40,26	3,18	-8,39	0,80	21,29	1,62
A _{VD}	19,82	0,67	-176,29	-0,18	3,84	-3,87

A part l'adhérence, le coefficient de Fischer de chaque sortie (coefficient statistique évaluant la part de la réalité non représentée par le plan) est inférieur à 8 %, démontrant que la fonction polynomiale calculée décrit correctement l'évolution de la sortie dans le plan. Ceci induit des valeurs de coefficient de corrélation élevées (supérieures à 89% pour r^2 et supérieures à 70% pour r^2_{aj}). Le coefficient de corrélation prédictif (Q^2) étant relativement faible

(maximum 80%), la loi utilisée n'est valable que dans l'espace considéré. Malgré une grande dispersion des valeurs, les coefficients statistiques pour la vitesse d'attaque sont convenables et pourront donc être utilisés pour simuler les valeurs du plan.

Compte tenu des facteurs statistiques les résultats obtenus pour l'adhérence (coefficient de Fischer = 60% : plus de la moitié de la réalité n'est pas représentée par le plan) seront à prendre avec beaucoup de précaution. La Figure 3.14 représente la relation entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par le plan pour la prise de masse et l'adhérence comparée à la droite de pente 1.

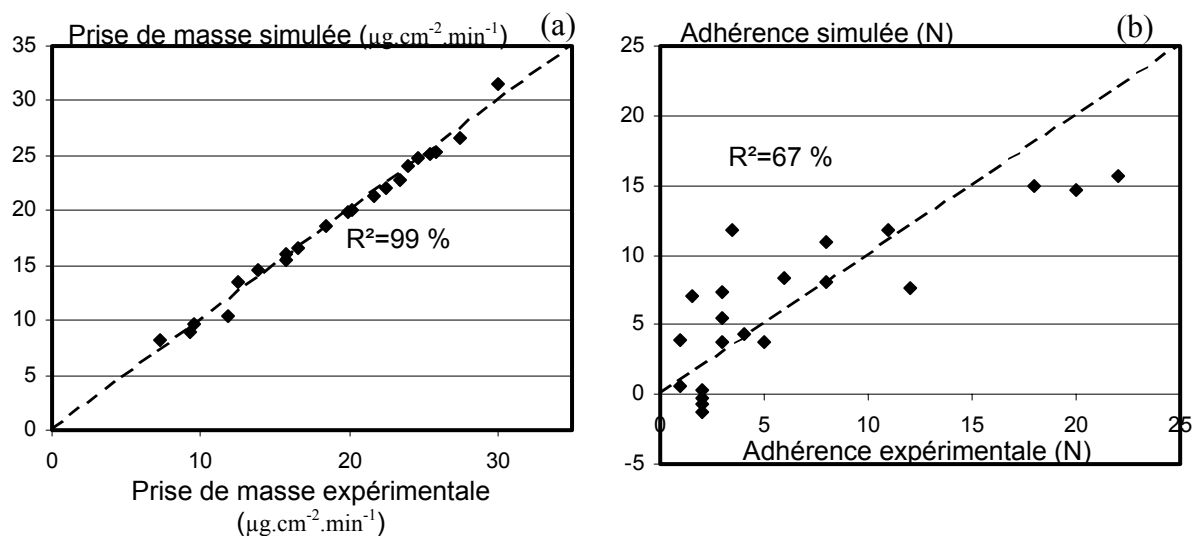


Figure 3.14 : Relation entre valeurs calculées et valeurs simulées pour (a) la prise de masse et (b) l'adhérence

Si la représentativité du plan est élevée (coefficient de Fischer faible (0%) pour la prise de masse), les couples valeur expérimentale/valeur calculée sont bien répartis le long de cette droite. Au contraire, la fonction polynomiale utilisée pour décrire le plan ne permet pas de simuler correctement les valeurs d'adhérence : pour les faibles valeurs, le plan surestime les valeurs d'adhérence tandis que pour les valeurs élevées il les sous-estime. L'utilisation d'un algorithme de transformation de type logarithmique (déjà utilisé pour le plan de criblage) ne permet pas d'atteindre une représentativité suffisante du plan (coefficient de Fischer = 30%). Ce facteur ne va donc pas être étudié par cette technique d'analyse de données.

III.4. PREMIERE APPROCHE PAR ACP

Les 21 expériences qui nous ont permis de réaliser le plan fournissent suffisamment de données pour procéder à un traitement par Analyse en Composante Principales (ACP) en incorporant dans l'étude les paramètres expérimentaux (pression, température, polarisation mais en excluant la distance qui ne présente pas assez de niveaux). Dans ce paragraphe, nous nous intéressons uniquement aux relations entrée/sortie ; les corrélations sortie/sortie seront traitées après le plan de surface de réponse (§ III.8).

A partir d'un espace à 9 dimensions (3 facteurs et 6 sorties du plan), l'ACP permet de représenter plus de 75% de l'information (38%, 25% et 13% respectivement pour les 3 axes) dans un espace à trois dimensions dont deux plans principaux sont représentés sur la Figure 3.15 (le troisième plan Axe2/Axe 3 n'est pas représenté car il n'apporte pas d'information supplémentaire).

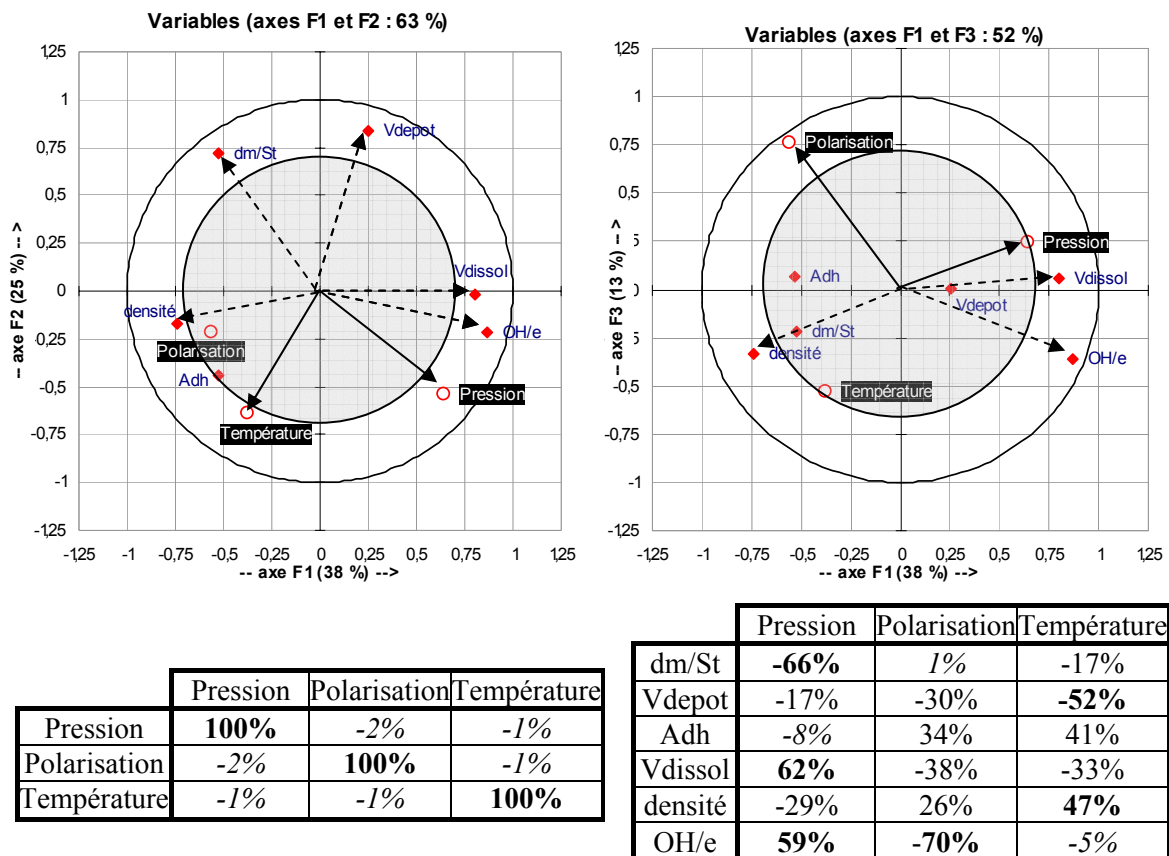


Figure 3.15 : Etude par ACP de la relation entre propriétés des dépôts et paramètres expérimentaux : projection dans 2 plans principaux et tableaux des corrélations

Compte tenu de la limite de significativité, toutes les projections ayant une norme inférieure à 0,7 ne sont pas prise en compte sur les cercles de corrélation (disque intérieur). De leur côté, la significativité des coefficients de corrélation est par définition fixée à $2/\sqrt{N}$ [195] soit $2/\sqrt{21} = 43,6\%$ (en valeur absolue) : les coefficients significatifs seront indiqués en gras dans le tableau tandis que ceux non significatifs (valeur absolue inférieure à 10%) seront en italiques.

Les coefficients de corrélation entre les paramètres expérimentaux (pression, polarisation, température) sont très faibles (1-2%) ce qui démontre leur indépendance (pas de corrélation entre 3 facteurs), base du choix par le logiciel NEMRODW[®] des expériences nécessaires au calcul du polynôme décrivant plan de surface de réponse. La projection de ces vecteurs dans les plans principaux ne permet de déterminer cette indépendance qu'entre la température et la pression (plan Axe1/Axe2) et la pression et la polarisation (plan Axe1/Axe3).

Les corrélations entre les entrées et les sorties du plan montrent que la *pression* (lorsqu'elle augmente) contrôle non seulement la qualité du film (induisant une augmentation de vitesse de dissolution et du taux d'OH) mais aussi les vitesses de dépôt (forte corrélation négative avec la prise de masse). Ces résultats confirment bien ceux obtenus par l'étude paramétrique et le plan de criblage.

La polarisation a un effet moins important mais entraîne une diminution du taux d'impureté OH sans incidence sur la prise de masse.

Une augmentation de température entraîne une augmentation de la densité et une diminution de la vitesse de dépôt sans modification du taux d'OH. Cette dernière variation est contradictoire par rapport aux résultats obtenus par les deux autres types d'analyse de données (étude paramétrique et plan de criblage). Mais il faut rappeler que l'ACP ne prend en compte que des directions c'est-à-dire des évolutions linéaires entre les paramètres. L'existence des maxima au centre du domaine peut conduire à des corrélations faibles qui traduisent seulement le fait qu'il n'y a pas de variation linéaire entre les facteurs.

Les résultats mis en évidence par cette première approche par ACP sont cohérents avec ceux déjà obtenus. Cependant, les 2/3 des coefficients de corrélation ayant des valeurs

comprises entre 10 et 47%, il est difficile d'établir des corrélations nettes entre ces variables. L'ACP donne des résultats limités parce qu'elle ne renseigne que sur l'influence directe d'un paramètre sur l'autre sans tenir compte des effets de non-linéarité. L'exploitation des surfaces de réponses issues du plan d'expérience dont l'étude offre une approche plus précise des variations des paramètres (détermination des effets croisés des paramètres) et met en évidence les conditions expérimentales optimales pour les marqueurs de qualité des couches.

III.5. PRESENTATION DES RESULTATS ET DE LA PERTINENCE DU PLAN D'EXPERIENCES

Les valeurs des sorties peuvent être simulées pour chaque quadruplet (T, P, Pola, D) par la fonction polynomiale représentative du plan (équation {2-1}). Cependant, il est impossible de représenter et de visualiser un espace à 5 dimensions (4 paramètres + 1 sortie). Le nombre maximum de dimensions pouvant être représentées étant égales à 3 (1 facteur sur chaque axe (soit 2) et un codage en couleur pour la sortie), les deux autres paramètres doivent avoir des valeurs fixes. La variation des deux paramètres restants peut être représentée en multipliant les graphiques en trois dimensions pour des valeurs différentes des deux autres paramètres : si on impose la modification d'un paramètre sur une ligne et de l'autre sur une colonne, nous pouvons représenter l'ensemble des influences des 4 paramètres sur la sortie considérée. Six représentations sont possibles en modifiant le couple de paramètres qui permet de dessiner le graphique en 3 dimensions (température/pression, température/polarisation, température/distance, pression/polarisation, pression/ distance, distance/polarisation).

Par exemple, la Figure 3.16 est une représentation de l'évolution de la quantité d'OH dans le film (OH/e) en fonction des quatre facteurs du plan (température, distance, pression, polarisation). Chaque graphique en 3D représente l'évolution de la quantité d'OH en fonction de la *polarisation* (en abscisse) et de la *pression* (en ordonnée) pour une valeur de *température* et une valeur de *distance* données. Sur une horizontale (+ 1D) et une verticale (+ 1D), est représenté le même graphique mais respectivement pour une valeur de *température* et de *distance* différente : nous obtenons donc une représentation en 5 dimensions balayant bien l'ensemble du domaine exploré.

Afin de simplifier les représentations, les valeurs affichées sur les graphiques seront normalisées par rapport au maximum que peut atteindre la sortie dans le domaine exploré et le code couleur est basé sur le fait que plus la valeur est élevée plus la couleur représentative de

la gamme est chaude (du bleu vers le marron) tandis que les valeurs négatives seront représentées en blanc. En effet, dans le cas présent, bien que les valeurs de OH/e utilisées pour construire le plan soient toutes positives, le polynôme décrivant celui-ci étant défini de \mathbb{R} vers \mathbb{R} , certaines solutions mathématiques peuvent être négatives : le plan ne permet donc pas une réelle prédictivité physique des valeurs de sorties.

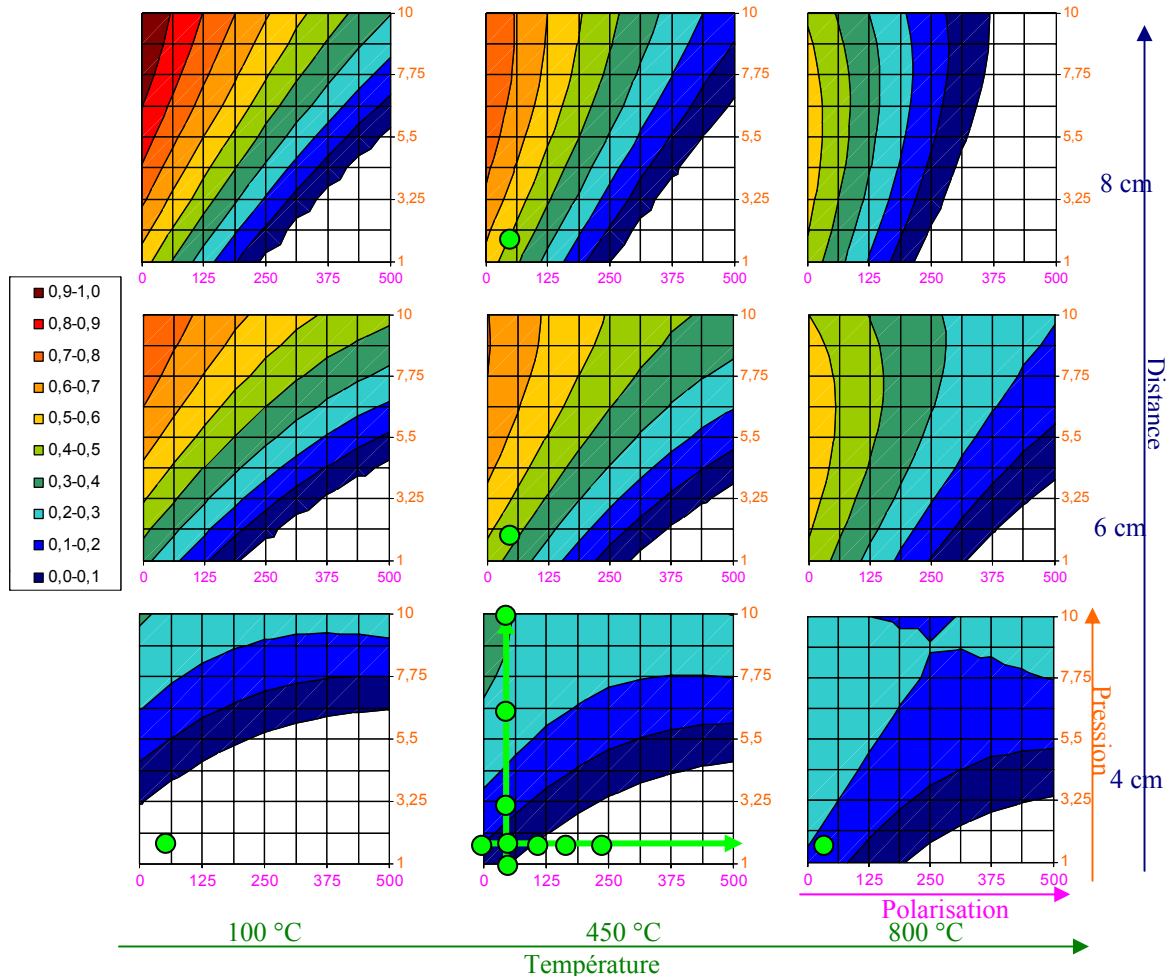


Figure 3.16 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs du plan sur le taux d'OH (aire de la bande OH normalisée par l'épaisseur) dans le film

Les expériences réalisées lors de l'étude paramétrique (Chapitre II) pour les variations des 4 paramètres (pression, température, polarisation, distance) sont indiquées sur la Figure 3.16 par les points verts ; le point central de l'étude paramétrique étant situé dans les conditions 2 Pa, 550°C, 50V, 4cm, les points sont donc situés au plus près dans les graphiques correspondants (450 °C au lieu de 550°C pour la température). Nous remarquerons que l'étude paramétrique n'étudie qu'une partie limitée de l'espace qui se traduit par 2 droites

composées de 5 points sur 1 schéma (450°C, 4cm) mais 1 seul point sur les autres de la même colonne et de la même ligne. A partir d'un nombre équivalent d'expériences (21 pour le plan au lieu de 5 expériences pour les quatre paramètres soit 20 expériences pour l'étude paramétrique), les renseignements fournis par le plan sont beaucoup plus importants.

Dans un premier temps nous allons traiter de l'influence des 4 paramètres sur les marqueur de qualité des films (densité, vitesse de dissolution taux d'OH) afin de déterminer les meilleures conditions pour réaliser les dépôts. Autour de ces conditions, une étude de l'influence des vitesses de dépôt sera menée.

III.6. INFLUENCE SUR LES PROPRIETES DES DEPOTS

III.6.1. Influence sur le taux d'OH

Afin de compléter les informations décrites sur la Figure 3.16, représentant sur chaque graphique l'évolution de la quantité d'OH en fonction de la polarisation et la pression, il est utile de représenter la figure opposée c'est-à-dire celle avec la température et la distance dans le graphique central (Figure 3.17).

Les facteurs principaux influant sur la quantité d'OH dans le film sont la pression et la polarisation. Une diminution de la pression dans le réacteur entraîne une forte diminution de la quantité d'OH incorporée dans le film (Figure 3.17) tandis qu'une augmentation de la polarisation conduit au même résultat. Ces évolutions sont plus marquées à faible température et longue distance (variation dans le domaine de pression et de polarisation beaucoup plus importante à 8cm/100°C qu'à 4 cm/800°C).

Les évolutions de la quantité d'OH présent dans le film induites par la modification de la distance et de la température sont plus faibles que pour la pression et la polarisation. Mais à faible polarisation (inférieure à 250V), la quantité d'OH augmente lorsque la distance injecteur/substrat croît tandis que la température ne permet une diminution des OH qu'à longue distance (Figure 3.17). A forte polarisation, les valeurs de quantité d'OH sont faibles ce qui entraîne de faibles variations.

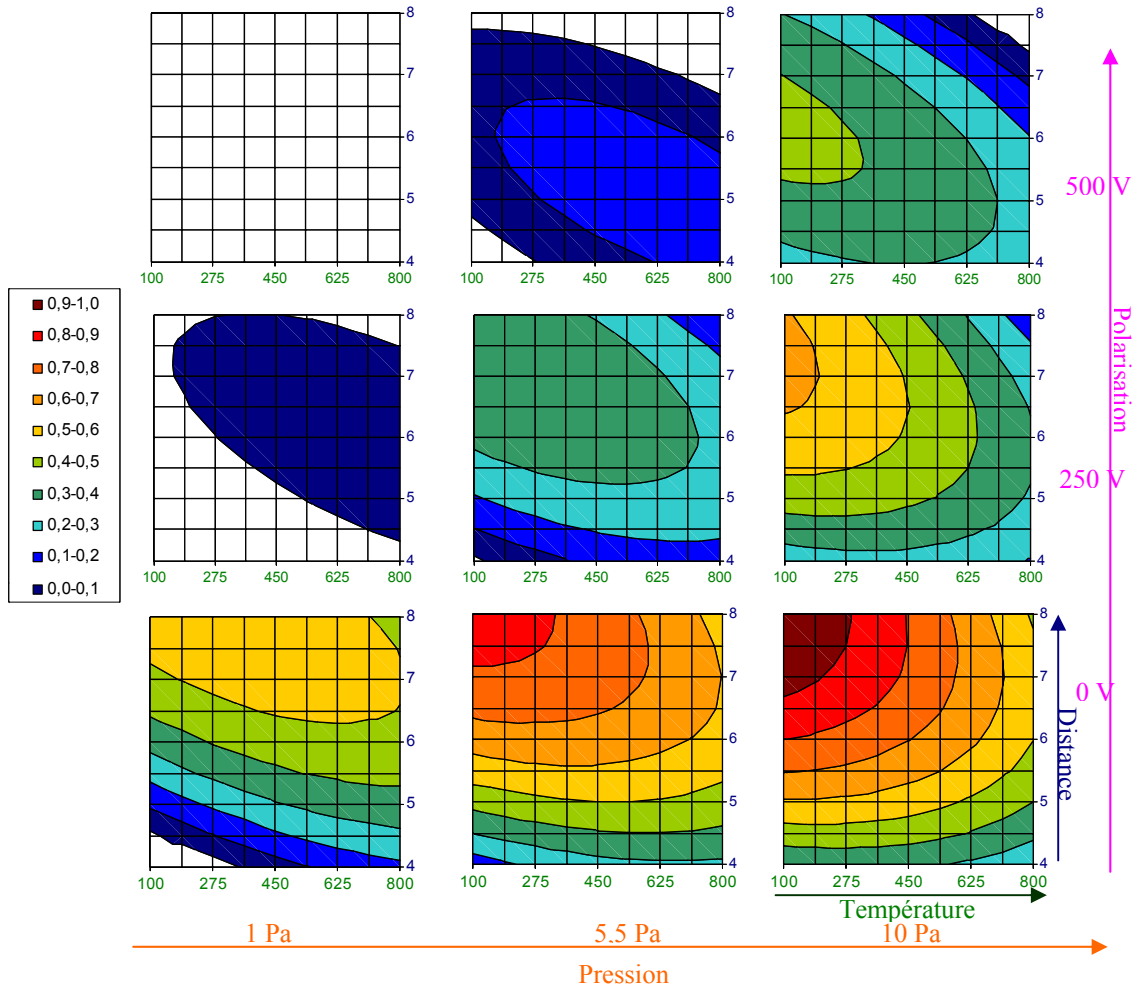


Figure 3.17 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs du plan sur l'aire de la bande OH normalisée par l'épaisseur du film

A partir de l'équation du plan, les extrema peuvent être déterminés. Le maximum d'OH dans le film sera obtenu dans les conditions de forte distance (8 cm), sans polarisation (0V), à forte pression et basse température. Des couches contenant très peu d'OH peuvent être obtenues pour différentes distances injecteur-substrat dans diverses conditions, imposées par la pression dans l'enceinte. Par exemple, à 4 cm, 1 Pa, la polarisation et la température n'ont pas d'effet. En revanche, si la distance ou la pression augmente, il faut augmenter la polarisation afin de conserver un faible taux d'OH. Ainsi, à 8 cm et 10 Pa, une polarisation de 500 V est nécessaire couplée à une forte température.

III.6.2. Influence sur la vitesse de dissolution

L'évolution de la vitesse de dissolution en fonction des quatre paramètres expérimentaux est représentée sur la Figure 3.18 suivant 2 représentations différentes : sur la Figure 3.18a, l'évolution est représentée suivant le plan principal (qui permet de dessiner le graphique en 3D) Température/Polarisation tandis que la Figure 3.18b représente le même espace en croisant les paramètres (Pression/Distance pour le graphique central). Comme dans le cas précédent, des valeurs négatives apparaissent bien que toutes les valeurs expérimentales des 21 expériences soient positives.

D'un point de vue global, une diminution de la pression ainsi qu'une augmentation de la polarisation et de la température entraînent une diminution sensible de la vitesse de dissolution du film. Au contraire, la distance n'a pas d'effet majeur sur l'ensemble du domaine.

Le maximum de vitesse de dissolution du film est obtenu pour des distances relativement élevées (6 à 8 cm), sans polarisation, à forte pression et basse température.

Les minima observés dépendent beaucoup de la pression dans le réacteur qui impose des gammes de température et de polarisation différentes (la distance n'ayant quasiment pas d'effet). Ainsi, à 1 Pa, l'utilisation d'une polarisation limitée (0-250 V) est préférable. Appliquer des fortes polarisations et hautes températures conduit à une augmentation de la vitesse de dissolution. A 100°C, au contraire, la polarisation n'a pas d'influence. Une augmentation de pression (5,5 Pa) doit être compensée soit par une augmentation de la température soit par une augmentation de la polarisation. En aucun cas, on doit fixer simultanément une faible température et une faible polarisation mais les conditions extrêmes (800°C, 500V) conduisent aussi à des vitesses de dissolution faibles même à forte pression (10 Pa).

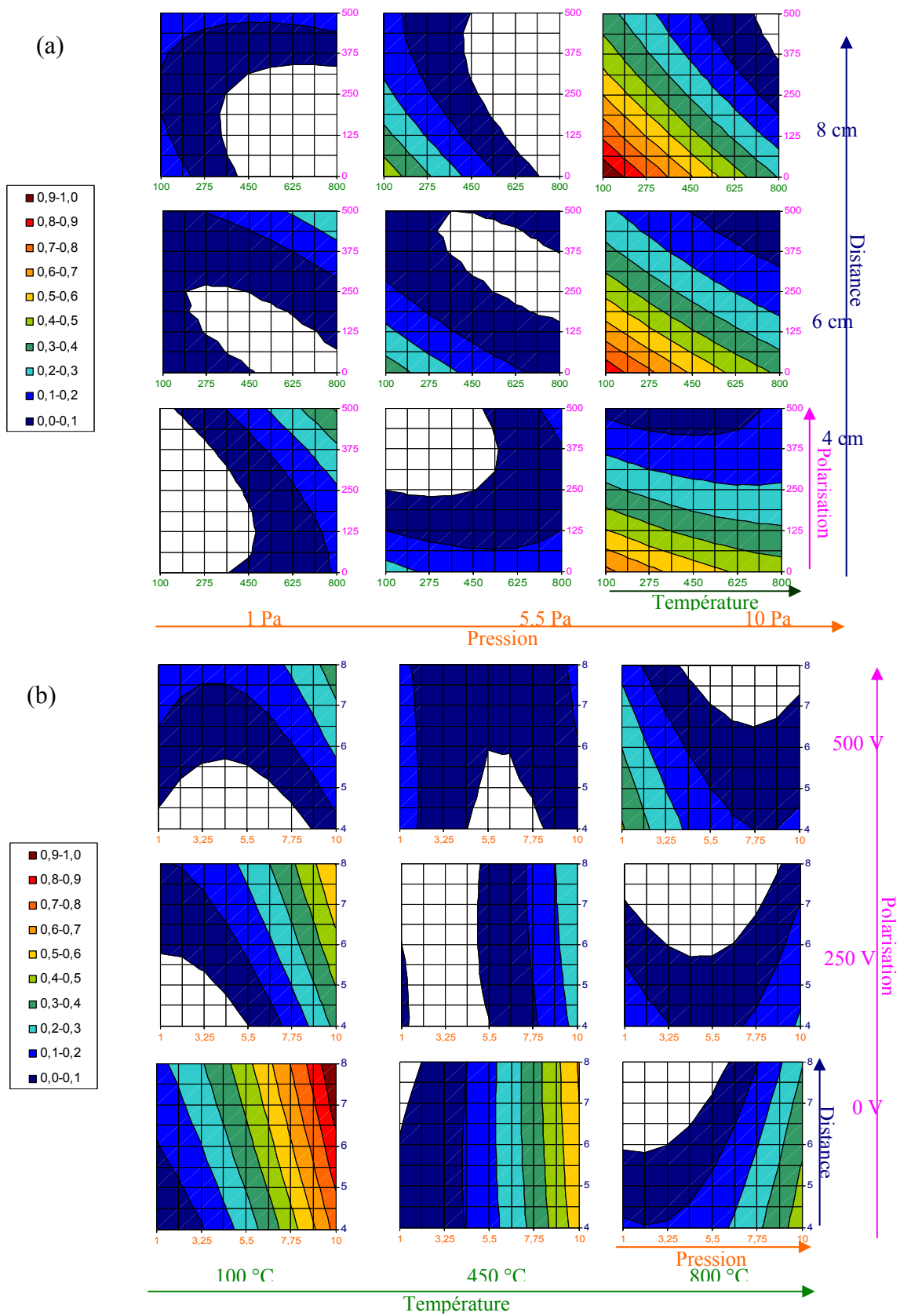


Figure 3.18 : Représentation en « 5D » de l'influence des 4 facteurs sur la vitesse de dissolution suivant 2 plans principaux : (a) température/polarisation, (b) Pression/Distance

III.6.3. Influence sur la densité

L'évolution de la densité en fonction des quatre paramètres expérimentaux est représentée sur la Figure 3.19 suivant 2 représentations différentes : sur la Figure 3.19a, l'évolution est représentée suivant la plan principal Température/Polarisation tandis que la Figure 3.19b représente le même espace en croisant les paramètres (Pression/Distance pour le graphique central).

Dans ce cas, aucune valeur simulée n'est négative mais dans certains cas des valeurs de densité irréalistes sont obtenues : pour le maximum de densité (800 °C/1 Pa/500 V/4 cm), la valeur simulée par le plan est égale à 7,52. Ceci n'est pas réaliste sachant que la densité théorique de l'alumine est de 3,98 (alumine α). Cependant, nous pouvons regarder globalement l'influence locale des paramètres sur la variation de densité du film.

D'une façon générale, une faible densité de couche sera obtenue à forte pression et basse température, en polarisant la couche pour des distances injecteur/substrat supérieures à 4cm. Un minimum est visualisé entre 100 et 450 °C, 6 et 8 Pa, 250 V, 6 cm. Ce minimum entraîne un fort couplage entre les 4 quatre paramètres : les influences d'un paramètre sont la plupart du temps inversées pour les valeurs hautes et les valeurs basses des autres paramètres (par exemple, sur la Figure 3.19a une température de 800°C est néfaste à la densité à basse polarisation mais l'améliore à haute polarisation).

Différentes conditions conduisent à une forte densité (Tableau 3-13). Les trois premières se caractérisent, à différentes distances, par une polarisation et une température élevées (respectivement 500 V, 800°C), une faible pression (1 Pa) hormis à 8 cm où ce paramètre a peu d'influence. La condition 4 est moins marquée mais elle correspond à des conditions opposées à celle n°1 en terme de polarisation et de température, sauf pour la pression (valeur basse).

Tableau 3-13 : Conditions expérimentales pour observer un maximum de densité

Condition	Distance	Polarisation	Pression	Température
1	4 cm	500 V	1 Pa	800 °C
2	4-8 cm	500 V	1 Pa	800 °C
3	8 cm	500 V	1-10 Pa	800 °C
4	4 cm	0 V	1 Pa	100 °C

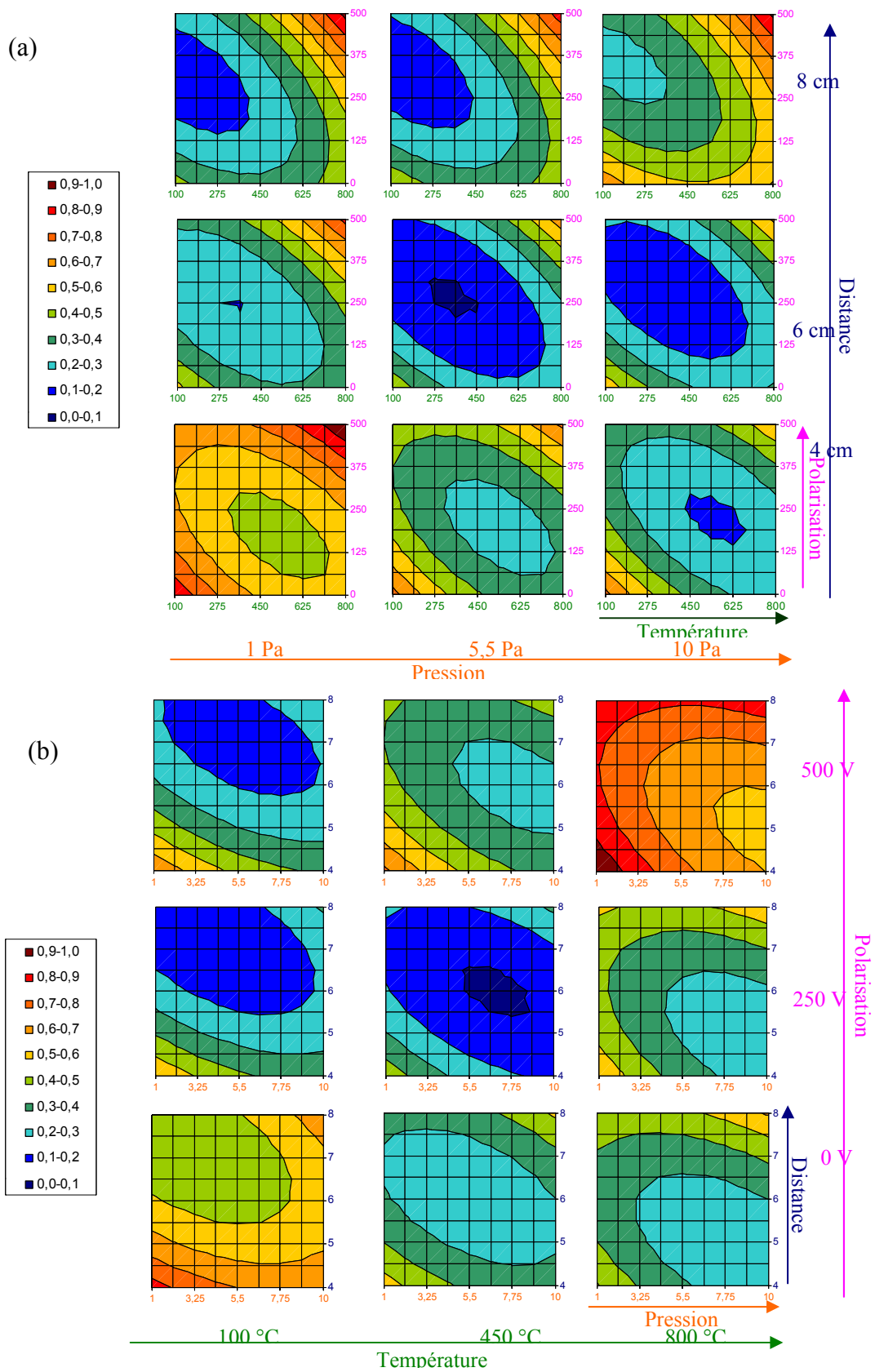


Figure 3.19 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la densité suivant 2 plans principaux : (a) température/polarisation, (b) Pression/Distance

III.6.4. Récapitulatif

A partir de ces trois caractéristiques des films, il est possible de conclure que la modification des valeurs des paramètres d'entrée (température, pression, polarisation, distance) conduit à des variations des propriétés des films très différentes.

Il s'agit maintenant de comparer les conditions expérimentales permettant d'obtenir des caractéristiques de couches de qualité optimale, à savoir faible vitesse de dissolution, faible quantité d'OH et forte densité. Le Tableau 3-14 regroupe ces conditions pour les trois caractéristiques étudiées.

Tableau 3-14 : Valeur du quadruplet (T, P, V, D) pour les extrema des 3 sorties étudiées

	Bonnes conditions				Mauvaises conditions			
	Distance	Pola.	Pression	Temp.	Distance	Pola.	Pression	Temp.
OH/e	4	0	1	100	8	0	5,5-10	100
	4-8	250-500	1	100-800				
	4	250-500	5,5	100				
	8	500	5,5	100-800				
	8	500	10	800				
Vitesse de dissolution	4-8	0-250	1	100-800	6-8	0	10	100
	4-8	0-500	5,5	450-800				
	4-8	250-500	5,5	100-450				
	4-8	500	10	800				
Densité	4-8	500	1	800	6	250	6-8	100-450
	8	500	1-10	800				
	4	0	1	100				
Bilan	4	0	1	100	6-8	0-250	6-8	100
	8	500	1-10	800				

Les conditions à éviter sont évidentes et s'appliquent aux trois caractéristiques : distance élevée, pressions élevées, basse température et absence ou faible polarisation.

Par ailleurs, l'analyse des résultats montre que ce procédé de dépôt permet la réalisation de couches minces d'alumine ayant de bonnes caractéristiques dans des conditions très différentes :

- Si la pression est fixée à 1 Pa, il existe une condition commune aux trois propriétés qui consiste à ne pas polariser la couche (0 V), à la chauffer au minimum (100 °C) et à se rapprocher de l'injecteur de TMA (4 cm),
- L'autre possibilité est indépendante de la pression (1 à 10 Pa) mais, en revanche, elle nécessite des conditions sévères en terme de polarisation (500 V) et de température (800 °C) pour une distance élevée (8 cm). Ce compromis correspond à une vitesse de dissolution très faible mais non minimale.

Ces résultats montrent également que l'on ne peut pas corrélérer systématiquement entre eux les marqueurs de qualité considérés. Par exemple, on peut obtenir une faible vitesse de dissolution avec une quantité d'OH non négligeable (cas des faibles polarisations) et une très grande variation de la densité.

Ceci suggère que la vitesse de dissolution n'est pas uniquement liée au taux d'impureté dans la couche mais aussi à un facteur morphologique (rugosité, croissance, cristallographie...). Une remarque identique peut être réalisée en corrélant la teneur en OH dans la couche avec la densité. Un minimum de densité correspond à un minimum d'OH mais l'inverse n'est pas toujours vérifié. Des conditions correspondant à peu d'OH peuvent conduire à des variations très importantes de la densité. Enfin, des couches de densité variable (faible ou forte) pourront être attaquées à des vitesses pratiquement identiques.

Les conditions expérimentales qui conduisent à de bonnes caractéristiques sont maintenant identifiées et il est intéressant de connaître les prises de masse et les épaisseurs correspondantes. Il faut noter que les tendances révélées par l'ACP sont confirmées (corrélations facteurs/sorties) sauf pour la densité/température (Figure 3.15) qui présente un coefficient de corrélation limite de 47%. L'analyse du plan d'expériences apporte des informations plus détaillées que l'étude paramétrique et l'ACP.

III.7. INFLUENCE SUR LES VITESSES DE DEPOT

Nous allons, dans un premier temps, présenter les résultats globaux concernant la prise de masse et la vitesse de dépôt puis dans un second temps ceux correspondant aux conditions permettant l'obtention de couches ayant de bons marqueurs de qualité.

III.7.1. Influence sur la prise de masse

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des quatre paramètres expérimentaux est représentée sur la Figure 3.20 suivant 2 représentations différentes : sur la Figure 3.20a, l'évolution est décrite suivant le plan principal Pression/Distance tandis que la Figure 3.20b représente le même espace en croisant les paramètres (Température/Polarisation pour le graphique central).

Le maximum de prise de masse est obtenu lorsque les effets d'une pression faible (1 Pa) et d'une courte distance (4 cm) sont cumulés. Dans ces conditions, une forte température (800°C) augmente légèrement la prise de masse alors que la polarisation a peu d'influence. En effet, la pression et la distance sont les paramètres les plus importants : si on compare uniquement les variations, la Figure 3.20a montre qu'à 4 cm et 5,5 ou 10 Pa ainsi qu'à 1 Pa et 6 ou 8 cm, il est possible d'obtenir des résultats quasi-identiques. L'influence de la température est légèrement différente : elle favorise la prise de masse à basse pression mais à un effet contraire à 4 cm et forte pression.

Le domaine de variation des paramètres expérimentaux conduisant à une faible prise de masse est très étendu : il recouvre les domaines à forte distance (6-8 cm) et/ou à forte pression (5,5-10 Pa). Dans ce cas, des températures supérieures à 450°C limitent aussi la prise de masse. La polarisation a toujours peu d'influence mais présente un minimum systématique vers 250 V. L'absence de polarisation (0 V) ou une valeur très élevée (500V) entraîne une légère augmentation de la prise de masse.

Utilisation d'outils statistiques

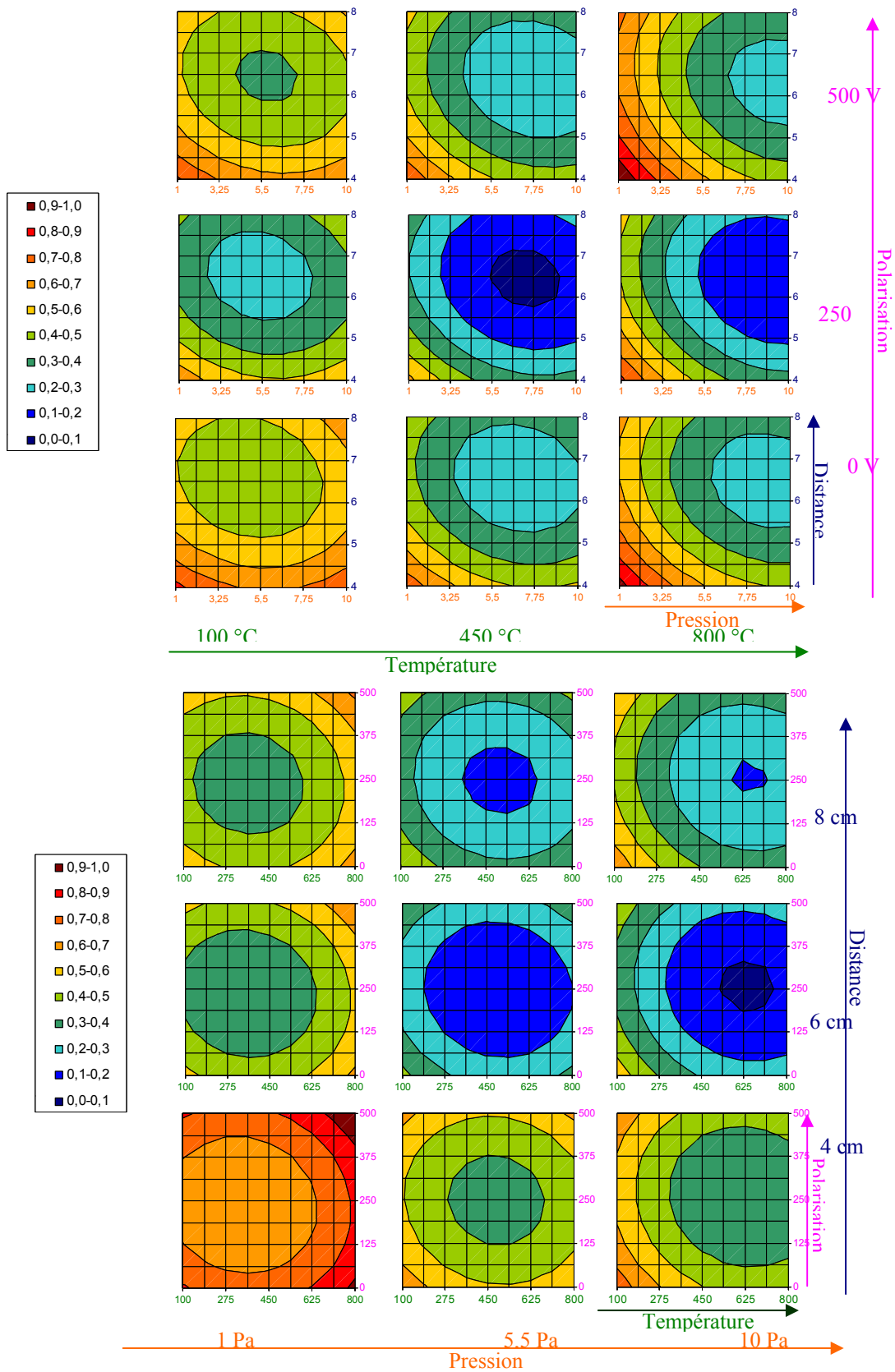


Figure 3.20 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la prise de masse suivant 2 plan principaux : (a) Pression/Distance, (b) température/polarisation

III.7.2. Influence sur la vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des quatre paramètres expérimentaux est représentée sur la Figure 3.21 suivant 2 représentations différentes : sur la Figure 3.21a, l'évolution est représentée suivant la plan principal Pression/Distance tandis que la Figure 3.21b représente le même espace en croisant les paramètres (Température/Polarisation pour le graphique central).

Les résultats pour la vitesse de dépôt sont les plus difficiles à décrire dans la mesure où tous les paramètres ont une influence variable en fonction des autres.

Le minimum de vitesse de dépôt est facilement identifié (Figure 3.21a) à distance et température élevée (respectivement 8 cm et 800°C), pour des pressions supérieures à 1 Pa sans que la polarisation ait d'influence majeure.

Les maxima, quant à eux, dépendent essentiellement de la distance injecteur/substrat. Le premier est observé à 4 cm, sans polarisation, à haute température (800°C) quelle que soit la pression (1-10 Pa). Mais si on fixe la pression à 10 Pa, toujours à 4 cm, une forte vitesse est observée dans un domaine plus large de polarisation (0-250 V) et de température (450-800 °C). Le second maximum est observé dans des conditions inverses en terme de distance (8 cm) et de température (100 °C), pour une pression obligatoirement basse (1 Pa) avec une polarisation (100-500 V) même si l'influence de celle-ci est limitée. Pour des distances intermédiaires, les variations de vitesse de dépôt sont beaucoup moins marquées.

Utilisation d'outils statistiques

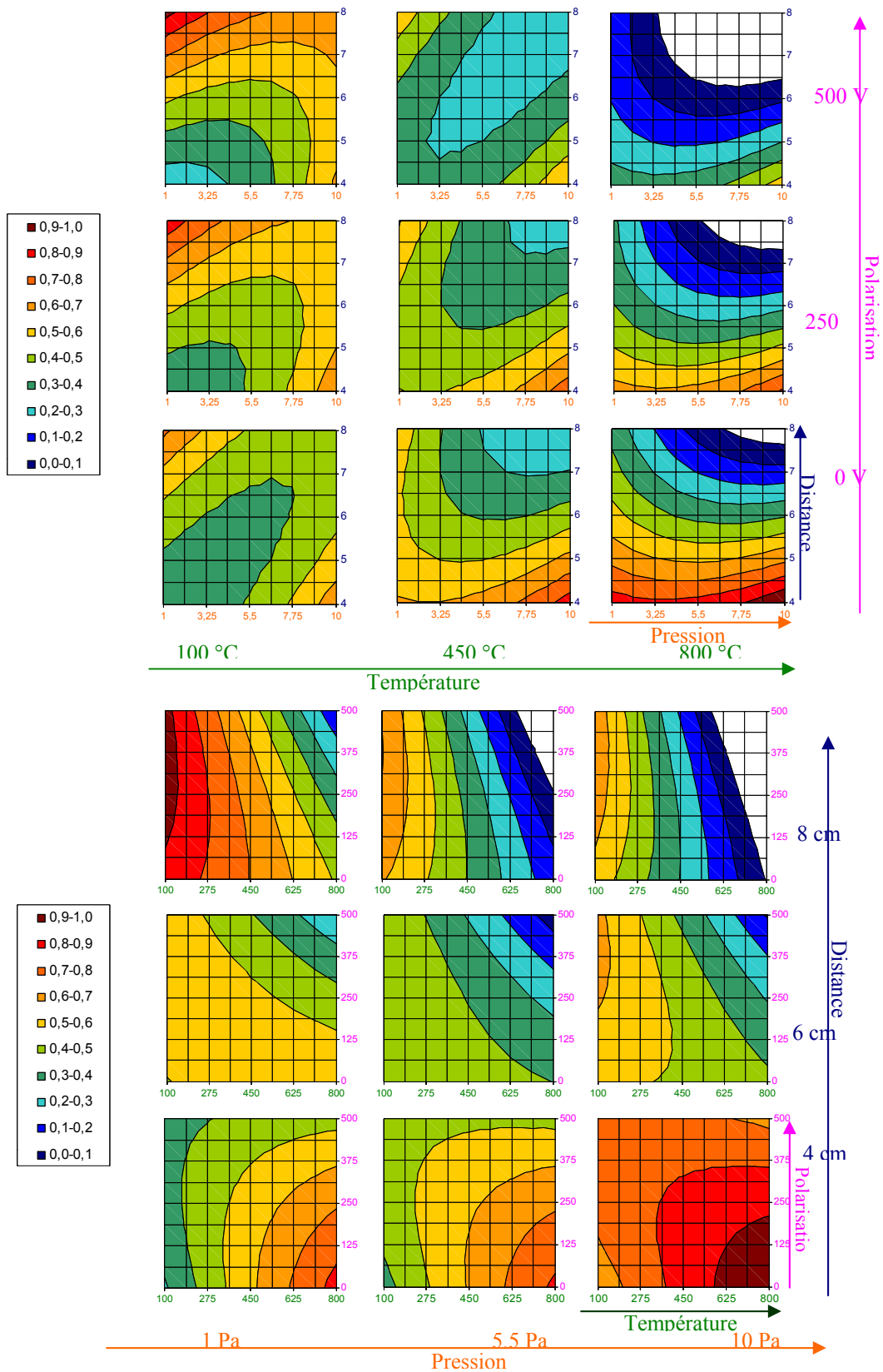


Figure 3.21 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur la vitesse de dépôt (en épaisseur) suivant 2 plan principaux : (a) Pression/Distance, (b) température/polarisation

III.7.3. Récapitulatif

La modification des quatre paramètres d'entrée étudiés (pression, distance, température, polarisation) entraîne des variations importantes des cinétiques de dépôt (prise de masse et vitesse de dépôt), ceci malgré un débit de précurseur (TMA) fixé à 3 sccm pour toutes les expériences.

Nous allons comparer les conditions expérimentales extrêmes (en terme de vitesses de dépôt) de façon à établir les relations entre prise de masse et vitesse de dépôt.

Tableau 3-15 : Conditions expérimentales pour observer un extremum de vitesses de dépôt

	Vitesses de dépôt élevées				Vitesses de dépôt faibles			
	Distance cm	Polarisation V	Pression Pa	Temp. °C	Distance cm	Polarisation V	Pression Pa	Temp. °C
dm/St	4	0-500	1	800	6-8	50-450	5,5-10	450-800
Vitesse de dépôt	4	0	1-10	800	8	0-500	5,5-10	800
	4	0-250	10	450-800				
	8	250-500	1	100				

Les conditions (4cm/0V/1Pa/800°C) vont conduire à la fois à une prise de masse et une vitesse de dépôt élevée. A partir de ce maximum, une augmentation de la polarisation qui n'a pas d'influence sur la prise de masse, se traduit par une diminution sensible de la vitesse de dépôt (environ 50%). De la même façon, une augmentation de la pression a peu d'influence sur la vitesse mais diminue considérablement la prise de masse (-60%). Enfin, une forte vitesse de dépôt à 8 cm correspond à une prise de masse intermédiaire (de l'ordre de 50% du maximum).

En ce qui concerne les minima, un compromis est facilement identifiable pour 8 cm/250 V/10 Pa/800 °C. Mais plus globalement les conditions de faible prise de masse correspondent systématiquement à une vitesse limitée. Prise de masse et vitesse de dépôt sont généralement corrélées mais un minimum de l'un ne correspond jamais à un maximum de l'autre. L'étude paramétrique et le plan de criblage ont déjà mis en évidence que la pression et la distance ont un rôle important.

L'influence de la pression sur l'écoulement gazeux et particulièrement la vitesse des gaz doit être considérée pour juger des résultats observés : la simulation aérodynamique des

écoulements des gaz dans le réacteur a été entreprise à l'aide du logiciel ESTET (Ensemble De Simulations Tridimensionnelles d'Écoulement Turbulents) implanté sur le site de l'ENSIL mais s'est avérée infructueuse dans les conditions expérimentales explorée. La présentation du logiciel et de ces limites, dans notre cas, est présentée dans l'Annexe 3.

Nous nous sommes limités aux calculs plus simples des débits des gaz au sortir des injecteurs. Pour un débit donné, au travers d'un orifice de diamètre donné (de section A), la vitesse des gaz V_{gaz} est directement proportionnelle au débit volumique de gaz D_{vol} :

$$V_{\text{gaz}} = \frac{D_{\text{vol}}}{A} \quad \{3-36\}$$

Le débit volumique dans l'enceinte, où le gaz est chauffé à une température T et la pression P maintenue constante, est lui même proportionnel au débit de gaz total D_{tot} imposé par les débitmètres calibrés pour les conditions standard de température T_0 et de pression P_0 :

$$D_{\text{vol}} = D_{\text{tot}} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \{3-37\}$$

L'oxygène est introduit dans l'enceinte par l'intermédiaire de 16 trous de diamètre 1,5 mm, un débit de 125 sccm. En faisant l'hypothèse que sa température est voisine de l'ambiante (25°C), la vitesse est supersonique quelle que soit la pression dans l'enceinte (1-10 Pa). Un calcul identique pour le mélange TMA/argon introduit par les 13 trous (diamètre 0,3 mm) de l'injecteur annulaire, en considérant une température de 60 °C (température à laquelle est maintenue toute la canalisation afin d'éviter la condensation) fait ressortir que le jet de gaz est aussi systématiquement supersonique. D'après les équations précédentes, toutes choses étant égales par ailleurs, une augmentation de pression dans l'enceinte réduit la vitesse des gaz rentrant dans celle-ci.

Cette réduction de vitesse produit un élargissement des jets de gaz contenant le précurseur et donc sa dilution, ce qui abaisse la prise de masse ou la vitesse de dépôt. Les forts gradients de vitesse expliquent aussi les variations d'uniformité en épaisseur des dépôts observées à l'aide du plan de criblage.

Si le temps de résidence d'une espèce provenant du haut du réacteur varie d'environ 0,1 à 1 seconde pour des pressions respectivement de 1 et 10 Pa, il est considérablement réduit pour le précurseur. En effet, le volume entre l'injecteur et le porte-substrat est uniquement à prendre en compte et le temps de séjour est de l'ordre de la milliseconde à 1 Pa pour une distance injecteur/substrat de 4 cm et de 10 millisecondes à 10 Pa.

Plus le temps de séjour est important, plus la molécule de TMA va subir de collisions permettant l'oxydation plus ou moins complète. C'est évident si la distance entre l'injecteur et le substrat augmente mais c'est aussi le cas lors d'une augmentation de pression avec réduction du libre parcours moyen des espèces (7,1 mm à 1 Pa pour 0,71 mm à 10 Pa). La fréquence de collision est considérablement accrue ce qui se traduit par une décroissance de la température et de la densité électronique en un point donné du réacteur : le plasma se contracte. Le précurseur n'étant pas introduit dans la décharge, il va l'être dans une zone contenant plus ou moins d'espèces actives.

Une partie des maxima observée pour les cinétiques de dépôt se situent à une distance de 4 cm. On peut faire l'hypothèse qu'à cette distance, la molécule de TMA subit une oxydation limitée en phase gazeuse. Les réactions conduisant au dépôt vont se produire à la surface du substrat à température élevée (800°C). Le chauffage du substrat a un effet bénéfique sur le processus : on se rapproche du cas de la CVD classique, le plasma n'ayant alors que peu d'effet.

En revanche, à 8 cm, pour que le flux d'espèces soit directionnel sans trop se diluer dans l'enceinte il faut une pression basse (1 Pa) : la molécule de TMA peut alors subir une oxydation plus poussée. Le processus de dépôt n'étant pas activé thermiquement, le plasma joue un rôle prépondérant. Par ailleurs, il est nécessaire d'assurer un bombardement ionique lors du dépôt et d'apporter ainsi de l'énergie au système. Les zones de dépôts ne se situent donc pas totalement en post-décharge.

Les vitesses faibles (en masse ou en épaisseur) sont observées à forte distance et forte pression. De ce fait, les pertes par dilution du précurseur sont importantes. Les molécules de TMA sont soumises à un nombre accru de collisions en phase gazeuse pouvant entraîner la formation d'intermédiaires de réaction peu réactifs. Une température élevée entraîne une

augmentation de la diffusion surfacique et de la désorption des espèces de surface. Ce phénomène pourrait suggérer que ces intermédiaires se désorbent plus vite qu'ils ne réagissent. De plus une forte polarisation peut entraîner un phénomène de gravure de la couche en croissance.

Ces résultats non fournis par l'étude paramétrique légitime, s'il était nécessaire la mise en œuvre de ce plan d'expérience. Toujours dans le but de rechercher les conditions optimales de dépôts représentées par les marqueurs de qualité, nous allons tenter d'établir des corrélations entre ceux-ci et les vitesses de dépôt.

III.8. CORRELATIONS ENTRE CARACTERISTIQUES

Les corrélations sont effectuées globalement par ACP mais aussi à partir du plan de surface de réponses. La représentativité du plan comprenant les paramètres d'entrée (Figure 3.15) est assez faible (75% de l'information en 3 dimensions): pour obtenir plus d'informations il faut réduire le nombre de facteurs dans l'étude. En retirant de l'étude les trois paramètres expérimentaux (pression, polarisation, température), 71% de l'information de l'espace des 6 dimensions restantes peut être représentée en seulement 2 axes (Figure 3.22).

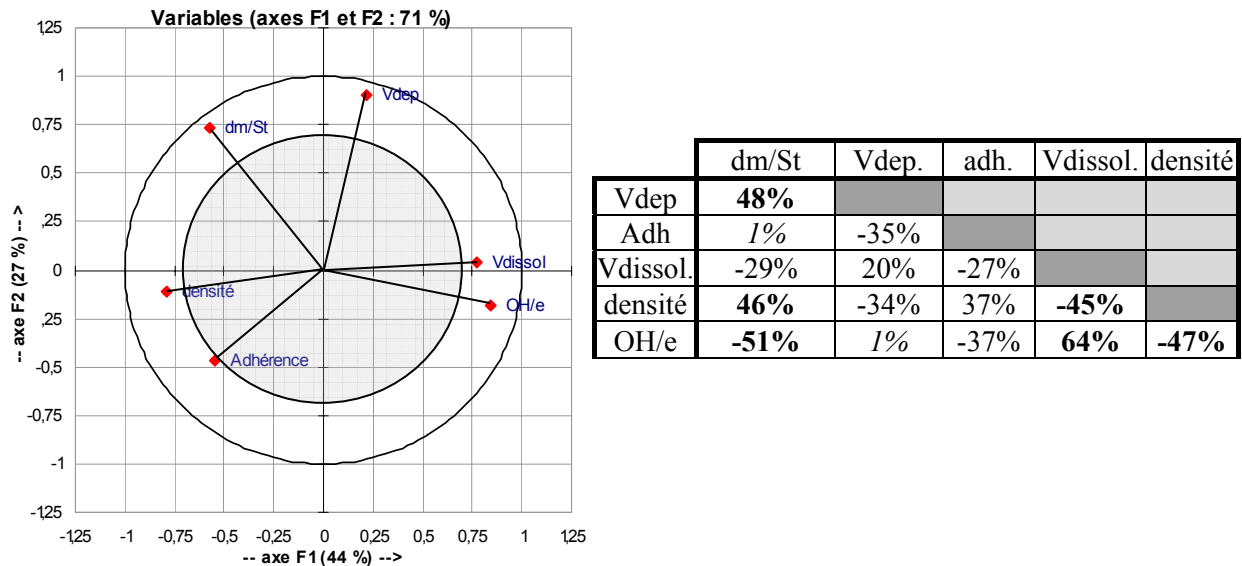


Figure 3.22 : Etude par ACP des relations entre les propriétés des dépôts (projection des variables et tableau des corrélations)

D'après la Figure 3.22, la qualité des films déduit de la vitesse de dissolution est fortement dépendante de la quantité d'impureté dans le film ainsi de que sa densité. L'indépendance de la vitesse de dépôt (et donc de l'épaisseur car tous les dépôts ont été réalisés avec un temps fixe de 10 min) et de la quantité d'impureté OH dans le film (avec prise en compte de l'épaisseur du film) montre que la quantité d'OH ne varie pas dans l'épaisseur du film. En revanche, la prise de masse varie de façon inverse à la présence d'OH dans les couches.

La corrélation entre la vitesse de dépôt (en épaisseur) et la prise de masse est significative mais ne permet d'expliquer la totalité des variations : il apparaît une différence de comportement entre la quantité de matière déposée et l'épaisseur du film si la densité du film varie avec les conditions expérimentales ou si l'homogénéité sur le substrat varie. Compte tenu de la faible surface de celui-ci (4 cm²), cet écart de variation ne peut s'expliquer par une variation de l'homogénéité du film mais seulement par la variation de la densité suivant les conditions expérimentales (Figure 3.15).

La vitesse de dépôt n'influence pas la quantité d'impureté OH. En revanche, une forte densité est obtenue lorsque la teneur en OH est faible.

L'adhérence du film au substrat n'est pas en relation avec la vitesse de dépôt tant en masse qu'en épaisseur et d'une façon générale, aucune corrélation ne peut être établie avec elle.

L'approche par ACP décrit très bien les tendances qui se dégagent des résultats du plan d'expériences. Les conditions expérimentales permettant d'obtenir de bons marqueurs de qualités ne correspondent pas systématiquement à un minimum des vitesses de dépôt. D'ailleurs, plus que la vitesse de croissance de dépôt, la prise de masse par unité de surface et de temps est un critère important.

Deux maxima ont été associés à une bonne qualité des couches (Tableau 3-14) : le premier maximum (4 cm, 0 V, 1 Pa, 100 °C) correspond à une prise de masse élevée pour une vitesse de dépôt limitée. Seule la température diffère par rapport aux conditions permettant une forte vitesse. L'effet thermique (800°C) permet de multiplier par 2 la vitesse de dépôt et affecte particulièrement la densité des couches. Il est donc préférable d'utiliser uniquement l'activité du plasma. A basse pression et forte polarisation, le substrat est soumis à un

bombardement ionique naturel (potentiel flottant peut atteindre 15 V) suffisant pour assurer la désorption des produits de réaction et une densification de la couche même si celle-ci reste toujours colonnaire. En revanche, on peut supposer que l'homogénéité de la couche sur un substrat de grande taille sera mauvaise.

Le second maxima (8 cm/500 V/1-10 Pa/800 °C), diminue considérablement la vitesse de dépôt et la prise de masse à 10 Pa. L'apport énergétique (température, polarisation) est important au détriment des cinétiques afin d'assurer la désorption des impuretés (OH) qui sont incorporées en quantité maximale pour 0 V et 100 °C. Ceci montre à nouveau toute l'importance des réactions en phase gazeuse impliquant la molécule de TMA et qui conduisent selon les conditions à des intermédiaires de réactions différents.

IV. ANALYSE DE LA PHASE GAZEUSE

Après avoir mis en évidence les relations qui peuvent exister entre les 4 paramètres expérimentaux les plus importants du procédé (pression, température, polarisation, distance) et les propriétés des films, il convient maintenant de déterminer celles qui existent entre la composition de la phase gazeuse juste au dessus du substrat. C'est pour cela que des acquisitions par spectrométrie d'émission optique (OES) ont été réalisées pour une position de 25,6 cm soit entre l'injecteur et le substrat. Cependant, compte tenu de la géométrie du système, il n'a pas été possible de maintenir la distance fibre/substrat constante : la fibre a donc été conservée à une distance fixe de l'injecteur de TMA.

IV.1. INFLUENCE DES PARAMETRES SUR L'INTENSITES DES RAIES

A partir des 21 expériences, il est possible de traiter de l'influence des paramètres d'entrée sur l'intensité des raies obtenues par OES (Figure 3.23). Comme dans le chapitre II, les raies des différentes espèces seront notées suivant l'élément et la longueur d'onde en Angström.

La Figure 3.23 représente la projection sur les deux axes principaux des vecteurs des 3 facteurs et de 7 intensités de raies : ce plan représente 83% de l'information.

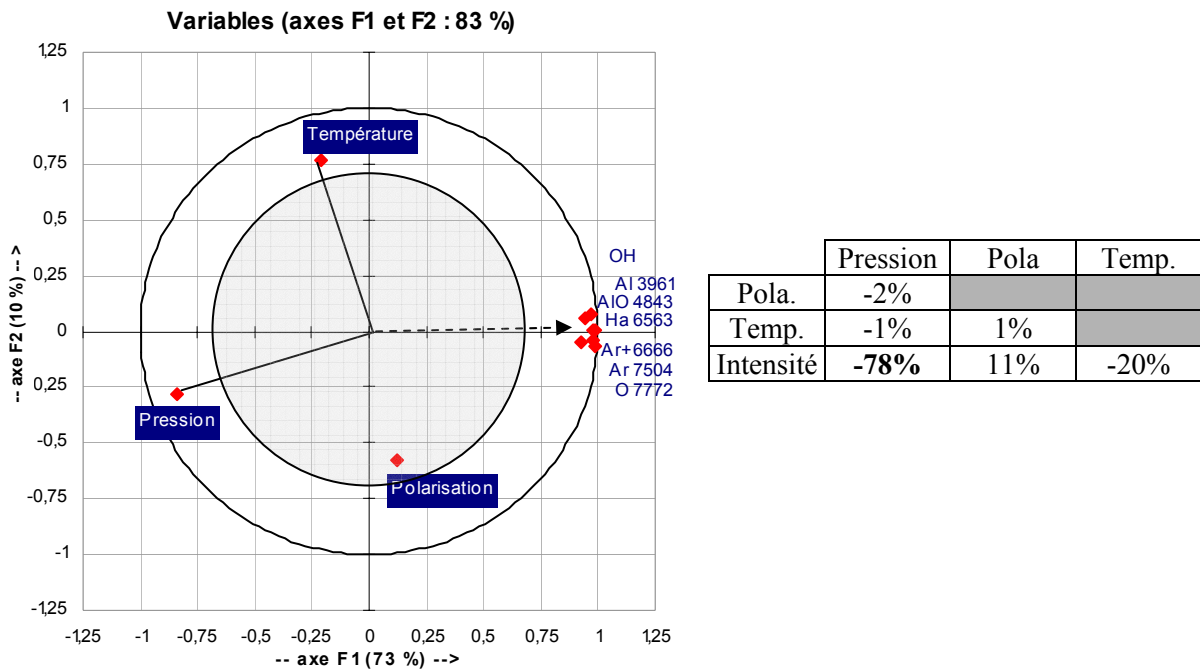


Figure 3.23 : Etude par ACP des relations entre les intensités des raies et les 3 facteurs (projection dans le plan Axe1/Axe2 et tableau des corrélations)

L'ensemble des projections des intensités se trouve regroupé à la même position et présente une évolution identique : l'opposition avec le vecteur propre de la pression et la perpendicularité avec les deux autres facteurs indique que seule la pression influe sur l'intensité. Cette évolution est confirmée par le résultat du plan d'expériences qui montre que l'ensemble des intensités suit la même évolution que, par exemple, la raie à 750,4 nm de l'argon représentée sur la Figure 3.24. Quelle que soit la valeur des autres paramètres, l'intensité de la raie présente toujours un maximum très important à basse pression qui masque les autres évolutions. Une diminution de pression entraînant, à position donnée, une augmentation importante de la densité et de la température électronique induisant une plus forte excitation et/ou ionisation des espèces. Pour éliminer cette composante et suivre l'évolution de la concentration des espèces actives, la technique de l'actinométrie peut être employée.

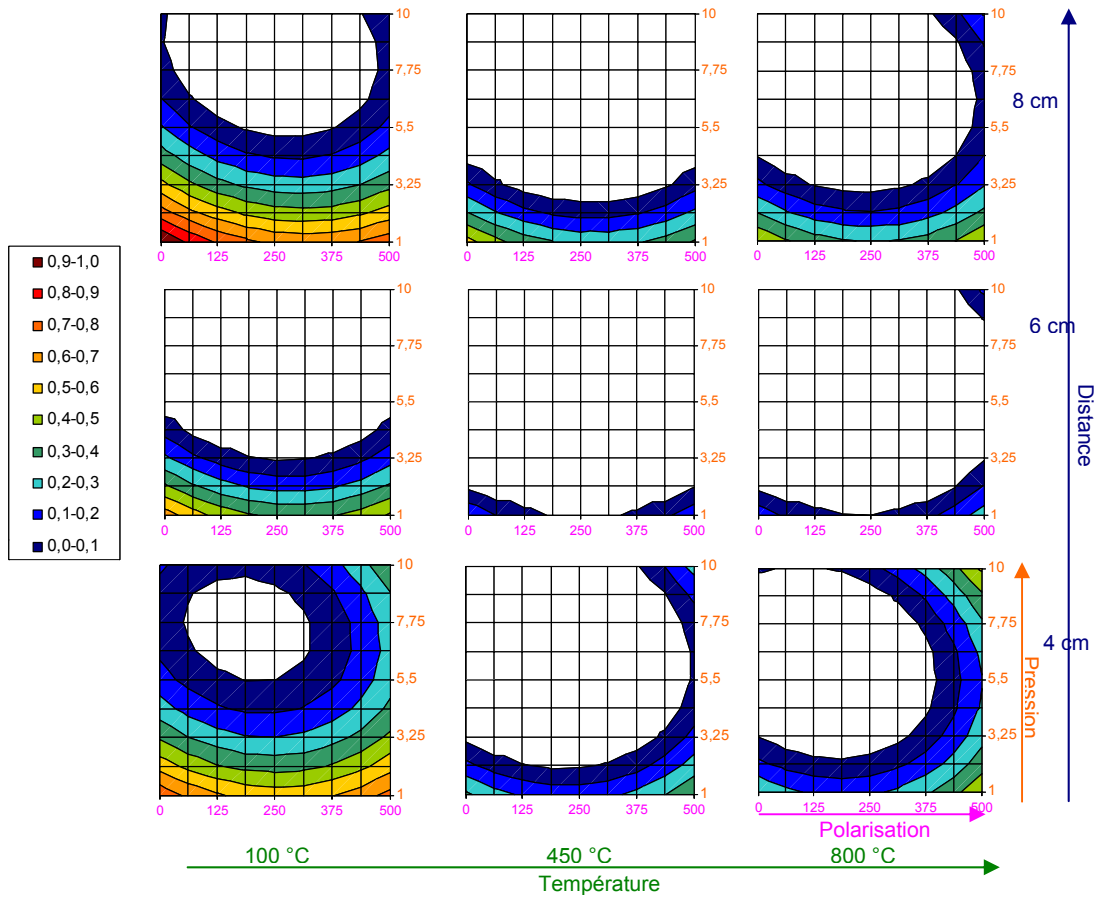


Figure 3.24 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs du plan sur l'intensité de la raie Ar 7504

IV.2. CARACTERISTIQUES DE LA PHASE PLASMA PAR ACTINOMETRIE

IV.2.1. Choix des raies utilisées

Grâce à la spectrométrie d'émission optique (avec la raie Ar 7504), nous avons relevé sur la gamme de longueur d'onde étudiée (300-850 nm), un très grand nombre de raies et de bandes. Bien que l'ACP permettent l'utilisation d'un grand nombre de variables, il est toujours intéressant de réduire leur nombre afin d'augmenter la représentativité des axes principaux : il n'est pas nécessaire de traiter toutes les raies par le plan d'expériences à condition de choisir parmi les plus caractéristiques.

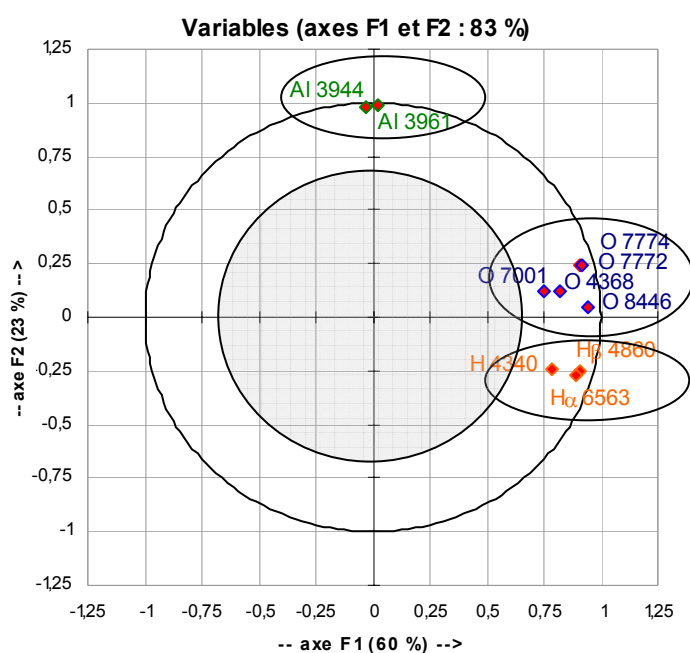


Figure 3.25 : (a) Etude par ACP des relations entre les concentrations des différentes espèces déterminées par actinométrie

A partir d'une Analyse en Composantes Principales (ACP), la Figure 3.25 représente la projection sur le plan le plus représentatif (83% de l'information) des vecteurs des différentes concentrations d'oxygène, d'aluminium et d'hydrogène (déterminées par actinométrie) à partir des intensités de plusieurs raies caractéristiques de chaque atome. Pour toutes les espèces, le plan considéré permet une bonne projection (toutes les projections ont une longueur supérieure à 0,7).

Pour chaque espèce (Al, O, H), les projections sont très proches : il est donc possible de choisir une seule raie pour caractériser l'ensemble des raies de l'élément et d'estimer sa concentration. Pour la suite de l'étude, seules seront utilisées les raies de plus forte intensité (impliquant une erreur faible) : la raie Al 3962 pour l'aluminium, O 7772 pour l'oxygène et la raie H α 6563 pour l'hydrogène.

Les aires des bandes sont considérées pour les espèces moléculaires. Les bandes prises en compte sont : OH (tête de bande à 310,0 nm), AlO (tête de bande à 484,3 nm) et O $_2^+$ (tête de bande à 563,2 nm).

IV.2.2. Résultats expérimentaux

Ayant choisi les raies à étudier, le plan d'expériences est construit pour 6 espèces sur la base des rapports entre l'intensité de l'espèce et celle de l'argon à 750,4 nm. Pour compenser la différence très importante de gamme de variation ($I_{Al} \approx 1500$, $I_{Ar} \approx 42000$, $I_O \approx 15000$), l'évolution relative de l'intensité par rapport à la valeur maximale pour chaque raie (Tableau 3-16) est utilisée.

Tableau 3-16 : Valeurs des intensités normalisés des raies des espèces du plasma pour les 21 expériences du plan

Exp.	OH	Al 3962	AIO 4843	H α 6563	O 7772	O $_2^+$
1	0,83	0,13	0,09	0,52	0,71	0,09
2	0,55	0,70	0,39	0,37	0,73	0,15
3	0,85	0,37	0,33	0,76	0,83	0,08
4	0,76	0,80	0,65	0,51	0,81	0,14
5	0,65	0,34	0,24	0,53	0,64	0,13
6	0,70	0,76	0,67	0,47	0,81	0,12
7	1	0,37	0,24	0,79	0,84	0,08
8	0,65	0,69	0,65	0,38	0,74	0,08
9	0,71	0,13	0,12	0,50	0,73	0,13
10	0,79	0,44	0,43	0,49	0,73	0,12
11	0,83	0,85	0,61	0,47	0,94	0,14
12	0,74	0,55	0,63	0,70	0,99	1,00
13	0,76	0,22	0,20	0,88	1	0,17
14	0,69	0,31	0,41	0,63	0,95	0,16
15	0,71	0,15	0,17	0,84	0,86	0,13
16	0,79	0,26	0,32	0,78	0,88	0,13
17	0,77	0,30	0,31	0,83	0,85	0,16
18	0,78	1	1	0,72	0,92	0,16
19	0,93	0,64	0,73	1	0,98	0,14
20	0,76	0,54	0,66	0,97	0,98	0,13
21	0,99	0,58	0,63	0,66	0,83	0,09

Le traitement statistique des données (Figure 3.26a) montre que des valeurs obtenues pour toutes les expériences ne présentent pas de différence majeure de niveau et sont correctement réparties de part et d'autre de la moyenne pour toutes les sorties, exceptées O $_2^+$ où une valeur particulièrement élevée est présente (expériences 12). Il ne faudra donc pas tenir compte de cette expérience lorsque l'étude de O $_2^+$ par ACP sera entreprise.

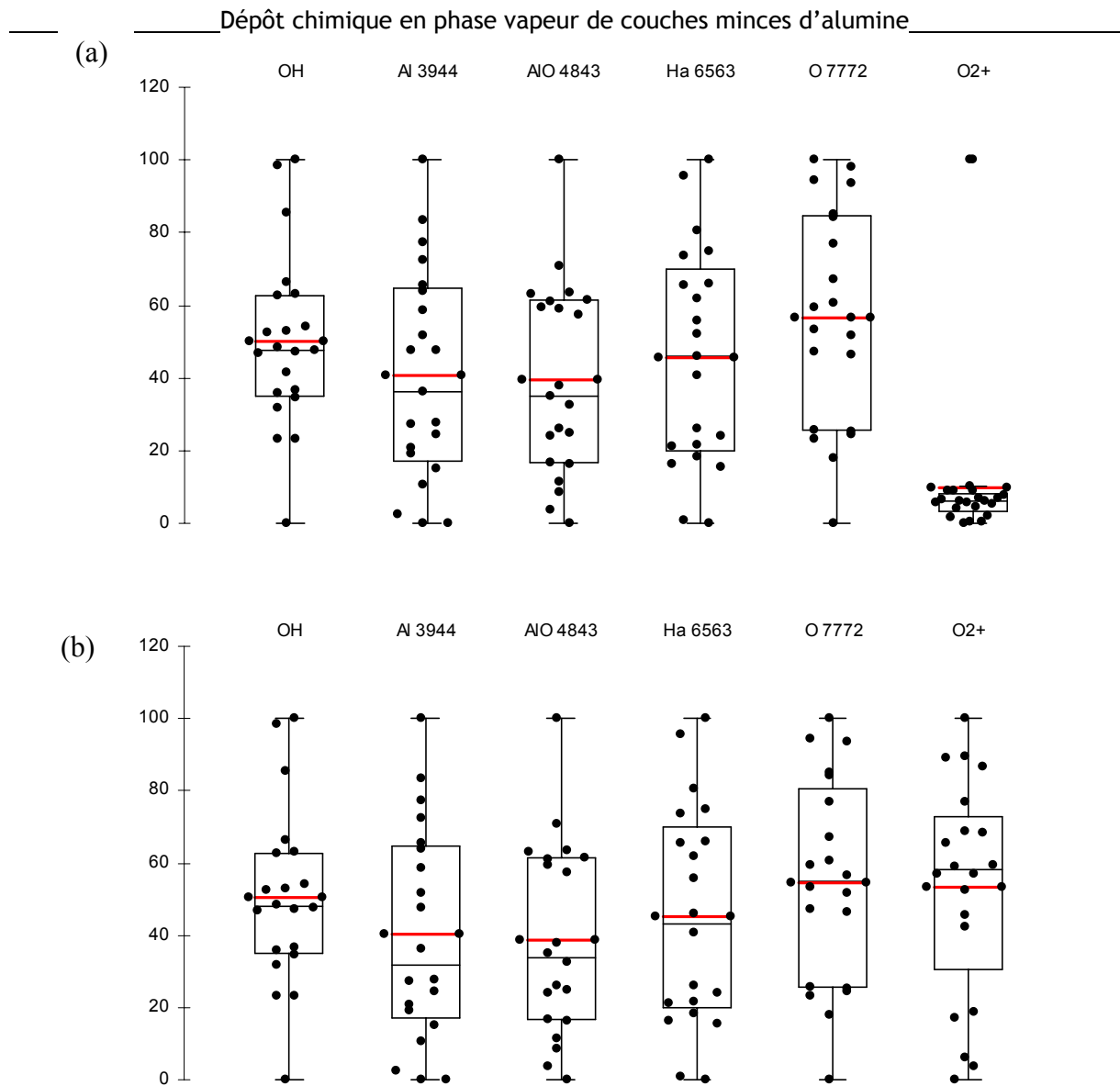


Figure 3.26 : Etude statistique de la répartition des valeurs des sorties du plan (a) en tenant compte de toutes les expériences et (b) sans tenir compte de l'expérience 12

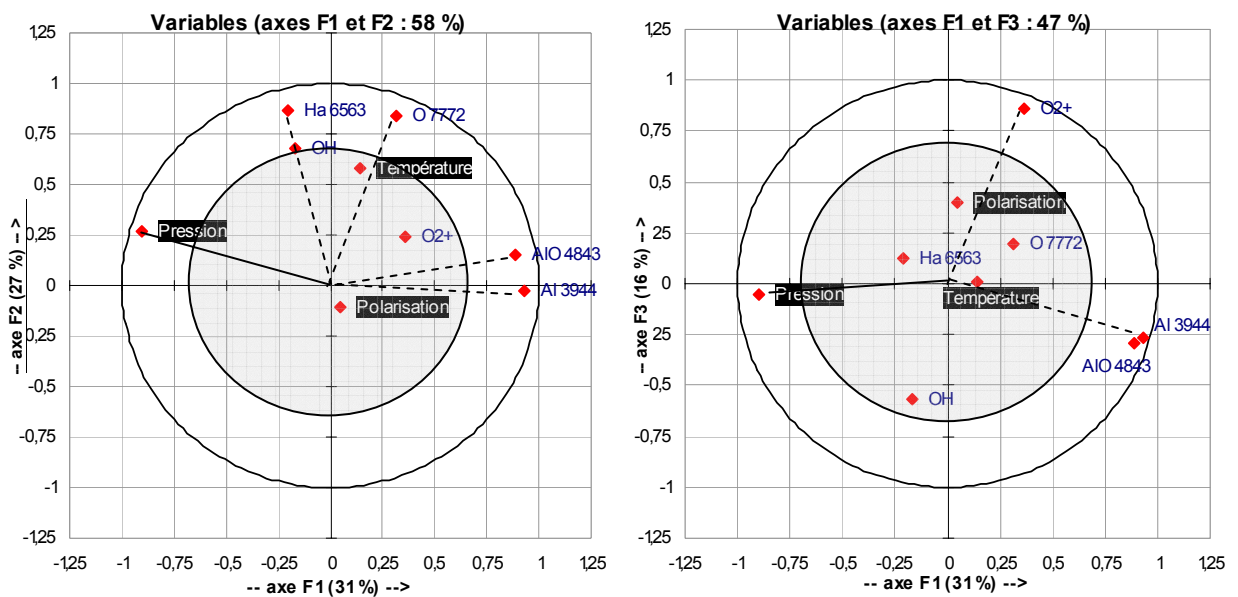
La Figure 3.26b représente la distribution statistique par boîtes à moustaches des 6 espèces suivies dans la phase gazeuse en ne tenant pas compte de l'expérience 12 (présence d'une valeur atypique pour O_2^+). Cette réduction du nombre d'expériences prises en compte induit une limite de significativité de 44,7% ($2/\sqrt{20} = 44,7\%$).

L'approche de cette étude est différente de celle menée sur les propriétés du plasma car le traitement des données par le plan d'expériences ne donne que des résultats locaux de l'influence des paramètres sur la composition du plasma. Or notre but est de trouver des

marqueurs qui permettent de relier les propriétés des films (vitesses de dépôt et marqueurs de qualité) à la composition de la phase gazeuse. Afin de simplifier la lecture de ce mémoire, les influences des 4 paramètres expérimentaux sur la composition du plasma par le plan d'expériences peut être consultée en ANNEXE 2 et seuls les résultats du traitement par ACP seront présentés par la suite.

IV.2.3. Influence des paramètres sur les composants du plasma.

Comme dans le cas des propriétés des dépôts, une première approche des influences des paramètres peut être réalisée par une étude en composantes principales (Figure 3.22) permettant la comparaison entre les 3 paramètres expérimentaux (pression, température, polarisation) et les 6 espèces observables dans la post-décharge (Al, AIO, H, OH, O, O₂⁺).



	Pression	Polarisation	Température
OH	38%	-2%	43%
Al 3944	-78%	5%	19%
AIO 4843	-69%	-6%	3%
Ha 6563	41%	-13%	25%
O 7772	-10%	-16%	34%
O2+	-28%	25%	19%

Figure 3.27 : Etude par ACP des relations entre la composition du plasma et les paramètres expérimentaux (projection des variables et tableau des corrélations)

Le nombre élevé de variables entraîne une faible représentativité (74% en trois axes) : dans un premier temps à l'étude sera limitée à l'influence des 3 paramètres sur les 6 espèces. Dans cet espace à 3 dimensions, seule la pression peut être bien représentée (les deux autres ont des projections inférieures 0,7).

La pression a un effet sensible sur la « quantité » d'espèces contenant de l'aluminium dans le plasma (Al, AlO) : plus la pression est élevée, moins les espèces aluminium peuvent être détectées. Pour les autres espèces, l'influence de la pression n'est pas significative pour les espèces oxygénées.

Les deux autres paramètres n'ont pas d'influence marquée sur la composition de la phase gazeuse.

Les résultats du plan d'expériences reportés en Annexe 2 confirment ces tendances et précisent les conditions expérimentales correspondantes. En plus de la pression, la distance a aussi une influence notable sur les concentrations en espèces Al et AlO alors que la polarisation n'a aucune incidence majeure. Ceci confirme les résultats d'OES couplés à l'étude paramétrique démontrant le rôle principal du plasma micro-onde. Enfin, pour la température, même si l'ACP ne révèle pas d'effet direct, les résultats du plan montrent que ce paramètre peut intervenir sur les concentrations d'espèces. C'est en particulier le cas pour l'oxygène atomique dont la concentration augmente d'environ 30% lorsque la température varie de 100 à 800 °C. Cette variation est observée essentiellement lorsque le porte-substrat est éloigné de la zone sondée par la fibre. Ceci n'est pas aisé à expliquer car nous pouvons supposer que les échanges thermiques avec le gaz environnant et le porte-substrat sont limités. En revanche, l'oxygène atomique est principalement créé dans la décharge micro-onde par collision électronique et détruit par recombinaison sur les parois du réacteur. Si la température n'a pas d'influence directe sur la création de O, elle peut changer les pertes en modifiant la réactivité de surface des parois.

IV.2.4. Corrélation entre espèces du plasma

Compte tenu de la faible représentativité du plan précédent, nous pouvons retirer les paramètres expérimentaux pour obtenir une meilleure représentation des projections. Le retrait de ces 3 variables permet de représenter 90% de l'information grâce aux 3 premiers axes principaux.

L'étude des corrélations des 6 espèces caractéristiques du plasma par ACP à partir de 20 expériences du plan (Figure 3.26 : l'expérience 12 conduisant à une valeur atypique pour O_2^+) permet la représentation de plus de 90% de l'information. La Figure 3.28 représente la projection sous 3 plans (utilisant les trois axes principaux les plus représentatifs) des « concentrations » en espèces détectées dans le réacteur à 2 cm en dessous de l'injecteur.

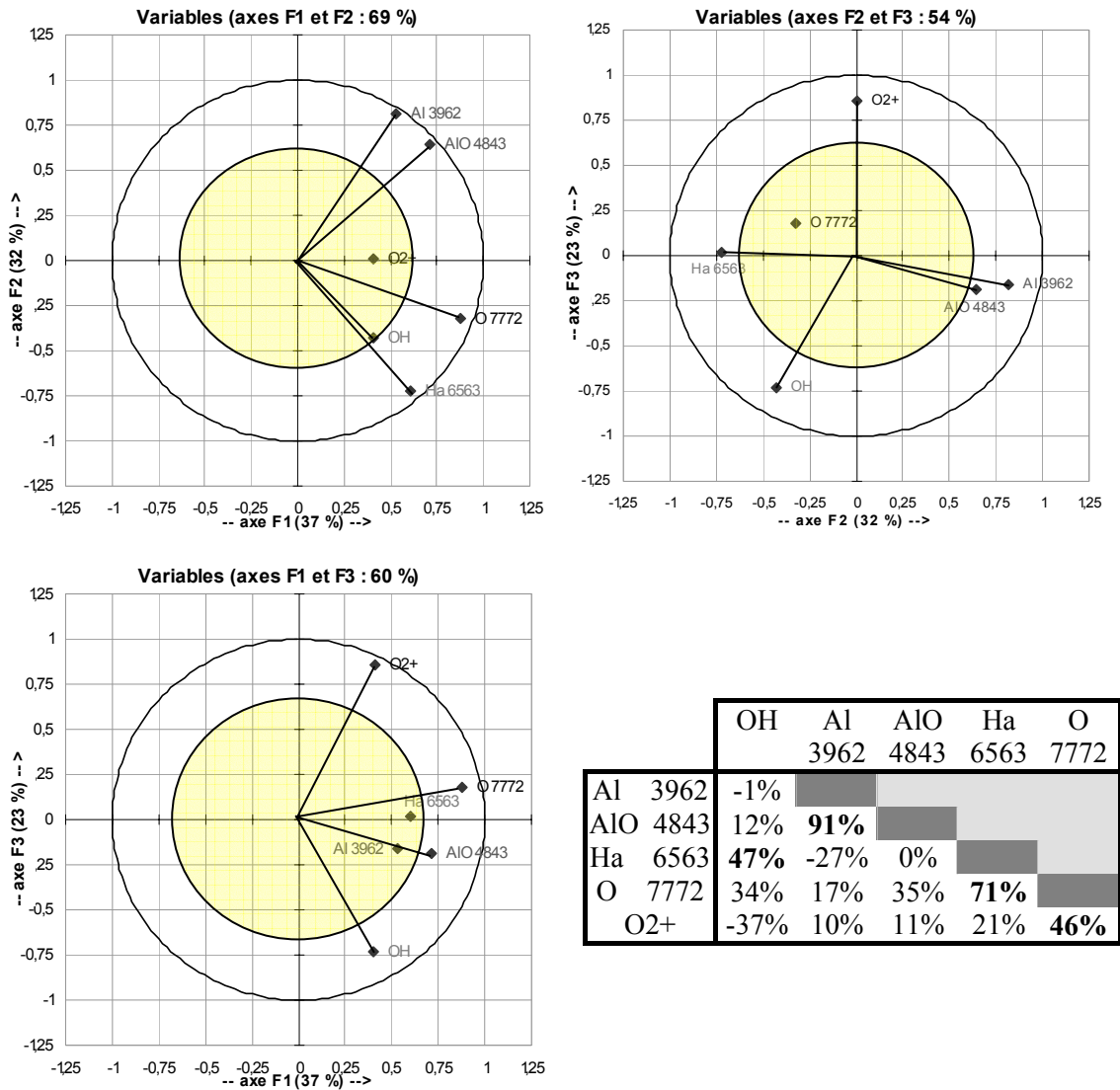


Figure 3.28 : Etude par ACP des relations entre les espèces du plasma (projection des variables et tableau des corrélations)

Il existe une très forte corrélation entre les espèces du même type : d'une part l'aluminium atomique Al et l'aluminium oxydé sous forme AIO et d'autre part l'hydrogène atomique et la forme hydroxyle (OH). Une corrélation entre oxygène atomique et l'ion O_2^+

semble aussi exister mais est plus difficile à caractériser par les projections utilisées (seul le plan Axe1/Axe3 représente correctement les deux variables).

La Figure 3.28 (complétée par la Figure 3.23) révèle une absence de corrélation entre l'aluminium atomique et les espèces oxygénées détectées dans le plasma (O atomique, O_2^+ , OH) ainsi qu'avec l'hydrogène atomique. L'hydrogène atomique est, en revanche, fortement corrélé avec l'oxygène atomique mais peu ou pas corrélé avec l'oxygène moléculaire.

L'exploitation du plan d'expériences (Annexe 2), comparant les conditions expérimentales, n'apporte pas d'éléments supplémentaires et les informations sont beaucoup plus difficiles à exploiter.

A partir des corrélations mises en évidence par ACP, il est possible de faire quelques hypothèses concernant les réactions en phase gazeuse. Il faut rappeler que les espèces O et O_2^+ sont essentiellement créés par le plasma micro-onde. Au moins pour O, la concentration varie peu dans le réacteur et compte tenu du rapport O_2/TMA utilisé (≈ 40), l'oxygène atomique doit être en très large excès par rapport au précurseur. Le TMA injecté localement au niveau de la zone sondée par la fibre optique va subir une oxydation. La spectrométrie d'émission optique permet la détection d'atomes issus d'une rupture de liaison dans la molécule (Al, O, H) ou d'espèces moléculaires créées par recombinaison d'atomes (AlO, OH).

La molécule de TMA ($Al(CH_3)_3$) subit donc une rupture des liaisons Al-C afin de libérer des atomes d'aluminium qui vont s'oxyder sous la forme AlO : les concentrations en Al et AlO sont parfaitement corrélées. Les atomes d'hydrogène sont obtenus après rupture des liaisons C-H. La corrélation entre la concentration de O et H montre que l'oxydation des groupements CH_x est d'autant plus importante que la concentration en oxygène atomique est grande. Enfin, une concentration importante en hydrogène atomique favorise sa recombinaison sous forme OH et explique leur corrélation. L'énergie de liaison Al-C dans la liaison Al- CH_3 , égale à 280 kJ.mol^{-1} , est bien inférieure à celle de la liaison C-H (410 kJ.mol^{-1}).

L'indépendance totale entre AIO et H ou Al et OH tend à montrer que les groupements CH_3 ne sont pas forcément oxydés en totalité (présence de radicaux CH_x) ou qu'il y a formation de radicaux intermédiaires avec rupture d'une ou deux liaisons Al-C du TMA.

L'analyse par ACP montre que la pression est très corrélée à Al et AIO. Des paramètres pris en compte, seule la pression a un effet direct sur les caractéristiques du plasma : une augmentation de pression se traduit par une contraction du plasma. Comme la position de la fibre est fixe, la partie analysée est de moins en moins énergétique. Le TMA est donc injecté dans cette zone, qui ne permet pas sa dissociation à une vitesse inversement proportionnelle à la pression. Les résultats du plan d'expériences sont très intéressants : en effet, si la distance entre l'injecteur et le porte-substrat est faible, les concentrations en Al et AIO sont très faible même à basse pression. Il semblerait que le temps de séjour de la molécule soit alors trop court pour permettre la formation des espèces. L'aspect aérodynamique interviendrait car une augmentation de la distance à basse pression se traduit par une augmentation des concentrations en Al et AIO.

Après cette approche générale de l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition du plasma, une approche plus fine de l'étude des influences des paramètres par plan d'expériences est entreprise tandis que des corrélations plasma/dépôt sur les propriétés des dépôts pourra être tirée d'analyses en composantes principales.

IV.3. INFLUENCE DES ESPECES OXYGENEES (O , O_2^+)

Les relations entre les propriétés des films étudiés dans le paragraphe précédent et la « quantité d'espèces oxygénées » dans la phase gazeuse a été menée par Analyse en Composantes à partir de 20 expériences des 21 du plan (l'expérience 12 a été rejetée à cause d'une valeur atypique pour O_2^+ détectée par la Figure 3.26). La projection sur trois plans issus des trois premiers axes principaux est représentée sur la Figure 3.29 ainsi que le tableau des corrélations. La représentativité de ces plans est relativement faible (73% pour les trois plans) et peu de projections sont supérieures à 0,7.

La prise de masse n'est pas influencée par la quantité d'oxygène atomique (plan Axe1/Axe2) présent dans le milieu réactif mais est relativement sensible à la présence d' O_2^+ (plan Axe2/Axe3) : le plan de surface de réponse montre que les variations de

« concentration » en espèces oxygénées sont faibles. Compte tenu du très large excès d'oxygène introduit dans le réacteur ($d(O_2)/d(TMA)=40$), une faible augmentation de la quantité d'oxygène présent dans la phase gazeuse influe peu sur la quantité d'espèce incorporée dans le dépôt.

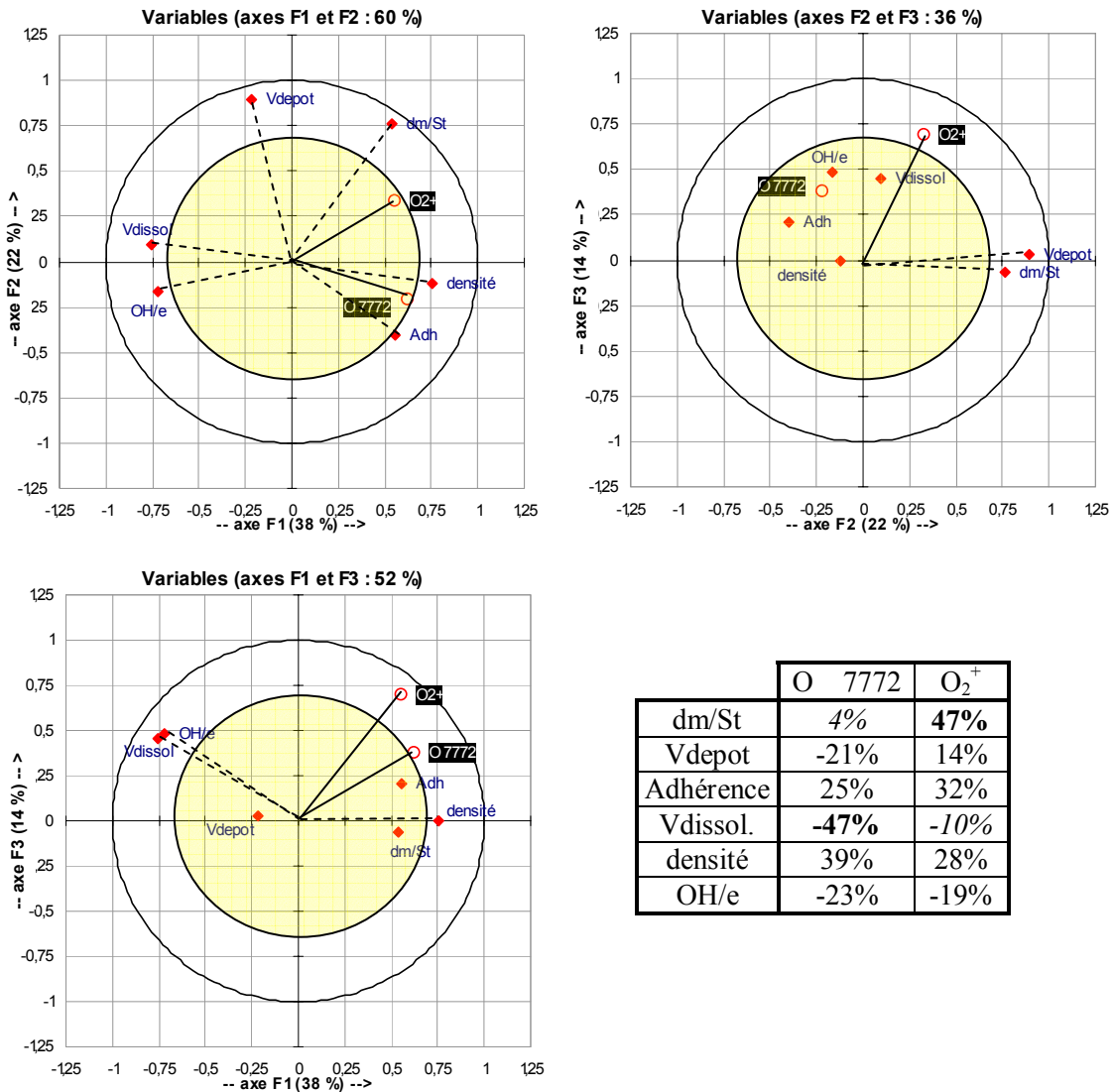


Figure 3.29 : Etude par ACP des relations entre les espèces oxygénées du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)

La vitesse de dissolution est réduite lorsque la quantité d'oxygène atomique augmente dans la zone réactive (plan Axe1/Axe2 et Axe2/Axe3) sans être corrélée de façon notable à la concentration en O₂⁺. Les autres caractéristiques ne sont pas significativement influencées par la quantité d'espèces oxygénées dans le gaz.

IV.4. INFLUENCE DES ESPECES CONTENANT L'ALUMINIUM (AL, ALO)

Les relations entre les propriétés des films étudiés dans le paragraphe précédent et la « quantité d'espèces oxygénées » dans la phase gazeuse a été menée par Analyse en Composantes à partir des 21 expériences du plan. La projection sur trois plans issus des trois premiers axes principaux est représentée sur la Figure 3.29 ainsi que le tableau des corrélations. La représentativité de ces plans est correcte : 80% de l'information est regroupée sur les trois axes.

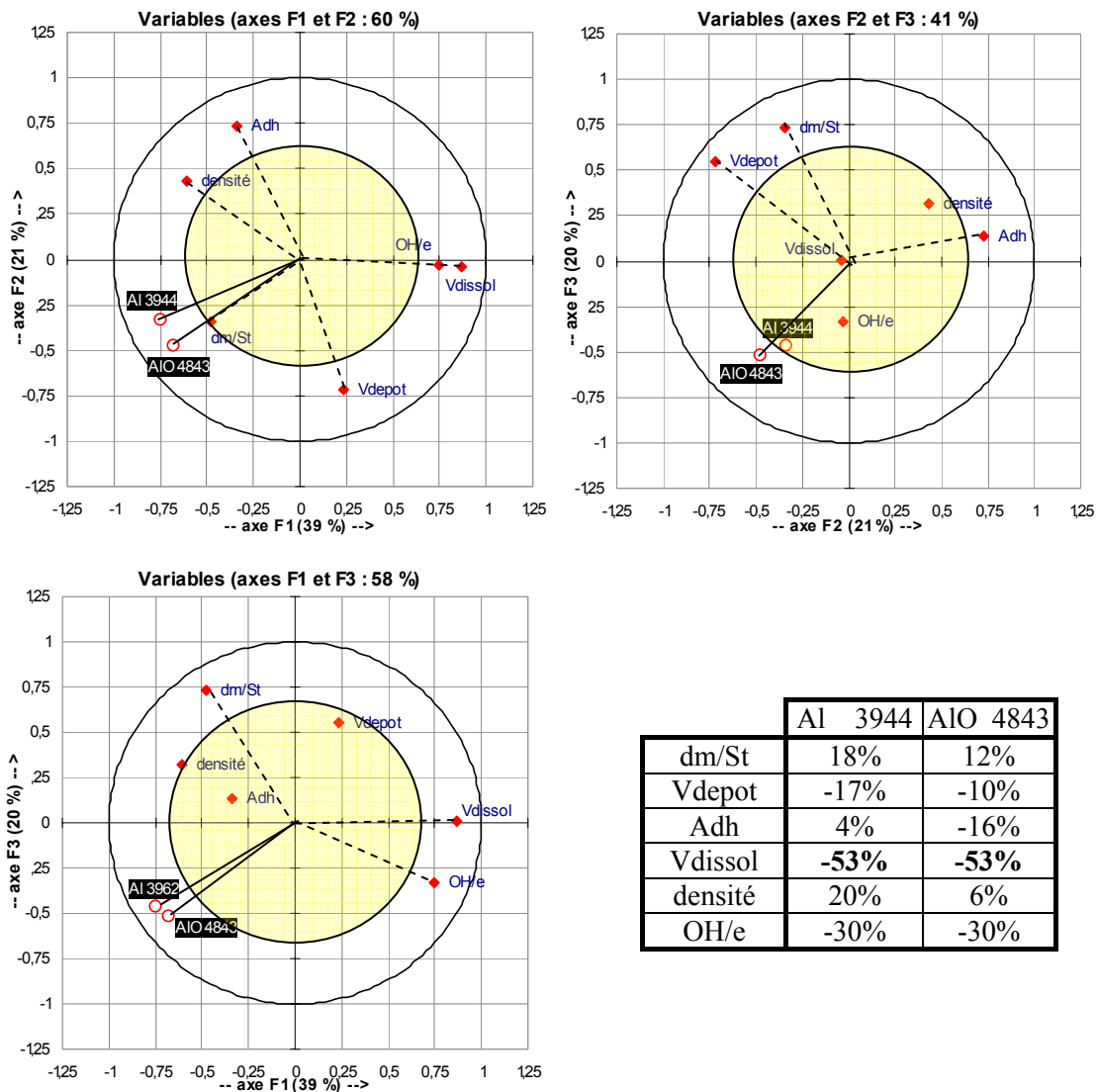


Figure 3.30 : Etude par ACP des relations entre les espèces contenant de l'aluminium du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)

Tout comme l'oxygène atomique, les espèces contenant de l'aluminium détectables par OES à 2 cm en dessous de l'injecteur ne sont pas directement responsables du dépôt et de l'adhérence du film au substrat mais contrôlent, en partie, la qualité du film (Axe1/Axe2 : une quantité importante d'Al ou d'AlO entraîne une vitesse de dissolution plus faible).

On pouvait s'attendre à un résultat différent dans la mesure où les concentrations en Al et AlO et la prise de masse sont toutes les deux corrélées à la pression. Cependant, l'influence de ce dernier paramètre d'entrée dépend de la distance entre l'injecteur et le porte-substrat. La prise de masse augmente si la pression diminue à une position donnée mais diminue globalement avec la distance. Pour les concentrations en Al et AlO, elles augmentent aussi si la pression diminue mais au contraire augmentent si la distance augmente. Ces évolutions contraires entraînent une indépendance entre les cinétiques de dépôt et ces espèces. Maintenant si on compare les conditions expérimentales (4 cm/0-500 V/1 Pa/800°C) qui conduisent à une prise de masse maximale, on s'aperçoit (annexe 2) que les concentrations en Al et AlO sont négligeables.

En comparant les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir de bonnes qualités de couche, en particulier du point de vue de la vitesse de dissolution, à celles correspondant à des concentrations élevées en Al et AlO, on observe effectivement des domaines identiques (surtout à 8cm) mais qui dépendent fortement de la polarisation pour la vitesse et pas du tout pour les concentrations.

IV.5. INFLUENCE DES ESPECES CONTENANT L'HYDROGENE (H, OH)

Les relations entre les propriétés des films et la « quantité d'espèces hydrogénées » dans la phase gazeuse a été menée par Analyse en Composantes Principales à partir des 21 expériences du plan. La projection sur trois plans issus des trois premiers axes principaux est représentée sur la Figure 3.31 ainsi que le tableau des corrélations. La représentativité de ces plans est limitée à 74% de l'information pour les trois axes.

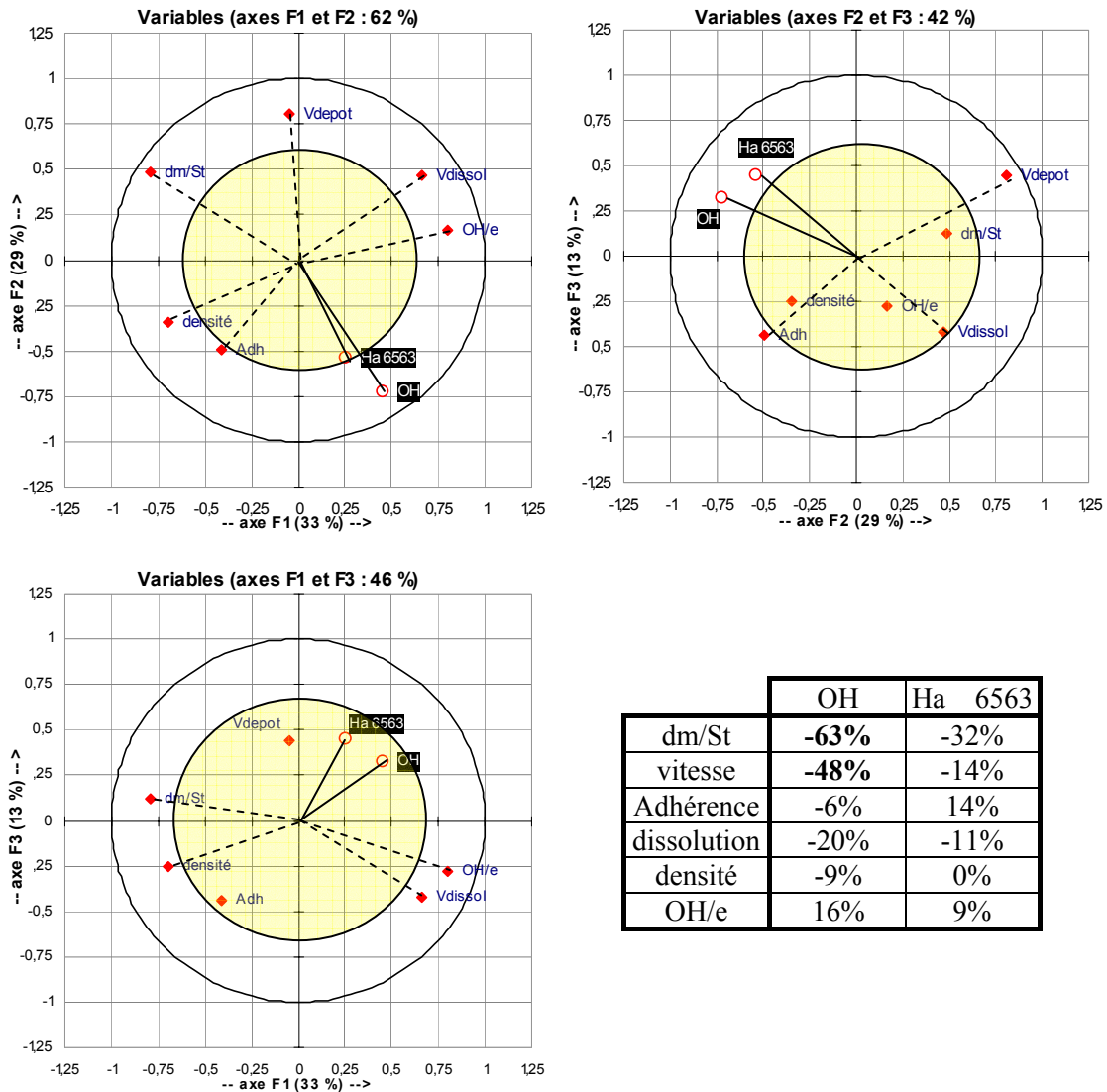


Figure 3.31 : Etude par ACP des relations entre les espèces contenant de l'hydrogène du plasma et les propriétés des films (projection des variables et tableau des corrélations)

L'ACP sur les corrélations entre la composition en espèces hydrogénées (H, OH) et les propriétés des films ne permet pas l'établissement de corrélation directe. Pour le groupement OH, il est intéressant de noter la non-corrélation entre sa concentration en phase gazeuse et son taux dans le film et plus généralement avec les marqueurs de qualité. En revanche, la corrélation est établie avec les cinétiques de dépôt. Donc une prise de masse ou une vitesse de dépôt élevée se traduit par une concentration faible d'OH dans la phase gazeuse. Ceci n'est pas incohérent par rapport aux hypothèses évoquées précédemment sur les réactions que peut subir le précurseur. Si on considère que les OH en phase gazeuse sont formés essentiellement

par recombinaison d'atomes (corrélation des concentrations de O et H), il y aura moins de groupement hydroxyle si la concentration en H diminue (corrélation des concentrations de OH et H) ou bien si la recombinaison est limitée. Ceci va se produire à faible distance où la prise de masse est forte (4 cm/0-500 V/1 Pa/800 °C) et nous avons vu précédemment que dans ces conditions il n'y avait que très peu d'Al et d'AlO d'où une faible dissociation de la molécule de TMA. Nous observons un maximum de vitesse de dépôt à 8 cm, 50-500 V, 1 Pa, 100 °C pour une prise de masse modérée (Tableau 3-15). Ces conditions correspondent à des concentrations importantes en Al, AlO et H (Annexe 2) et une très faible concentration en OH. La concentration en oxygène atomique n'est pas maximale (30-60% du maximum) ce qui se traduit par une faible recombinaison sous forme de groupement OH.

V. CONCLUSION

A partir de 8 paramètres expérimentaux, un plan de criblage nous a permis de classer les facteurs par ordre de leur importance sur les propriétés physicochimique et les vitesses de dépôt des films. Le facteur le plus influent est le débit de TMA mais n'a qu'une influence limitée sur les propriétés physico-chimiques des films tandis que le débit d'oxygène et la puissance micro-onde n'ont aucun effet sur les dépôts. Les paramètres les plus intéressants pour une étude ultérieure sont, d'après le plan de criblage et notre expérience : la pression dans l'enceinte, la distance injecteur/substrat, la température du substrat et la polarisation radiofréquence.

Ces quatre paramètres ont ensuite été utilisés pour construire un plan de surface de réponses prédictif alors que les autres paramètres (utilisés dans le plan de criblage) ont été maintenus à des valeurs identiques à celle de l'étude paramétrique. Les marqueurs de qualité (vitesse de dissolution, taux d'OH et densité du film) ont des variations très différentes suivant les paramètres expérimentaux et des conditions optimales afin d'obtenir des couches de bonnes qualités sont de deux types : un cas à basse pression et un autre dans des conditions plus sévères (500V/800°C) pour le substrat quelle que soit la pression.

Les dépôts ayant de mauvaise qualité, au contraire, sont toujours réalisés dans les conditions qui fournissent le moins d'énergie au système (basse température, basse polarisation, haute pression et longue distance).

Afin d'obtenir des vitesses de dépôt élevées, deux stratégies sont possibles : soit on se rapproche des conditions de la CVD thermique en utilisant un chauffage important et une distance injecteur substrat faible (temps de résidence du TMA en phase gazeuse faible) soit on se place à longue distance et faible température et alors, dans ces conditions, une activation de la réaction par un plasma très énergétique est nécessaire (basse pression et forte polarisation).

L'analyse en composante principale montre globalement que les marqueurs de qualité sont bien corrélés entre eux (une diminution de la densité ou une augmentation du taux d'OH entraîne une détérioration de la vitesse de dissolution) tandis que prise de masse et vitesse de dépôt (en épaisseur) sont relativement bien corrélés à la variation de densité du film près.

Le couplage entre la composition de la phase réactive et les propriétés des films a montré que les espèces détectées n'entraient pas directement dans le chemin réactionnel conduisant au dépôt d'alumine sur le substrat. Le large excès d'oxygène introduit en décharge entraîne une faible influence des paramètres expérimentaux sur la concentration en oxygène atomique et de fait de ces espèces sur les vitesses de dépôt. Une trop forte décomposition du TMA (et recombinaison avec l'oxygène) en Al, AlO, OH n'est pas bénéfique pour les vitesses de dépôt ce qui induit la présence d'intermédiaires de réaction plus complexes

Peu d'études témoignent de la réactivité du TMA. Jiao et al [196] a étudié la décomposition du TMA par impact électronique, configuration assez différente de la nôtre et montre que les espèces issues de la décomposition du TMA proviennent principalement de la rupture d'une ou de plusieurs liaisons Al-C : au-delà de 20 à 25 eV, les principaux radicaux formés sont $\text{Al}(\text{CH}_3)_2^+$ et Al^+ quelle que soit l'énergie des électrons (Figure 3.32). Des clusters de type $\text{Al}_2\text{C}_5\text{H}_{15}^+$ et $\text{Al}_2\text{C}_4\text{H}_{13}^+$ sont aussi formés par recombinaison des fragments de TMA.

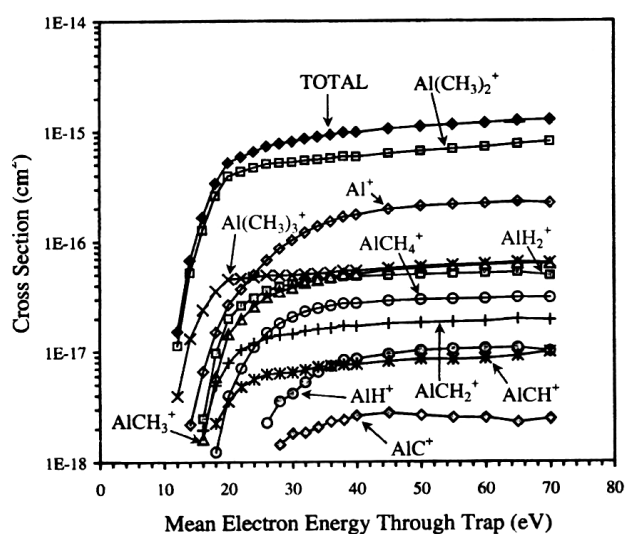
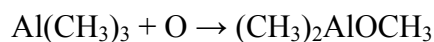


Figure 3.32 : Section efficace d'ionisation par collision électronique du $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$

Ault [197] a par contre essayé d'isoler les intermédiaires de réaction du TMA avec l'oxygène. Les analyses infrarouges des espèces formées montre la présence des groupements méthyles mais aussi d'un monomère $(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3$ provenant de la réaction :



Ces résultats ne sont pas directement transposables à notre étude mais montre que l'OES seul ne peut apporter suffisamment d'information. Un couplage avec d'autres techniques de caractérisations par spectrométrie de masse est indispensable pour tenter d'approcher le chemin réactionnel conduisant au dépôt.

Conclusion générale

Les travaux de ce mémoire sont consacrés au dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine à partir du TriMethylAluminium (TMA), précurseur organométallique de l'aluminium, introduit dans la post-décharge d'un plasma micro-onde d'oxygène.

Le principe et les potentialités d'un tel procédé sont présentés dans l'**étude bibliographique** qui dresse un bilan synthétique des techniques sèches permettant de déposer de l'alumine et compare les propriétés de ce matériau à l'état massif et sous forme de couches minces.

Une **étude paramétrique** est, par la suite, conduite en utilisant comme référence les conditions expérimentales déterminées lors de l'étude des dépôts de silice dans ce même réacteur et des dépôts d'alumine dans le réacteur de génération précédente. Les résultats obtenus montrent que l'obtention de films ayant de bons marqueurs de qualité (faible taux d'OH, faible vitesse de dissolution et forte densité) nécessite une pression la plus faible possible, une forte polarisation et une température du substrat élevée.

Quelles que soient les conditions expérimentales, les films sont toujours colonnaires et présentent en surface des dômes plus ou moins bien marqués. Les couches sont légèrement surstœchiométriques en oxygène ($O/Al \approx 1,6-1,8$) mais présentent une densité proche de la densité théorique de l'alumine (3,6-3,9). Elles contiennent peu d'impuretés carbonées (moins de 1%at. de carbone) mais un taux d'hydrogène compris entre 4 et 25%at. selon les conditions. Cet hydrogène, combiné sous forme d'hydroxyle, permet de stabiliser la phase gamma de l'alumine sous forme de nanocristallites (<10 nm) quelle que soit la température de synthèse.

L'interface entre le substrat de silicium et le dépôt d'alumine n'est pas nette mais composée d'une interphase amorphe probablement composée d'un oxyde mixte d'aluminium et de silicium. Le plasma d'argon de prétraitement crée une nano-rugosité par pulvérisation de la surface du substrat qui est, par la suite, oxydée par le plasma d'oxygène avant l'introduction du précurseur créant ainsi une couche intermédiaire de silice sur laquelle croît le dépôt.

La spectrométrie d'émission optique, utilisée pour détecter les espèces présentes dans le plasma ou dans la zone de dépôt, a permis de détecter des espèces ioniques (O_2^+) au niveau de la zone de création du dépôt (entre l'injecteur de TMA et le substrat). Ceci suggère que le substrat n'est pas localisé en réelle post-décharge (dans laquelle il n'y a plus d'électrons ni d'ions) mais dans une zone moins énergétique du plasma micro-onde. Le plasma micro-onde est homogène dans le quartz et fournit suffisamment d'espèces oxydantes (O , O_2^+) pour décomposer le TMA : les espèces détectées par OES sont l'aluminium et hydrogène sous forme atomique (Al , O) ou oxydée (AlO , OH).

Une diminution de pression (comme une augmentation de puissance micro-onde incidente) entraîne une augmentation de la concentration en oxygène atomique dans la zone réactive. La polarisation radiofréquence appliquée au porte-substrat n'a aucun effet sur les concentrations en espèces actives au niveau du substrat mais permet de contrôler le bombardement ionique que subit le dépôt en croissance. L'importance des paramètres expérimentaux sur la composition du plasma et les propriétés des films peut être complètement différente (forte influence de la puissance micro-onde sur la composition du plasma et très faible sur les propriétés des films et, inversement, faible influence de la

polarisation radiofréquence sur la composition du plasma et forte influence sur les propriétés des films).

Les résultats de cette étude paramétrique, bien qu'intéressants, ne permettent pas d'identifier avec précision les relations entre phase gazeuse et phase solide. C'est pourquoi nous avons fait appel à une **étude statistique des données** concernant non seulement les propriétés physico-chimiques des films mais aussi la composition de la phase gazeuse dans la zone de dépôt.

Dans un premier temps, un plan de criblage permet de déterminer les paramètres les plus influents sur les propriétés physico-chimiques des films à savoir le débit de TMA et la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire (c'est-à-dire la pression dans l'enceinte). Cependant, le débit de TMA influe fortement sur les vitesses de dépôt mais faiblement sur les marqueurs de qualité des films. A partir de ce plan et de notre expérience, la pression, la distance injecteur/substrat, la température du substrat et la polarisation radiofréquence ont été identifiés comme les paramètres les plus intéressants pour le contrôle de la qualité des films.

Dans un deuxième temps, ces quatre facteurs ont été sélectionnés pour la réalisation d'un plan d'expérience de type surface de réponse, qualitatif. Les résultats ont révélé des combinaisons différentes de paramètres expérimentaux (dans la gamme explorée) permettant la réalisation de dépôts ayant de bons marqueurs de qualité. Il convient, soit d'utiliser l'énergie du plasma micro-onde pour activer la réaction, soit d'activer localement le substrat par le chauffage et la polarisation. Les vitesses de dépôt suivent aussi deux types de comportement qui peuvent se rapprocher soit de la CVD thermique (à haute température, les autres facteurs ont peu d'effet), soit de la CVD plasma (à basse pression et forte polarisation, il est possible d'obtenir des dépôts sans chauffage additionnel du porte-substrat).

Enfin, l'analyse en composantes principales des corrélations entre la composition de la phase gazeuse réactive et les propriétés physico-chimiques des films n'a pas permis de trouver un traceur caractéristique du mécanisme réactionnel conduisant au dépôt. La concentration en espèces contenant de l'aluminium (Al et AlO) est indépendante des vitesses de dépôt (en masse ou en épaisseur) donc les intermédiaires de réaction proviennent d'une décomposition ou oxydation incomplète du TriMethylAluminium. Concernant les impuretés, une

augmentation du taux d'hydrogène détecté dans la phase gazeuse (H et OH) ne conduit pas à une augmentation du taux d'hydroxyle dans les films. Son incorporation peut donc provenir de produits de réaction lors de la croissance du dépôt.

En conclusion, les techniques d'analyses statistiques sont des outils efficaces d'aide à la description du procédé de dépôt PECVD micro-onde utilisé dans ce travail. Par ailleurs, des plans d'expériences prédictifs, permettent, après le tri des paramètres les plus importants, de trouver rapidement des conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation de dépôts adaptés à une application donnée imposant des compromis entre les contraintes imposées. Par exemple, des couches d'alumine adaptées à la réalisation de structures MEMs, doivent être réalisées à basse température (inférieure à 300°C) mais avoir de bons marqueurs de qualité (peu d'OH), une vitesse de dépôt limitée (les épaisseurs des films doivent être au maximum de 500 nm) et pouvoir être gravées par une solution d'acide fluorhydrique.

Les perspectives de ce travail sont multiples :

- A cours terme, il est nécessaire de réaliser des expériences-tests pour juger de la prédictivité du plan de surface de réponse pour les différentes caractéristiques. Des caractérisations physico-chimiques plus lourdes à mettre en œuvre comme l'étude de la morphologie (en surface et en coupe) des films ou de la composition chimique (stœchiométrie et taux d'impureté) pourraient donner des informations supplémentaires et assurer un meilleur contrôle des propriétés des films.
- La caractérisation de la phase gazeuse doit être complétée par la détermination de la densité et de la température électronique tant en décharge que dans la zone proche du porte-substrat. La technique des sondes de Langmuir permettrait de confirmer la présence d'électrons au niveau du substrat et donc de préciser que ce dernier n'est pas positionné en réelle post-décharge.
- La décomposition du TMA dans un plasma ainsi que sa réaction avec l'oxygène (atomique ou moléculaire) n'ont été, pour le moment, que peu étudiées. Pour procéder à de telles études, il est recommandé de concevoir un dispositif adapté (réacteur de petit diamètre,

source d'oxygène atomique...) à la réalisation d'analyses par spectrométrie de masse pour la détection des espèces lourdes (ayant plus de deux atomes) ne pouvant être réalisée par spectrométrie d'émission optique. En effet, ces espèces (partiellement oxydés ou non) pourraient être de réels traceurs du chemin réactionnel.

Enfin, la modélisation aérodynamique d'un tel réacteur est nécessaire à la compréhension des phénomènes réactifs (mélange des espèces oxydantes provenant du plasma micro-onde et des espèces contenant l'aluminium provenant de l'injecteur de TMA). Cependant, le code de calcul disponible localement (ESTET) qui résout les équation de Navier et Stoke dans le cas des écoulements visqueux (qui existent dans ce réacteur à haute pression 13 Pa), n'est pas adapté à nos conditions expérimentales (2 Pa). Par ailleurs, il serait souhaitable de coupler ce type de modélisation à un code de calcul permettant de gérer les réactions en phase gazeuse (si toutefois, la composition du plasma en fragments de TMA pouvait être estimée).

ANNEXES

Annexe 1 RAPPELS SUR LES PLASMAS

1 QU'EST-CE QU'UN PLASMA ?

Un plasma est un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions, en proportion telle que le milieu soit globalement neutre. Il peut donc être considéré comme le quatrième état de la matière [198].

Les plasmas peuvent être soit naturels (aurores boréale, étoile, éclairs...) ou soit artificiels créés par un champs électrique et/ou magnétique (plasma basse pression, réacteur à fusion nucléaire...) (Figure 1).

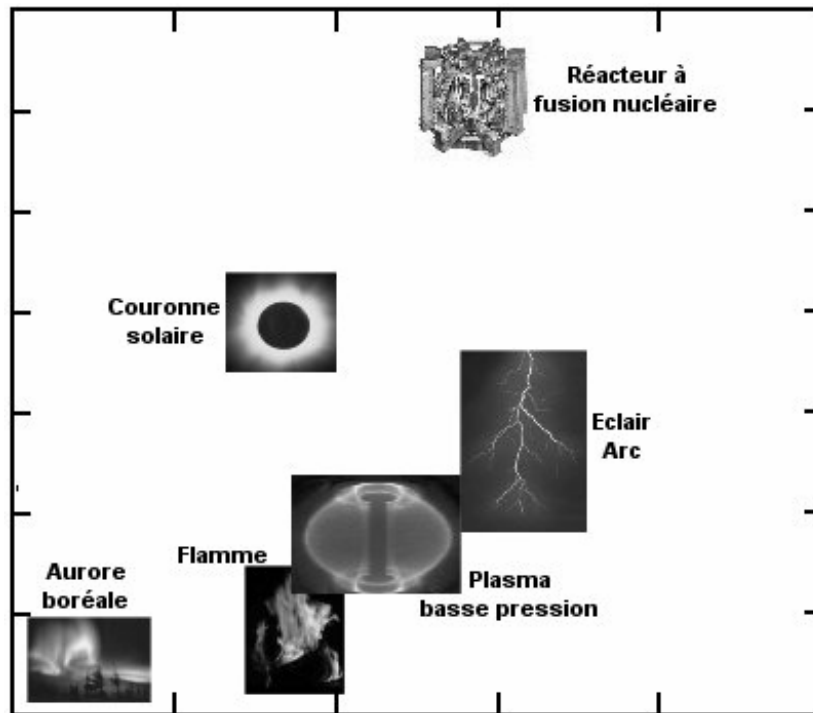


Figure 1 : Plasmas naturels, plasmas artificiels

Deux types de plasmas sont utilisés comme outils technologiques :

- les plasmas chauds (ou plasma de fusion) dans lesquels on observe un équilibre thermodynamique entre les diverses particules et une température très élevée ($T > 10^6$ K) présent dans les réacteurs à fusions nucléaires
- les plasmas froids ($T < 10^6$ K) qui sont plus largement utilisés dans l'industrie : ils conduisent à des applications de type projection plasma (plasma à l'équilibre thermodynamique) ou de type plasma à basse pression hors équilibre thermodynamique. Ce sont ces derniers qui vont nous intéresser par la suite.

2 Taux d'ionisation et neutralité des plasmas

Le taux d'ionisation d'un plasma est défini par la formule [199] :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + N} \quad \{38\}$$

avec n_i : densité ionique et N : densité des particules neutres

Les plasmas utilisés pour les dépôts par PECVD ne sont que très faiblement ionisés ($\alpha \leq 10^{-4}$), le nombre de neutres étant très supérieur à celui des espèces chargées (ions, électrons).

Les plasmas sont macroscopiquement neutres : il y a autant d'espèces chargées négativement que d'espèces chargées positivement. Cette neutralité ne s'applique qu'au delà de la sphère de Debye dans laquelle la particule s'entoure de charges opposées permettant de neutraliser sa propre charge [199]. Le rayon de la sphère (ou longueur de DEBYE) est donné par l'équation {32}.

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T}{n_e \cdot e}} \quad \{ 39 \}$$

avec ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide n_e : densité électronique
 k : constante de BOLTZMAN

En deçà de la sphère de DEBYE, ce sont les comportements individuels qui dominent le comportement collectif du plasma.

3 Températures du plasma

Les plasmas froids ne sont pas en équilibre thermodynamique mais dans un état stationnaire où chacune des espèces possède sa propre température ; celles-ci ne peuvent donc pas être définies par les lois de Arrhenius mais à travers leurs énergies cinétiques [199] (équation {33}). L'unité la plus fréquemment utilisée est l'électron-Volt ($1 \text{ eV} \Leftrightarrow 11600 \text{ K}$).

$$E_{c_j} = \frac{1}{2} \cdot m_j \cdot \langle v_j \rangle^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T_j \quad \{ 40 \}$$

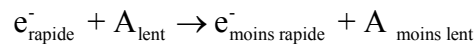
avec j : particule (ions, électrons ou neutre) E_{c_j} : énergies cinétiques de la particule j
 m_j, v_j, T_j : masse, vitesse, température (en électron-Volt) de la particule j

Comme la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des autres particules du plasma (atome, radicaux, ions), leur température est beaucoup plus importante que celle des lourds (30 000 K contre 500 K). Les plasmas de décharge étant composés principalement de neutres sont souvent appelés plasmas « froids ».

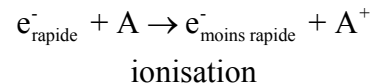
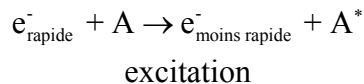
4 Collisions dans les plasmas

Au sein d'un plasma froid, les collisions majoritaires sont des collisions binaires entre un électron et une autre particule (électron, ion, neutre...). On peut classer ces collisions deux types :

- les collisions élastiques pendant lesquelles il n'y a qu'échange d'énergie cinétique sans variation de l'énergie interne de chaque particule.



- les collisions inélastiques qui assurent l'entretien et la réactivité du plasma au cours desquelles une partie de l'énergie cinétique initiale de la particule est convertie en énergie interne entraînant une excitation ou ionisation de la particule.



Lors d'une collision élastique entre une particule légère (de masse m) et une particule lourde (de masse M) le transfert moyen d'énergie cinétique se fait dans le rapport $\frac{m}{M}$ ce qui entraîne les phénomènes de diffusion et de transfert d'énergie et de mouvement.

Les collisions binaires avec au moins une particule chargée sont dominées par les forces Coulombienne à longue distance.

La distance moyenne parcourue par une particule j sans subir d'interaction avec une particule i est appelé libre parcours moyen (λ_{ij}) et peut être définie par l'équation {41} d'après la loi des gaz parfaits {42} :

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{n_j \cdot \sigma_{ij}} = \frac{k \cdot T_j}{P \cdot \sigma_{ij}} \quad \{41\} \quad \text{car } P = n_j \cdot k \cdot T_j \quad \{42\}$$

avec n_j : densité de particule j
 σ_{ij} : section efficace de collision entre les particules i et j
 P : pression

5 Fréquence plasma

Si un plasma est éloigné de sa neutralité par un champ électrique, il se crée, en son sein, des forces de rappel qui tendent à le ramener à sa position d'équilibre. Ce phénomène

provoque l'oscillation des espèces chargées et en particulier des électrons qui, étant plus légers, sont les premiers à répondre à la perturbation.

La pulsation d'oscillation des électrons ou pulsation plasma électronique (ω_e) peut être définie par l'équation {36} d'après le Tableau 1. De la même façon, on peut définir la pulsation plasma ionique (ω_i) par l'équation {37}.

Tableau 1 : Fréquence électronique et ionique

	Electron	Ions
Permittivité du vide	ϵ_0	ϵ_0
charge	e	q
masse	m_e	m_i
densité	n_e	n_i
pulsation plasma	$\omega_e = \left(\frac{e^2 \cdot n_e}{\epsilon_0 \cdot m_e} \right)^{1/2}$ {43}	$\omega_i = \left(\frac{q^2 \cdot n_i}{\epsilon_0 \cdot m_i} \right)^{1/2}$ {44}

Compte tenu de la différence de masse entre les ions et les électrons, la fréquence plasma

électronique ($f_{pe} = \frac{\omega_e}{2\pi}$) est de l'ordre du GigaHertz tandis que la fréquence plasma ionique

($f_{pi} = \frac{\omega_i}{2\pi}$) est de l'ordre du MégaHertz.

6 Les plasmas limités : la gaine électrostatique

Le plasma a pour le moment été considéré comme électriquement neutre, équipotentiel et loin des perturbations. On peut donc définir un potentiel qui correspond à l'ensemble des espèces du plasma : le potentiel plasma V_p .

Les plasmas sous vide de laboratoire sont confinés par les parois du réacteur ; ils ne peuvent donc pas être considérés comme infinis. Or, tout corps plongé dans un plasma provoque une perturbation électrique appelée gaine électrostatique ou les charges d'espace sont non nulles.

Les électrons du plasma qui ont une vitesse très élevée par rapport à celle des ions rencontrent la paroi en premier ; le corps se charge donc négativement ce qui provoque la répulsion des électrons et l'attraction des ions. Pour un corps isolé (comme un substrat), il se crée un équilibre entre le flux d'ions et le flux d'électrons. Il fixe donc à un potentiel inférieur

au potentiel plasma appelé potentiel flottant V_f . En général, la différence entre le potentiel plasma et le potentiel flottant est de l'ordre de 10 à 20 V.

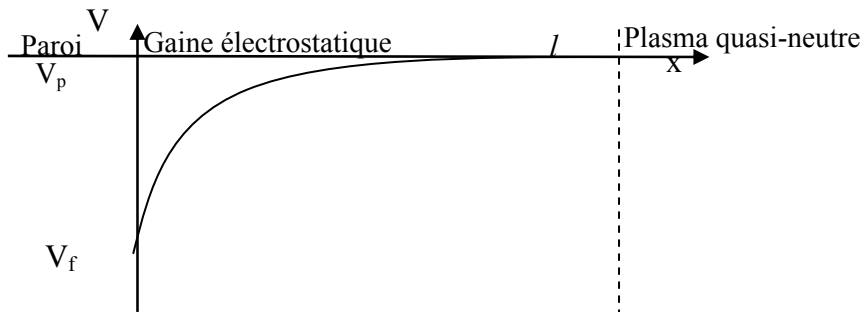


Figure 2 : Variation du potentiel au voisinage d'une paroi

Il existe une zone de transition quasi-neutre entre la gaine électrostatique et le plasma dans laquelle le potentiel se rapproche lentement de V_p (Figure 2).

Si la distance parcourue par une particule sans collision est supérieure à la largeur de la gaine électrostatique l (ce qui est le plus souvent le cas à basse pression), il n'y a pas de collision entre les particules et la gaine apparaît sombre : elle est appelée non-collisionnelle.

7 ENTRETIEN ET GENERATION D'UN PLASMA

7.1 Plasma radiofréquence - autopolarisation

Si un courant alternatif alternatif ($V_{RF} \cdot e^{j\omega t}$) est appliqué à l'électrode, le potentiel de l'électrode s'établit donc à $V = V_{DC} + V_{RF} \cdot e^{j\omega t}$. Comme les ions sont plus lents que les électrons, ils ne suivent que les valeurs moyennes des champs (V , V_p) et les électrodes reçoivent donc un flux, constant dans le temps, d'ions d'énergie proportionnelle à la différence de potentiel aux bornes des gaines :

$$\text{A la cathode : } V_c = V_p - V_{dc} \qquad \text{A l'anode: } V_a = V_p$$

Il existe donc une tension d'autopolarisation continue VDC sur l'électrode active. De plus, selon la « loi des aires » et comme le courant à l'anode et à la cathodes sont égaux, on obtient:

$$\frac{V_c}{V_a} = \left(\frac{A_a}{A_c} \right)^n \quad \text{d'où} \quad V_{DC} = \left(1 - \left(\frac{A_a}{A_c} \right)^n \right) \cdot V_p$$

avec $A_{c,a}$: Aires respectifs de la cathode et de l'anode
 n : exposant caractéristiques du système ($0 < n < 4$)

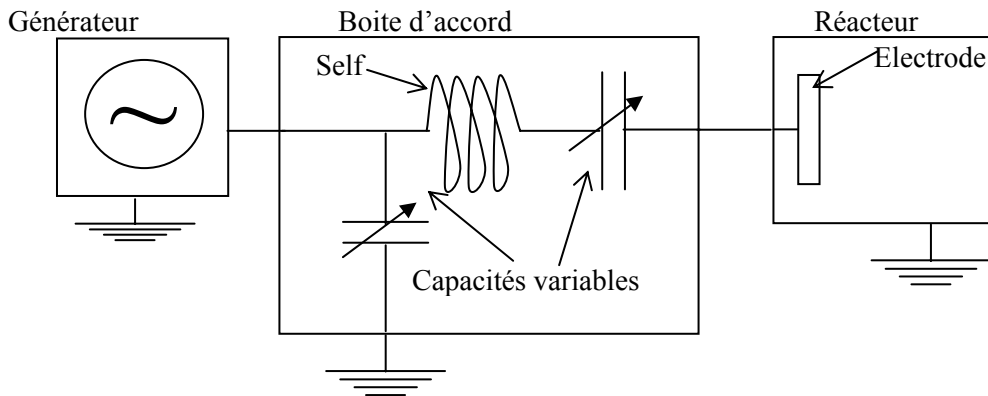


Figure 3 : Schéma d'un réacteur RF avec sa boîte d'accord

Le plus souvent, les parois du réacteur tiennent lieu d'anode : on a donc $A_a \gg A_c$; la tension d'autopolarisation est donc négative. Ce même phénomène entraîne aussi le fait que l'énergie des ions bombardant la cathode (100-200 eV) peut être très supérieure à l'énergie des ions sur l'anode (1-25 eV)

7.2 Plasma micro-onde

7.2.1 Propagation des ondes de surface micro onde dans un plasma

Contrairement aux modes dits guide dans lesquels l'onde électromagnétique peut se propager sans matière, les ondes plasma ont besoin d'un support matériel (gaz, plasma) pour se propager. Les ondes de surface font partie des ondes plasma et ont la particularité de présenter un maximum de champs électromagnétique à la paroi diélectrique de l'excitateur et un minimum en son centre.

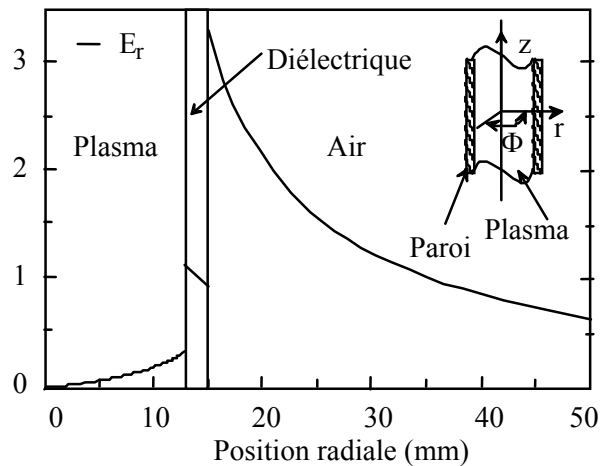


Figure 4 : Intensité du champ électrique dans le plasma gouvernée par onde de surface pures [200]

Le champ électromagnétique peut s'écrire en coordonnée cylindrique (r, z, ϕ) sous la forme :

$$E(r) = E_0(r) \cdot e^{j(\omega t - kz + m\phi)} \cdot e^{-\alpha z} \quad \{1-45\}$$

avec ω : pulsation de l'onde k : module du vecteur d'onde ($k = 2\pi/\lambda$)
 α : coefficient d'atténuation de l'onde m : indice azimutale (géométrie de l'onde)

La propagation ne peut se faire que si la densité d'électron n_e est supérieure à une densité critique notée n_{ec} ce qui conduit à la condition que la pulsation plasma électronique soit supérieure à $\omega \cdot \sqrt{1 + \epsilon_q}$ (avec ϵ_q : permittivité du quartz).

A partir de la définition de la pulsation plasma électronique, la densité électronique critique, pour laquelle l'onde ne peut plus se propager, peut donc s'écrire :

$$n_c = \frac{\epsilon_0 \cdot m_e \cdot \omega^2}{e^2} \quad (\text{environ } 7.10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 2,45 \text{ GHz})$$

Le plasma, malgré sa neutralité globale, peut être considéré comme un diélectrique et sa permittivité (ϵ_p) peut s'écrire sous la forme complexe suivante :

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega \cdot (\omega + j\nu)} \quad \{46\}$$

Avec ν : fréquence de collision électron/neutre qui peut se simplifier, dans le cas des basses pressions (plasma faiblement collisionnel : $\nu \ll \omega$), sous la forme :

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \quad \{47\}$$

7.2.2 Stabilité d'un plasma de grand diamètre: modes plasma

Au contraire d'un plasma de petit diamètre dans lequel la répartition de l'onde électromagnétique dans le quartz est homogène, les plasmas de grand diamètre (de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde 12,24 cm pour 2,45 GHz) présente des inhomogénéités dans la répartition du champ électromagnétique.

Un plasma peut supporter des modes dits Transverses Magnétiques (TM) ou Transverses Electriques (TE) pour lesquels le champ respectivement magnétique et électrique perpendiculaire à la direction de propagation est nul. Dans la plupart des cas, le mode d'entretien du plasma est une combinaison de mode TM et TE. Les modes (électriques par exemple) sont notée TE_{nm} avec n nombre de mode azimutal et m nombre de mode radial : ceci conduit, dans un tube de quartz, à la formation de (n×m) lobes de densité électronique supérieure et donc a une inhomogénéité du plasma.

Un accroissement de l'énergie incidente fournie au système ne provoque pas, la plupart du temps, une réponse immédiate du système: la densité du plasma ne peut prendre que des valeurs discrètes permettant de discriminer les modes plasma [190].

Annexe 2 PLAN DE SURFACE DE
REPOSE APPLIQUE AU
PLASMA

1 VALEURS DES COEFFICIENTS STATISTIQUES DE L'ETUDE

Le calcul des valeurs des 15 coefficients de la fonction {3-28} décrivant le plan ainsi que les coefficients statistiques pour chacune des sorties d'actinométrie du plan sont calculées à partir des résultats des 21 expériences regroupées dans la Tableau 2.

Les valeurs de coefficient de Fischer relativement faibles (hormis pour OH) entraînent des coefficient de corrélation supérieur à 85%. Les résultats pour OH doivent être pris avec précaution.

Tableau 2 : Coefficients de la fonction des réponses du plan et coefficients statistiques

Coeff.	OH	Al 3961	AlO 4843	O ₂ ⁺	Ha 6563	O 7772
Fischer	25,3%	0,3%	1,7%	1,9%	0,7%	7,9%
r ²	80%	97%	94%	84%	95%	88%
r ² _{ai}	54%	92%	85%	62%	89%	73%
Q ²	-163,0%	58,6%	-42,2%	-524,7%	18,1%	-40,4%
A ₀	1,01	0,59	0,63	-0,01	0,66	0,83
A _T	0,08	0,08	0,04	0,02	0,10	0,09
A _P	0,06	-0,40	-0,36	-0,30	0,13	-0,04
A _V	-0,01	0,02	-0,05	0,00	-0,06	-0,06
A _D	0,05	0,24	0,24	-0,02	0,07	0,06
A _{TT}	-0,16	-0,08	-0,12	0,18	-0,07	0,05
A _{PP}	-0,35	-0,27	-0,47	0,60	-0,23	-0,12
A _{VV}	-0,25	-0,08	-0,12	0,21	-0,05	-0,04
A _{DD}	-0,20	-0,14	-0,08	0,18	0,35	0,18
A _{TP}	0,12	0,05	0,08	0,03	0,16	-0,02
A _{TV}	0,10	0,06	0,01	-0,51	-0,01	-0,03
A _{TD}	0,11	0,10	0,11	-0,08	-0,12	0,09
A _{PV}	-0,17	0,00	-0,04	-0,06	-0,17	-0,11
A _{PD}	0,03	-0,33	-0,28	-0,01	-0,01	0,15
A _{VD}	-0,13	0,03	0,05	0,05	-0,09	0,06

2 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES ESPECES « OXYGENEES »

La Figure 5 représente l'évolution de l'oxygène atomique présent dans le plasma (à travers le rapport d'intensité en la raie d'oxygène à 777,2 nm et celle d'argon à 750,4 nm) en fonction des 4 paramètres expérimentaux : sur la Figure 5a, l'évolution est représentée sous la plan principal Distance/Polarisation tandis que la Figure 5b représente le même espace en croisant les paramètres (Pression/Température pour le graphique central).

Dans la plage de valeur étudiée les variations de concentration en oxygène atomique dans la zone sondée, 3 cm en dessous de l'injecteur de précurseurs sont relativement faibles. Ainsi à 1 Pa et une distance injecteur/porte-substrat de 4cm, la température et la polarisation n'ont aucune influence.

La température (800 °C) n'induit une augmentation de la concentration en oxygène atomique qu'à longue distance (8cm). A haute pression, les influences respectivement positives et négatives de la distance et de la polarisation deviennent plus importantes.

Les influences sont nettes en fonction de la distance. A 4 cm/0 V, la concentration en oxygène atomique est quasiment indépendante de la polarisation et de la température du porte-substrat. En revanche, une augmentation de la polarisation se traduit par une diminution de la concentration à forte pression. Le minimum est observé à 4cm/500V/10Pa. Si maintenant on augmente la distance entre l'injecteur et le porte-substrat, l'effet de la pression est dominé par l'effet de la température. Le maximum d'oxygène atomique est obtenu à 8 cm/800°C (pas d'influence de la pression et la polarisation).

La distance n'a pas d'influence sur la concentration en O₂⁺. En revanche, la pression est le paramètre le plus important. Les maxima sont systématiquement obtenus à basse pression alors que la température est soit maximale (800°C) sans polarisation (0 V) soit faible (100°C) pour une polarisation de 500 V. Cette influence de la température est quasi-nulle à 250 V.

Ces inversions de comportement déterminent aussi les conditions des minima d'O₂⁺ obtenus toujours à haute pression (5,5-10 Pa) mais avec une inversion des niveaux de la température et de la polarisation.

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

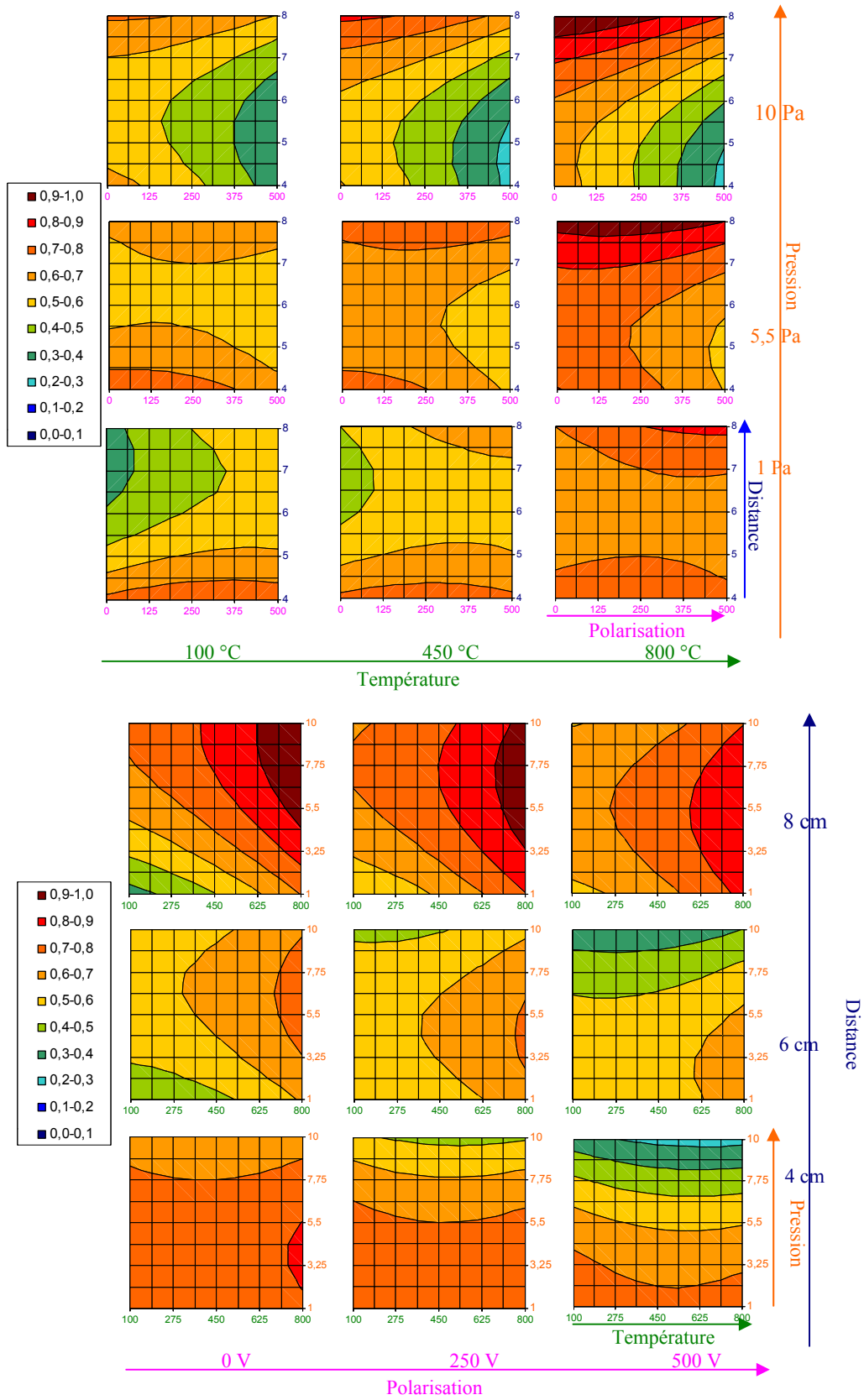


Figure 5 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur l'oxygène atomique suivant 2 plan principaux : (a) Distance/polarisation, (b) Pression/température

Annexe

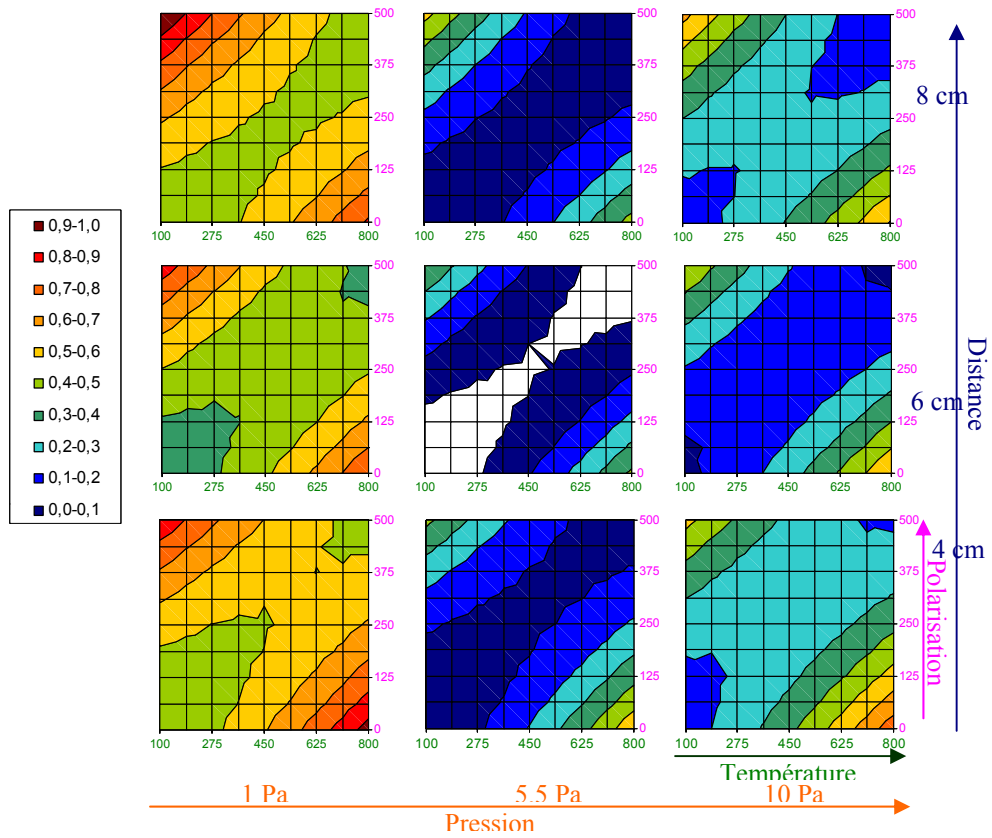
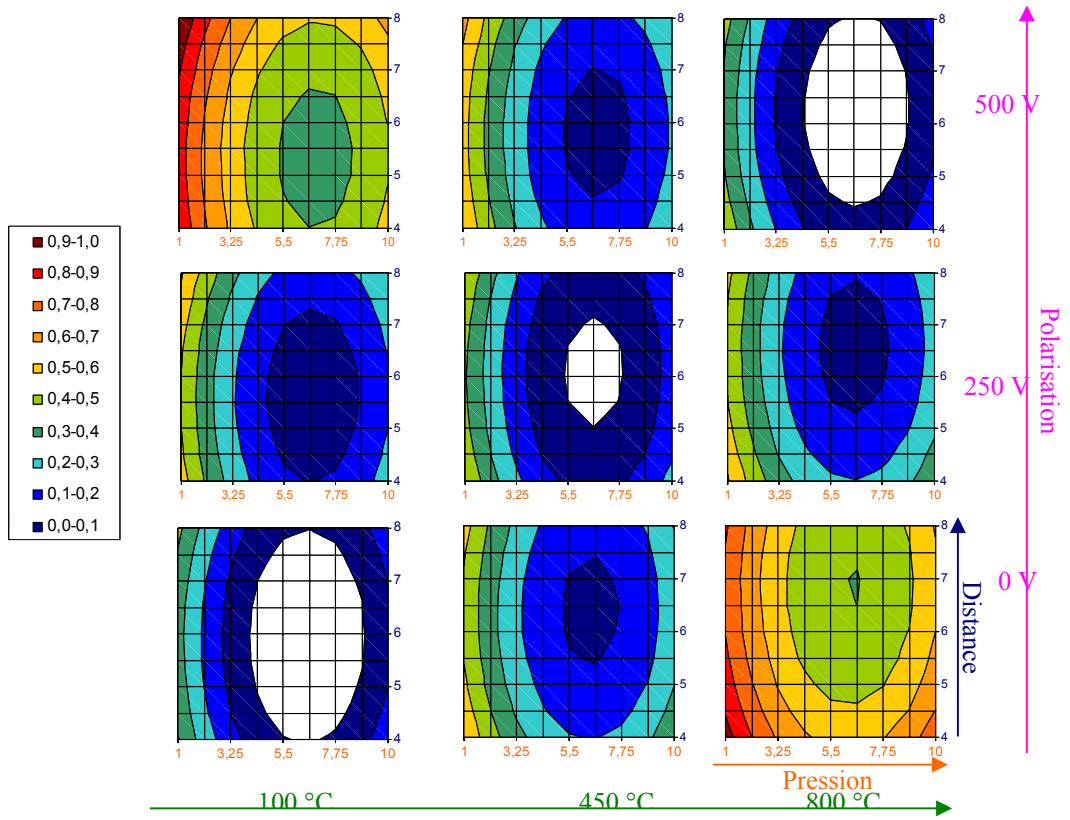


Figure 6 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur O_2^+ suivant 2 plan principaux : (a) Distance/Pression, (b) Température/Polarisation

La Figure 6 représente l'évolution de l'oxygène moléculaire ionisée (O_2^+) en fonction des 4 paramètres expérimentaux : sur la Figure 6a, l'évolution est représentée sous le plan principal Distance/Pression tandis que la Figure 6b représente le même espace en croisant les paramètres (Polarisation/Température pour le graphique central).

Au contraire de l'oxygène atomique, les évolutions engendrées par les modifications des paramètres expérimentaux sur O_2^+ sont beaucoup plus marquées.

Le paramètre principal est la pression : lorsque la pression augmente jusqu'à 6 Pa, une forte diminution de O_2^+ est observée ; pour des pressions supérieures, les variations sont plus faibles.

Les trois autres paramètres expérimentaux ont une influence beaucoup plus faible et des inversions de comportement réciproques sont observées pour la température et la polarisation (la température induit une augmentation à basse polarisation et une diminution à haute polarisation ; la polarisation induit une augmentation à basse température et une diminution à haute température).

Un minimum est globalement observé pour des valeurs moyennes des quatre paramètres : 6,5 Pa, 6cm tandis que pour les 2 autres paramètres le minimum est sur la diagonale (100°C ; 0V)- (800°C ; 500V). Ce minimum se déplace pour des conditions plus extrêmes des paramètres (vers les hautes polarisations à haute température).

3 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES ESPECES AI ET AIO

La Figure 7 représente l'évolution de l'aluminium en fonction des 4 paramètres expérimentaux : sur la Figure 7a, l'évolution est représentée sous le plan principal Distance/Pression tandis que Figure 7b représente le même espace en croisant les paramètres (Polarisation/Température pour le graphique central).

Les évolutions de AIO étant très semblables à celles de l'aluminium atomique, elles sont seulement représentées suivant le plan Pression/Polarisation (Figure 8).

La quantité d'Al et AIO présent dans le plasma ne varie que très faiblement avec la température de consigne (et donc la température du substrat) ainsi qu'avec la polarisation.

Les deux autres paramètres sont beaucoup plus influents. Après un palier jusqu'à 2 Pa, la quantité d'espèce aluminium (oxydée ou non) diminue fortement lorsque la pression augmente pour ne plus être que très faiblement détectable à 10 Pa.

Une augmentation de la distance conduit à une augmentation sensible de la quantité d'aluminium dans la phase gazeuse à basse pression alors qu'à 10 Pa aucune relation ne peut être observée.

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

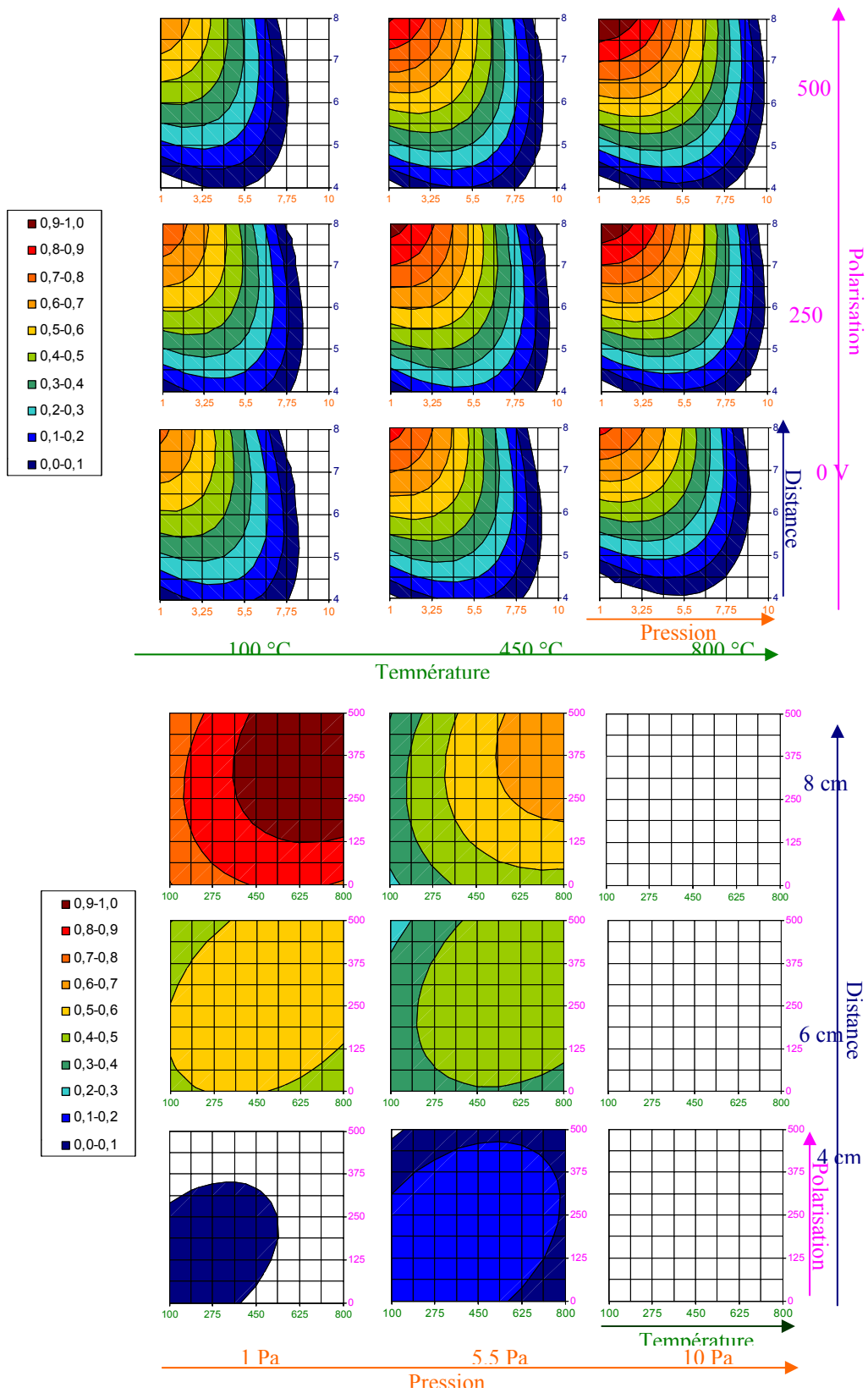


Figure 7 b : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur l'aluminium atomique suivant 2 plan principaux: plan central (a) Distance/Pression et (b) Température/Polarisation

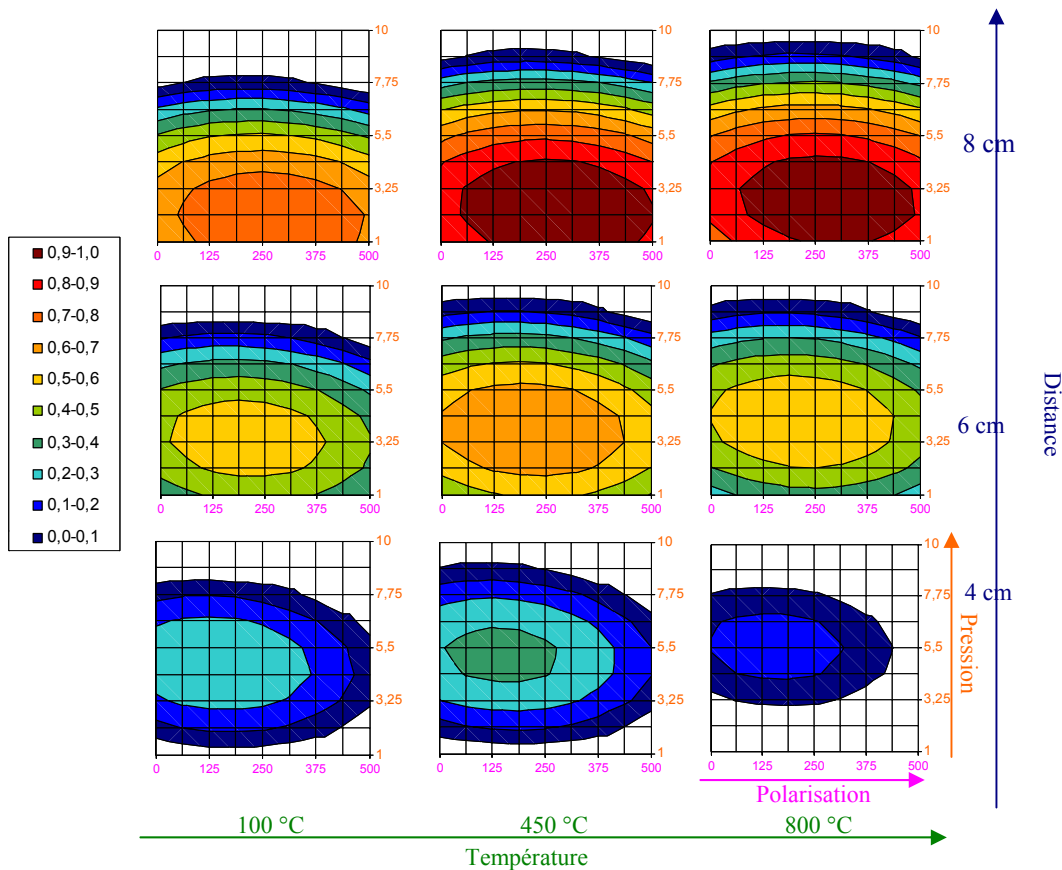


Figure 8 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur AIO suivant 2 plan principaux : plan central Polarisation/Pression

4 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LES ESPECES H ET OH

La Figure 9 représente l'évolution de l'hydrogène atomique ($H\alpha$ 6564) en fonction des 4 paramètres expérimentaux : sur la Figure 9a, l'évolution est représentée sous la plan principal Température/Pression tandis la Figure 9b représente le même espace en croisant les paramètres (Polarisation/Distance pour le graphique central).

L'ensemble des 4 paramètres expérimentaux a une influence sensible sur la quantité d'hydrogène atomique détectée dans la zone réactive. Une augmentation de pression entraîne une forte augmentation de la quantité d'hydrogène dans le plasma pour les fortes polarisations (Figure 9a). La température a un effet moins important que la pression mais entraîne quand même une augmentation sensible de $H\alpha$ à haute pression (peu d'influence à basse pression).

Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine

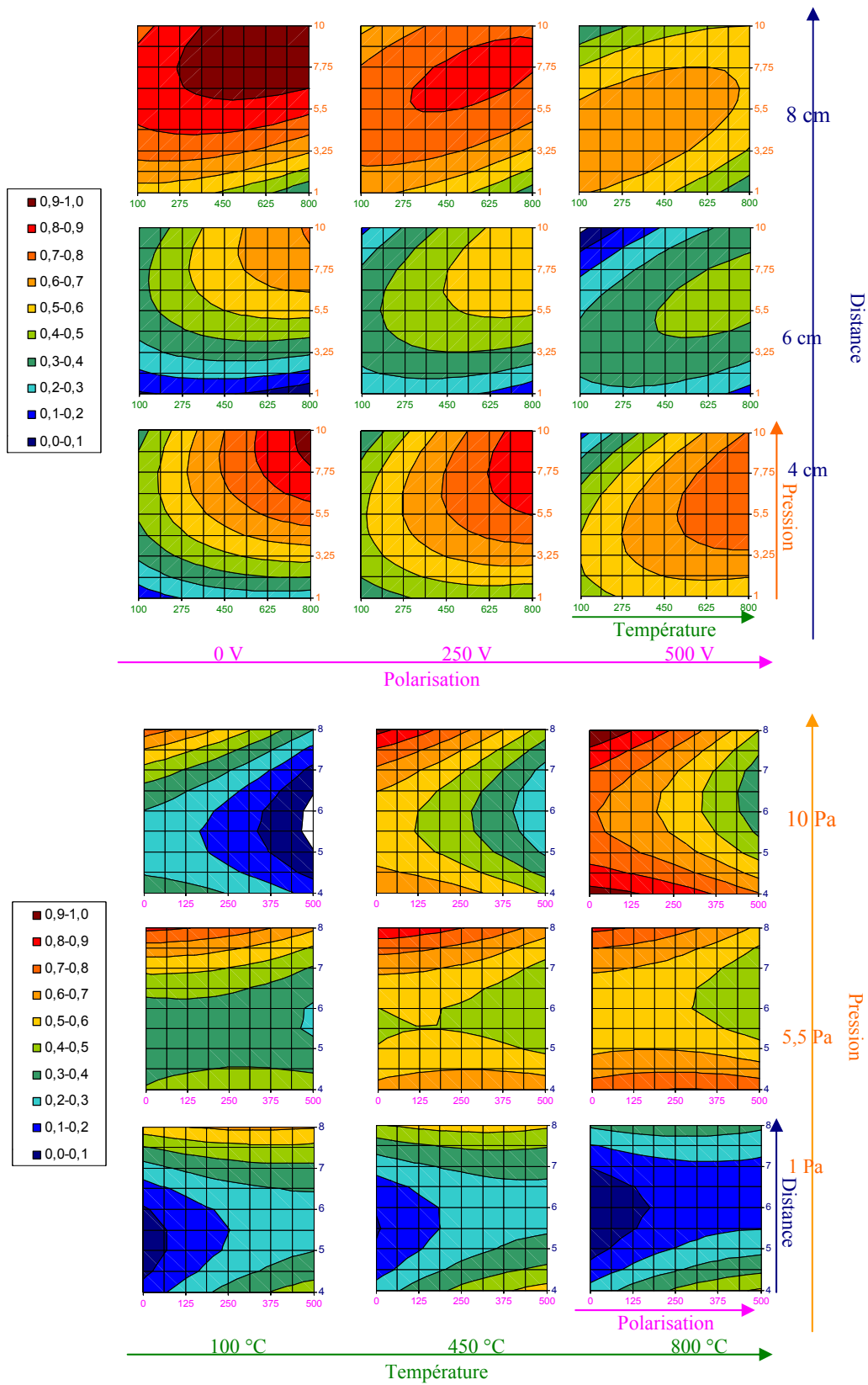


Figure 9b : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur l'hydrogène atomique suivant 2 plan principaux : plan central (a) Température/Pression et (b) Polarisation/Distance

L'évolution de la « concentration » en hydrogène atomique en fonction de la distance présente un minimum à 6 cm quelles que soient les autres conditions expérimentales, une augmentation de polarisation entraîne un léger éloignement du minimum (Figure 9b).

Le dernier paramètre, la polarisation, n'a globalement pas d'influence majeure sur la quantité d'hydrogène détectée ; cependant une légère influence négative à haute pression peut être observée.

Les résultats obtenus pour l'évolution de la concentration d'OH sont sujet à questionnement compte tenu du manque de représentativité du plan. D'après le Tableau 2, la part de la réalité non représentée par le plan (coefficient de Fischer) atteint 25% et les coefficients de corrélation sont très faibles (inférieurs à 80%). Nous pouvons quand même tenter de chercher les principales influences. La Figure 10 représente l'évolution de OH en fonction des 4 paramètres expérimentaux suivant 1 seul plan principal Température/Pression.

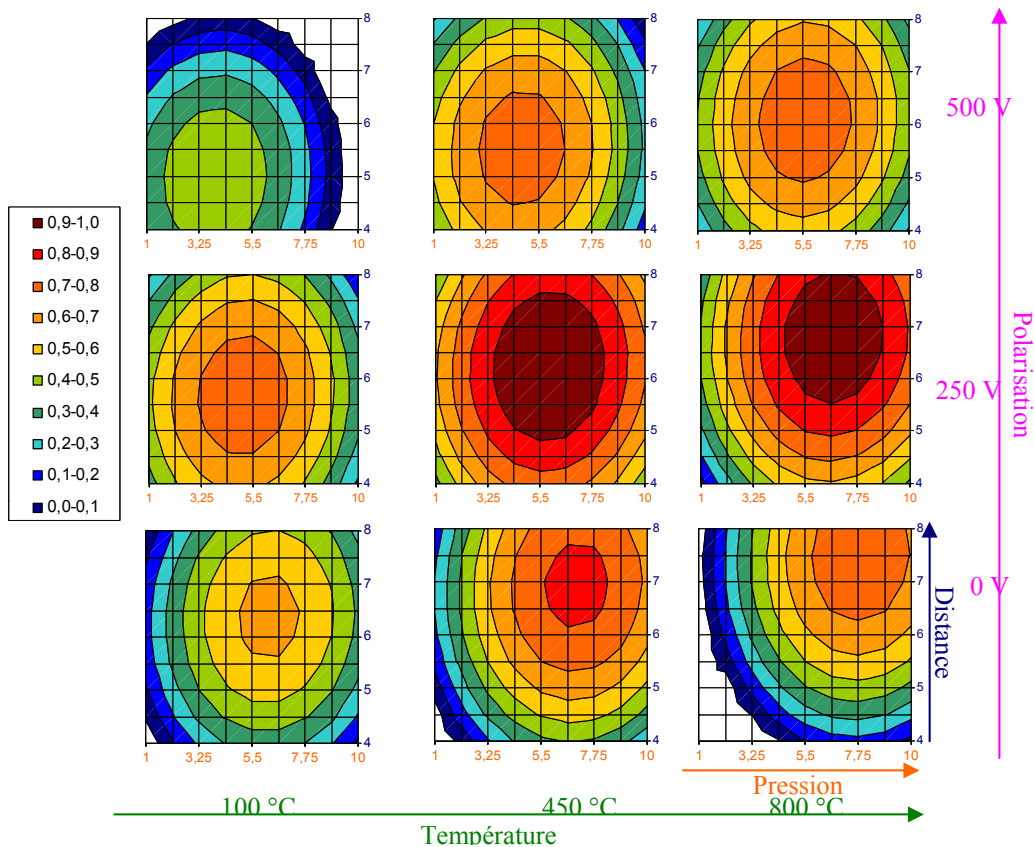


Figure 10 : Représentation en 5D de l'influence des 4 facteurs sur ion moléculaire (O_2^+) suivant 2 plan principaux : plan central Polarisation/Distance

Quelles que soient les conditions expérimentales, la présence d'un maximum d'OH dans la phase gazeuse vers le centre du domaine expérimental considéré (4,5 Pa, 250V, 450 °C, 6 cm) est toujours observée. Cependant, la position de ce maximum varie légèrement avec les paramètres expérimentaux : si la température augmente, le maximum tend vers les grandes distances et les hautes pressions ; si la pression augmente, le maximum tend vers les basses polarisations et les grandes distances ; si la polarisation augmente, le maximum tend vers les hautes températures et les basses pressions ; si la distance augmente, le maximum tend vers les basses polarisations et les hautes températures.

Annexe 3 **MODELISATION
AERODYNAMIQUE DES
ECOULEMENTS DANS LE
REACTEUR**

1 Equation des milieux continus

Les deux équations principale de la mécanique des fluides utiles pour définir l'écoulement sont [201] : l'équation de continuité {41} et l'équation de conservation de la quantité de mouvement {42} :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad \{48\}$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{grad } p + \text{div } \vec{\tau} + \rho \vec{g} \quad \{49\}$$

avec ρ : masse volumique \vec{v} : vecteur vitesse du gaz $\vec{\tau}$: tenseur de viscosité
 p : pression

Sous les hypothèses de fluide incompressible, viscosité constante et écoulement permanent, les équations {41} et {42} deviennent

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad \{50\}$$

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\text{grad } p + \rho \vec{g} + \mu \Delta \vec{v} \quad \{51\}$$

et sont appelées les équations de Navier-Stokes.

Trois autres équations sont aussi nécessaires à la résolution du système : l'équation de conservation de l'enthalpie (transport de l'enthalpie), l'équation de la conservation de l'énergie et l'équation de la conservation de la masse dans le cas multi-espèces.

2 Présentation du logiciel

De nombreux logiciels commerciaux capables de traiter différentes catégories d'écoulement existent actuellement. Le code ESTET (Ensemble de Simulations Tridimensionnelles d'Écoulements Turbulents), implanté sur le site de l'ENSIL (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur de Limoges) permet de résoudre les équations de la mécanique des fluides pour les écoulements turbulents ou laminaires.

Les équations sont résolues spatialement par la méthode des volumes finis alors que les différences finies sont utilisées pour la discrétisation temporelle. Il est complété par deux

autres logiciels (Figure 11) : un mailleur SIMAIL (pré-processeur) et un visualisateur de résultats ENSIGHT (post-processeur).

Le mailleur SIMAIL permet de générer un maillage du réacteur en trois dimensions avec des dimensions de mailles de longueurs variables en respectant, cependant, certaines règles telles que le rapport des distances de deux mailles voisines ne doit pas dépasser 1,3 afin de limiter le nombre de maille distordues pouvant conduire à la non-convergence du calcul.

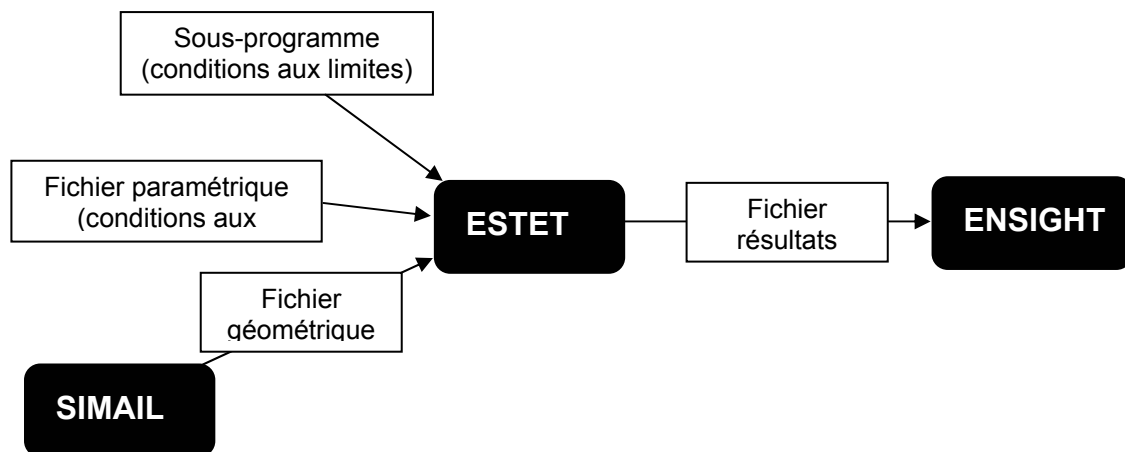


Figure 11 : Schéma de fonctionnement du logiciel ESTET

A partir du fichier géométrique issue de SIMAIL et des conditions aux limites fixées soit par un fichier paramétrique (EDAMOX) soit à l'aide de sous-programmes écrits en PASCAL, le code de calcul ESTET permet de résoudre les équations de la mécanique des fluides.

Le logiciel ENSIGHT permet de représenter les données résultats brutes issues d'ESTET.

3 Régime d'écoulement

Il peut être défini à partir de nombres adimensionnels (Knudsen, Mach, Reynolds) regroupés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Définition des nombres de Knudsen (Kn), de Mach (Ma) et Reynolds (Re)

Knudsen			Mach		Reynolds	
régime d'écoulement			caractère compressible ou incompressible du gaz		Type d'écoulement	
$Kn = \frac{\lambda}{L}$			$Ma = \frac{V_1}{c}$		$Re = \frac{\rho \cdot V_1 \cdot L}{\mu}$	
λ : libre parcours moyen L : distance caractéristique du réacteur (diamètre)			V_1 : vitesse linéaire du gaz c : vitesse du son (avec $c = \sqrt{\gamma RT/M}$ soit 329 m.s ⁻¹ dans l'oxygène à 25 °C)		ρ : masse volumique du fluide V_1 : vitesse linéaire L : distance caractéristique μ : viscosité dynamique	
< 0,01		> 10	< 0,4	> 1,2	< 2400	> 2400
régime visqueux	régime Intermédiaire	régime moléculaire	Fluide incompressible	Écoulement supersonique	Écoulement laminaire	Écoulement turbulent

Les valeurs de ces trois nombres adimensionnels ont été calculés pour l'oxygène dans les conditions correspondant à la modélisation 2D réalisée par F. NAUDIN [126] (13 Pa, d(O₂) 356 sccm) et dans les conditions standard des dépôts d'alumine (2 Pa, d(O₂) 125 sccm).

Tableau 4 : Nombre de Knudsen (Kn), de Mach (Ma) et Reynolds (Re) pour O₂

	2 Pa/125 sccm	13 Pa/356 sccm	2 Pa/125 sccm	13 Pa/356 sccm
V_1 (m.s ⁻¹)	2,3	1,0		
λ (mm)	3,5	0,5		
Kn	0,13	0,02	intermédiaire	
Ma	0,007	0,003	incompressible	
Re	0,77	2,18	laminaire	

Quelles que soit les conditions, l'écoulement dans le réacteur est toujours laminaire et que le gaz est incompressible. Le régime d'écoulement s'éloigne de l'écoulement visqueux au fur et à mesure que la pression diminue.

4 Maillage

Après que F. NAUDIN [126] ait modélisé en deux dimensions les écoulements dans ce réacteur à l'aide de ce même code, il nous a été logique de d'entreprendre une modélisation plus complète des écoulements dans le réacteur à l'aide d'un maillage en trois dimensions.

Or celui-ci nécessite un nombre de maille très important compte tenu de la taille très importante du réacteur ($\varnothing=255$ pour une hauteur de 300 mm). Il nous faut donc utiliser les

plans de symétrie du système afin de réduire le nombre de maille : l'injecteur d'oxygène est composé de 16 trous de 1 mm de diamètre tandis que l'injecteur de TMA est composé de 10 trous de 0,3 mm de diamètre sur une couronne et de 3 trous sur l'axe : il nous faut donc conserver un quart du réacteur et créer deux plans de symétrie pour le représenter. La zone occupée par le porte-substrat n'est pas maillée et la répartition des mailles n'est pas homogène sur la totalité du réacteur, la zone proche du porte-substrat contenant plus de mailles que le haut du réacteur ou sa partie basse (vers la pompe).

Nous limiterons à l'étude de la répartition de flux d'oxygène dans le réacteur (l'injecteur de TMA ne sera pas modélisé).

5 Conditions aux limites

Un débit est imposé aux entrées (trous d'injection en haut du réacteur) et à la sortie (vers la zone de pompage dans la partie basse) à l'aide du fichier paramétrique EDAMOX. Les vitesses au niveau des parois sont considérées comme nulles.

La température de toutes les parois est fixée à la température ambiante (25°C) et le plasma n'est pas pris en compte.

6 Résultats

La Figure 12 représente les directions, sens et normes des vecteurs vitesses sur un plan perpendiculaire à un trou d'injection dans les 2 cas précédemment évoqués (haute et basse pression). A haute pression (13 Pa et $d(\text{O}_2)$ 356 sccm), une boucle de recirculation apparaît dans la partie haute du réacteur (Figure 12a) qui était déjà apparue lors des calculs en deux dimensions effectués par F. Naudin sur le même code pour ce réacteur. Un régime laminaire apparaît à la surface du substrat.

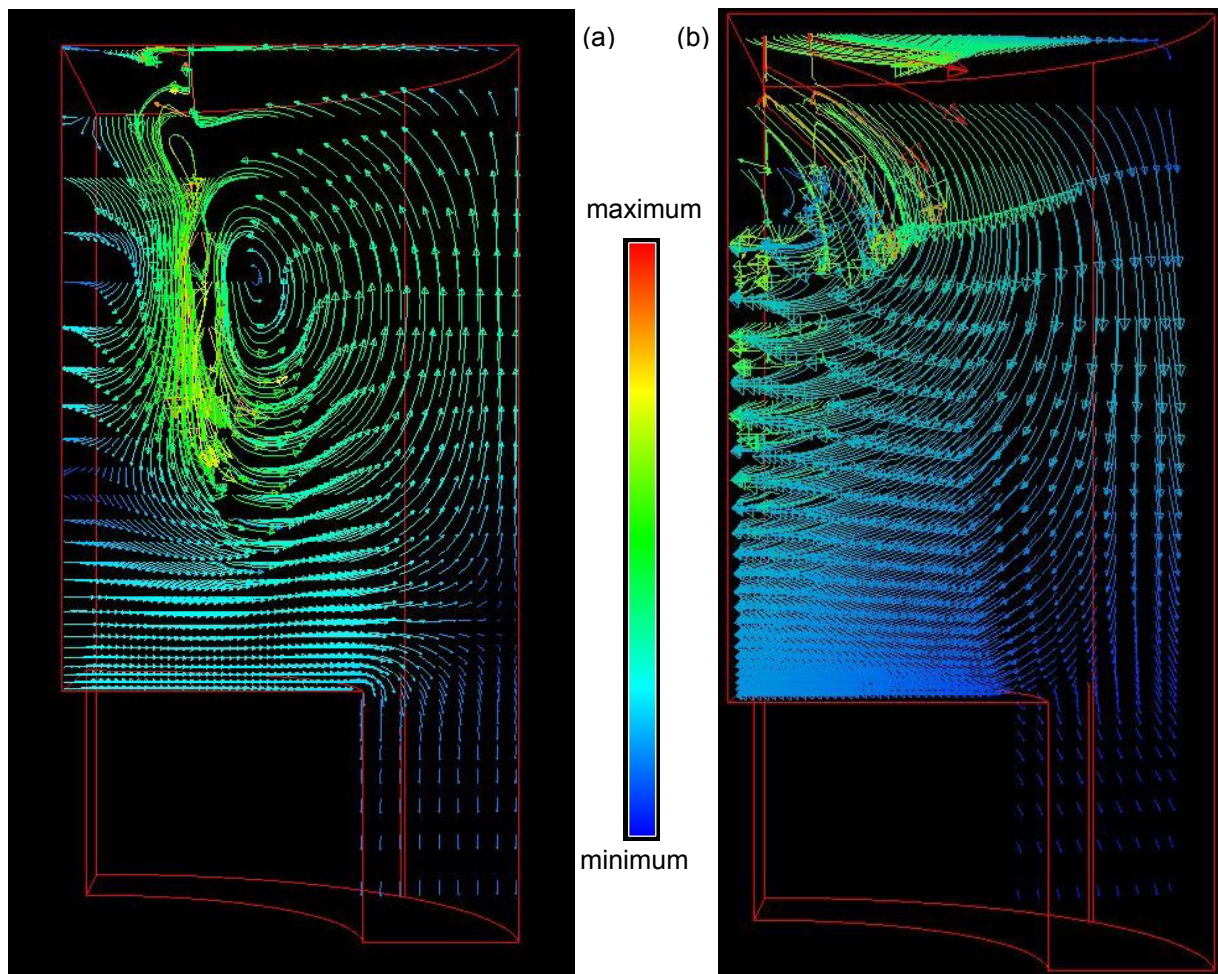


Figure 12 : Répartition des vecteurs vitesse dans le réacteur à la vertical d'un trou d'injection dans deux conditions expérimentales : (a) 13 Pa, 356 sccm d'O₂ et (b) 2 Pa, 125 sccm d'O₂

A basse pression (Figure 12b), le calcul ne converge pas et donne donc des résultats aberrants. Ceci peut être dû au fait que l'on s'éloigne du régime d'écoulement visqueux que peut résoudre le code ESTET pour se rapprocher d'un régime moléculaire qui ne peut être modélisé par ce code.

7 Conclusion

Ce code, bien adapté au calcul de la répartition des écoulements dans un réacteur de CVD thermique (à pression atmosphérique) ne peut être utilisé dans notre cas où la pression est trop faible. Il faudrait s'orienter vers des codes de calcul de type Monte-Carlo qui peuvent gérer des écoulements moléculaires.

Bibliographie

- 1 **Levin I., Brandon D.** Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1995-2012
- 2 **Wefers K., Miscra C.** Alcoa technical paper n°19, revised Alcoa Laboratories, Pittsburg PA USA (1987)
- 3 **Taschner C., Ljungberg B., Endler I., Leonhardt A.** Deposition of hard crystalline Al₂O₃ coatings by pulsed DC PACVD *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 891-897
- 4 **Ruppi S., Larsson A.** Chemical vapor deposition of κ -Al₂O₃ *Thin solid films* **388** (2001) 50-61
- 5 www.goodfellow.com, <http://www.matweb.com>
- 6 **Van Corbach H. D., Haanappel V.A.C, Fransen T., Gelling P.J.** ; The protective properties of alumina coatings deposited by LP-MOCVD against high temperature sulphidation of alloys *Br. Ceram. Proc.* **54** (1995) 41-55
- 7 **Henry B.M., Erlat A.G., McGuigan A., Grovenor C.R.M., Briggs G.A.D., Tsukahara Y., Miyamoto T., Noguchi N., Nijima T.** Characterization of transparent aluminum oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates *Thin solid films* **382** (2001) 194-201
- 8 **Martinez-Duart J. M., Garcia-Ayuso G., Vazquez L., Sanchez-Garrido O.** Correlation between morphological surface structure and gas barrier properties of oxide coatings on plastic films *Proceedings of International Conference on Vacuum Web Coating 9th, Tucson* (Az., USA), 12-14 Nov. 1995 (1995) 255-264.
- 9 **Khanna V. K., Nahar R.K.** Surface conduction mechanism and the electrical properties of Al₂O₃ humidity sensor *Appl. Surf. Sci.* **28** (1987) 247-264
- 10 **Lux B., Colombier C., Altena H., Stjerberg K.** Preparation of alumina coating by chemical vapor deposition *Thin solid films* **138** (1986) 49-64
- 11 **Kobayashi T., Okamura M., Yamaguchi E., Shinoda Y., Hirota Y.** Effect of pyrolytic Al₂O₃ deposition temperature on inversion-mode InP metal-insulator-semiconductor field-effect transistor *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6434-6436
- 12 **Ericsson P., Bengtsson S., Skarp J.** Properties of Al₂O₃-films deposited on silicon by atomic layer epitaxy *Microelectron. Eng.* **36** (1997) 91-94
- 13 **Jung Y.C., Muira H., Ohtani K., Ishida M.** High-quality silicon/insulator heteroepitaxial structures formed by molecular beam epitaxy using Al₂O₃ and Si *J. crystal growth* **196** (1999) 88-96

- 14 **Hoivik N.D., Elam J.W., Linderman R.J., Bright V.M., George S.M., Lee Y.C.** Atomic layer deposited protective coatings for micro-electromechanical systems *Sensor Actuat. A-Phys.* **103** (2003) 100-108
- 15 **Stark I., Stordeur M., Syrowatka F.** Thermal conductivity of thin amorphous alumina films *Thin solid Films* **226** (1993) 185-190
- 16 **Bailey A. H., Darbyshire D.A., Overbury A.P., Pitt C.W.** Plasma deposition of metal oxide films for integrated optics *Vacuum* **36** (1986) 139-142
- 17 **Zhang Q. Y., Wang P.S., Zhao W.J., Wang L.** Ion beam assisted deposition of Al₂O₃ optical waveguides on silicon *Surf. Coat. Technol.* **128-129** (2000) 121-129
- 18 **Kennedy C.E., Smilgys R.V., Kirkpatrick D.A., Ross J.S.** Optical performance and durability of solar reflector protected by an alumina coating *Thin solid films* **304** (1997) 303-309
- 19 **Mardilovich P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I., Rzhhevskii A.M, Paterson R.** ; New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes *J. Membr. Sci.* **98** (1995) 131-142
- 20 **Girginov A.A., Zahariev A.S., Machkova M.S.** Kinetic formation of complex anodic oxide films on aluminium *Mater. Chem. Phys.* **76** (2002) 274-278
- 21 **Lee J.W., Won C.W., Chun B.S., Sohn H.Y.** ; Dip coating of alumina films by the sol-gel method. ; *J. Mater. Res* **8** (1993) 3151-3157
- 22 **Fauchais P., Vardelle A., Dussoub B.** Quo Vadis thermal spraying ? *J. Therm Spray Techn.* **10** (2001) 44-66
- 23 **Müller J., Schierling M., Zimmermann E., Neuschütz D.** Chemical Vapor deposition of smooth α -Al₂O₃ films on nickel base superalloys as diffusion barriers *Surf. Coat. Technol.* **120-121** (1999) 16-21
- 24 **Li N., Allain J.P., Ruzic D.N.** Enhancement of aluminum oxide physical vapor deposition with a secondary plasma *Surf. Coat. Technol.* **149** (2002) 161-170
- 25 **Richardt A., Richardt I.** Evaporation sous vide In : **Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur.** Paris : Lavoisier (2002) 395p.
- 26 **Reiche R., Yubero F., Espinos J.P., Gonzales-Elipe A.R.** Structure, microstructure and electronic characterisation of the Al₂O₃/SiO₂ interface by electron spectroscopies *Surf. Sci.* **457** (2000)199-210
- 27 **Kaltchev M., Tysoe W.T.,** An infrared spectroscopic investigation of thin alumina films : measurement of acid sites and surface reactivity *Surf. Sci.* **430** (1999) 29-36
- 28 **Hayama K., Ohyama H., Okuhara T., Ishida M.** Effect of plasma oxidized Al prelayer for the epitaxial growth of Al₂O₃ films on Si using magnetron sputtering *Appl. Surf. Sci.* **117-118** (1997) 503-506
- 29 **Quade A., Wulff H., Stephen H., Tun T.M., Hippler R.** Investigation of the aluminum oxidation in an oxygen plasma excited by microwaves *Thin solid films* **377-378** (2000) 626-630
- 30 **Raveh A., Tsameret Z.K., Grossman E.** Surface characterization of thin layers of aluminum oxide *Surf. Coat. Technol.* **88** (1996)

- 31 **Schneider J.M., Sproul W.D., Matthews A.** Phase formation and mechanical properties of alumina coatings prepared at substrate temperatures less than 500°C by ionized and conventional sputtering *Surf. Coat. Technol.* **94-95** (1997) 179-183
- 32 **Cueff R., Baud G., Besse J.P., Jacquet M.** Study of thin alumina coatings sputtered on polyethylene terephthalate films *Thin solid films* **266** (1995) 198-204
- 33 **Gottmann J., Kreutz E.W.** Pulse laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coating *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 1189-1194
- 34 **Zywitzki O., Hoetzs G.** Effect of plasma activation on the phase transformations of aluminium oxide, *Surf. Coat. Technol.* **76-77** (1995) 754-762
- 35 **Movchan B.A., Demchisin A.V.,** Structure and properties of thick vacuum-condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide, and zirconium dioxide, *Phys. Met. Metallogr.* **28** (1969) 83-85
- 36 **Thornton J.A.,** High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci* **7** (1977) 239-260
- 37 **Frieser R.G.** Phase changes in thin reactively sputtered alumina films, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 357-360
- 38 **Koski K., Holsa J., Juliet P., Wang Z.H., Aimo R., Pischow K.** Characterization of aluminium oxide thin films deposited on polycarbonate substrates in reactive magnetron sputtering, *Mater. Sci. Technol. B* **65** (1999) 94-10
- 39 **Segda B.G., Jacquet M., Besse J.P.** Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by RF magnetron sputtering *Vacuum* **62** (2001) 27-38
- 40 **Matolin V., Nehasil V., Bideux L., Robert C. Gruzza B.** Vacuum evaporation of thin alumina layers *Thin Solid Films* **289** (1996) 295-299
- 41 **Cueff R., Baud G., Benmalek M., Besse J.P., Butruille J.R., Dunlop H.M., Jacquet M.** Characterization and adhesion study of thin alumina coatings sputtered on PET *Thin solid films* **270** (1995) 230-236
- 42 **Koski K., Holsa J., Juliet P.** Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering *Thin solid films* **339** (1999) 240-248
- 43 **Zywitzki O., Hoetzs G., Fietzke F., Goedicke K.** Effect of substrate temperature on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **82** (1996) 169-175
- 44 **Fietzke F., Goedicke K., Hempel W.** The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **86-87** (1996) 657-663
- 45 **De Lodyguine** Illuminant for incandescence lamps, *US patent 57002* (1893)
- 46 **Choy K.L.** Chemical Vapor Deposition of coatings *Progress in Materials Sciences* **48** (2003) 57-170
- 47 **Schaffer P.S.** Vapor phase growth of alpha-alumina single crystal *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 508-511
- 48 **Larsson A., Rупpi S.** Microstructure and properties of CVD gamma-alumina coating *Int. J. Refractory Metals & hard materials* **19** (2001) 515-522
- 49 **Silvestri V.L., Osburn C.M., Ormond D.W.** Properties of Al₂O₃ films deposited from AlCl₃, CO₂ and H₂ system *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 902-90
- 50 **Rупpi S., Halvarsson M.** TEM investigation of wear mechanisms during metal machining *Thin solid films* **353** (1999) 182-188

- 56 **Karches M., Bayer Ch. Rudolph von Rohr Ph.** A circulating fluidized bed for plasma-enhanced chemical vapor deposition on powders at low temperatures *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 879-885
- 57 **Shimada S., Yoshimatsu M., Nagai H., Suzuki M., Komaki H.** ; Preparation and properties of TiN and AlN films from alkoxide solution by thermal plasma CVD method ; *Thin solid films* **370** (2000) 137-145
- 58 **Gonzales P., Fernandez D., Pou J., Garcia E., Serra J., Leon B., Perez-Amor M.** Photo-induced chemical vapor deposition of silicon oxide thin films *Thin solid films* **218** (1992) 170-181
- 59 **Shanov V., Popov C., Ivanov B.** ; LCVD of aluminum stripes obtained by pyrolysis of TMAA and TMA ; *J. phys. IV* **3** (1993) 255-260
- 60 **Caballero A., Leinen D., Fernández A., González-Elipe A.R.** ; Preparation of Al₂O₃ thin films by ion-beam-induced CVD : structural effects of the bombardment with accelerated ions ; *Surf. Coat. Technol.* **80** (1996) 23-26
- 61 **Nakai H., Shinohara J., Sassa T., Ikegami Y.** Surface morphology and resistivity of aluminum oxide films prepared by plasma CVD combined with ion beam irradiation *Nucl. Instr. And Meth. B* **121** (1997) 125-128
- 62 **Lindackers D., Janzen C., Rellinghaus B., Wassermann E.F., Roth P.** Synthesis of Al₂O₃ and SnO₂ particules by oxydation of metalorganic precursors in premixed H₂/O₂/Ar low pressure flames *NanoStructured Materials* **10** (1998) 1247-1270
- 63 **Haanappel V. A. C., Van Corbach H. D. Hofman R., Morssinkhov R.W.J., Fransen T., Gellings P.J.** Formation of thin oxide films by metal-organic chemical vapour deposition *High Temp. Mater. Proc.* **15** (1996) 245-262
- 64 **Etemadi R., Godet C., Perrin J., Drévilion B., Huc J., Parey J.Y.** Optical and compositional study of silicon oxide thin films deposited in dual-mode (microwave/radiofrequency) plasma enhanced chemical vapor deposition *J. Appl. Phys.* **83** (1998)
- 65 **Puurunen R.L., Root A., Sarv P., Haukka S., Iiskola E.I., Lindblad M., Krause A.O.I.** Growth of aluminum nitride on porous silica by atomic layer chemical vapour deposition *Appl. Surf. Sci.* **165** (2000) 193-202
- 66 **Yong-Chun K., Park H.H., Chun J.S., Lee W.L.** Compositional and structural analysis of aluminum oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition *Thin solid films* **237** (1994) 57-65
- 67 **Hayama K., Togun T., Ishida M.** Heteroepitaxial growth of Al₂O₃ films on Si using dimethylamine-alane *J. crystal growth* **179** (1997) 433-437
- 68 **Willis B.G., Jensen K.F.** Disproportionation of dimethylalane on aluminum surfaces. Part 1. Experimental studies *Surface Science* **488** (2001) 286-302
- 69 **Koh W., Ku S.J., Kim Y.** Chemical vapor deposition of Al₂O₃ films using highly volatile single sources *Thin solid films* **304** (1997) 222-224
- 70 **Mantell D.A.** The role of oxygen in chemical vapor deposition nucleation barriers of triisobutylaluminum on silicon *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** (1989) 630-633
- 71 **van den Berg A. H. J., Smithers M.A., Haanappel V.A.C** Characterization of interfaces of alumina high alloyed steels by SST and AES depth profiling *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997) 318-322

- 72 **Suzuki T., Ishihara T., Shimosato T., Yamazaki T., Wada S.** Plasma generation over liquid surfaces and its application to ceramic synthesis-diamond and alumina ; *Key Engineering Materials* **132-136** (1997) 1552-1555
- 73 **Wang H.L., Lin C.H., Hon M.H.** The dependence of hardness on the density of amorphous alumina thin films of PECVD *Thin solid films* **310** (1997) 260-264
- 74 **Battiston G.A., Carta G., Cavinato G., Gerbasi R., Porchia M., Rossetto G.** MOCVD of Al₂O₃ films using new dialkylaluminum acetylacetonate precursor: growth kinetics and process yields ; *Chem. Vap. Deposition* **7** (2001) 69-74
- 75 **Kim J.S., Marzouk H.A., Reucroft P.J., Robertson J.D., Hamrin C.E.** Effect of water vapor on the growth of aluminum oxide films by low pressure chemical vapor deposition *Thin solid films* **230** (1993) 156-159
- 76 **Shimada S., Yoshimatsu M.** Preparation of (Ti_{1-x}Al_x)N films from mixed alkoxied solutions by plasma CVD *Thin solid films* **370** (2000) 146-150
- 77 **Chryssou C.E., Pitt C.W.** Al₂O₃ thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor *Appl. Phys. A* **65** (1997) 469- 475
- 78 **Butcher K.S., Tansley T.L., Li X., Zhou B.** Photolytic absorbate removal during the growth of aluminium nitride by remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition *Solid-State Electronics* **41** (1997) 305-314
- 79 **Wang D., Qian X., Zheng S., Shi Y.** A HeI photoelectron spectrum of the [Al(CH₃)₃]₂ *Chem. Phys. Letters* **277** (1997) 502-507
- 80 **Berthomiaux D., Bacquet Y., Pedocchi L., Goursot A.** Trimethylaluminum dimer structure and its monomer radical cation: a density functional study *J. Phys. Chem A* **102** (1998) 7821-7827
- 81 **Ault B.S.** ; Matrix isolation investigation of the reaction of (CH₃)₃Al with O₂ *J. Organomet. Chem* **572** (1999) 169-175
- 82 **Gustin K.M., Gordon R.G.** A study of Aluminum oxide thin film prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition from trimethylaluminum + oxygen and/or nitrogen *J. Electron. Mater.* **17** (1988) 509-517
- 83 **Ehle R.S., Baliga B.J.** Low temperature aluminum oxide deposition using Trimethylaluminum *J Electron. Mater.* **12** (1983) 587-601
- 84 **Lisowski W., Van der Berg A. H. J.** Characterization of thin alumina films prepared by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) by high resolution SEM, (AR)XPS and AES depth *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995) 707-712
- 87 **Bradou P.** L'univers des plasmas, du big bang aux technologies du III^{ème} millénaire Paris: Flammarion (1999) 241p.
- 88 **Desmaison J., Tixier C, Tristant P.** Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou laser, *in* : **Galerie A.**, Traitements de surfaces en phase vapeur Paris : Lavoisier (2002) 395p.
- 89 **St J. Braithwaite N.** ; Introduction to gas discharge ; *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 517-527

- 90 **Pande K. P., Gutierrez D.** An indirect plasma-enhanced chemical vapor deposition technique for gate dielectrics *Advanced semiconductor processing and characterization of electronic and optical materials* **463** (1984) 56-60
- 91 **Zdunek K., Mizera J.** Structure of alumina oxide coatings deposited by impulse plasma method *Thin solid films* **343-344** (1999) 324-327
- 92 **Aoki T., Ogishima T., Wrobel A.M., Nakanishi Y., Hatanaka Y.**, Silicon nitride film growth by remote plasma CVD using Tris(dimethylamino)silane, *Vacuum* **4** (1998) 747-750
- 93 **Knoll R. W., Theil J. A.** Effects of process parameters on PECVD silicon oxide and aluminum oxide barrier films *Society of vacuum coaters* **505** (1995) 425-431
- 94 **Lin C. H., Wang H. L., Hon M.H.** The effect of residual stress on the adhesion of PECVD-coated aluminum oxide film on glass *Thin solid films* **283** (1996) 171-174
- 95 **Kang C. J., Chun J. S., Lee W.J.** Properties of aluminum oxide films prepared by plasma enhanced metal-organic chemical vapour deposition *Thin solid films* **189** (1990) 161-173
- 96 **Kang C. J., Kim Y., Kim Y. C.** Etching properties of aluminum oxide film prepared by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition *High performance ceramic films and coatings*, (1991) 391-398
- 97 **Yong-Chun K., Chun J.S. Lee W.J.** Characterization of trimethylaluminum-N₂O-He glow discharge in plasma-enhanced chemical vapor deposition of aluminium oxide films *Thin solid films* **258** (1995) 67-74
- 98 **Ntsama-Etoundi M. C., Desmaison J., Tristant P., Tixier C.** Remote microwave plasma enhanced chemical vapour deposition of alumina on metallic substrates *Surf. Coat. Technol.* **120-121** (1999) 233-237
- 99 **Someno Y., Saraki M., Harai T.** Preparation of AlN-Al₂O₃ composite films by microwave plasma vapor deposition *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1792-1797
- 100 **Schiller M., Kulisch W.** Plasma properties at the transition from remote to direct plasma *Surf. Coat. Technol* **98** (1998) 1590-1599
- 101 **Supiot P., Dessaux O., Goudmand P.** Spectroscopic analysis of nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (1995) 1826-1839
- 102 **Ganashev I., Sugai H.**, Advanced large-microwave plasmas for material processing, *Surf. Coat. Technol* 174-175 (2003) 15-20
- 103 **Park Y.B., Kang J.K., Ree S.H.**, Effect of N₂O/SiH₄ ratio on the properties of low-temperature silicon oxide films from remote plasma chemical vapor deposition, *Thin solid films* **280** (1996) 43-50
- 104 **Benissad N., Aumaille K., Granier A., Goullet A.** Structure and properties of silicon oxide films deposited in dual microwave/RF plasma reactor *Thin solid films* **384** (2001) 230-235
- 105 **Jauberteau J.L. Aubreton J.** Characterization of an Ar/TMS microwave discharge using mass spectrometry: effect of the reactor design on free-radical contents *Int. J. Mass. Spectrom.* **189** (1999) 63-77
- 106 **Meikle S., Nomura H., Nakanishi Y., Hatanaka Y.** Reaction of atomic nitrogen and trimethylaluminum downstream from a nitrogen microwave plasma *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 483-486
- 107 **Bayer Ch., Bapin E., Rudolf von Rohr Ph.** Overall kinetics of SiO_x remote PECVD using different organosilicon monomers *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 874-878
- 108 **Hatanaka Y., Sano K., Aoki T. and Wrobel A.M.**, Experiments and analyses of SiC thin film deposition from organo-silicon by a remote plasma method, *Thin Solid Films* **368**, (2000) 287-291.

- 109 **Korzec D., Theirich D., Werner F., Traub K., Engemann J.**; Remote and direct microwave plasma deposition of HMDSO films: comparative study ; *Surf. Coat. Technol.* **74-75** (1995) 67-74
- 110 **Etemadi R., Godet C., Perrin J., Seignac A., Ballutaud D.** ; Dual-plasma reactor for low temperature deposition of wide band-gap silicon alloys, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 1-12
- 111 **Tixier C.**, Dépôt chimique en phase vapeur de carbone amorphe hydrogéné sur des substrats métalliques (TA6V) dans une post-décharge micro-onde assistée par polarisation radio fréquence, Limoges : Université de Limoges (1995) 193 p.
- 112 **Braca E., Kenny J.M., Korzec D., Engemann J.**; Transition from polymer-like to diamond-like carbon coatings synthesized by hybrid radiofrequency-microwave plasma source ; *Thin Solid Films* **394** (2001) 30-39
- 113 **Groner M.D., Elam J.W., Fabreguette F.H., George S.M.** Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates *Thin solid films* **413** (2002) 186-197
- 114 **Catherine Y., Talebian A.** ; Plasma deposition of aluminium oxide films ; *J. Electron. Mat.* **17** (1988) 127-134
- 115 **Smit M.K., Acket G.A., van der Laan C.J.** ; Al₂O₃ films for integrated optics ; *Thin Solid Films* **138** (1986) 171-181
- 116 **Zywitzki O., Hoetzsch G.** Correlating between structure and properties of reactively deposited Al₂O₃ coating by pulsed magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.* **94-95** (1997) 303-308
- 123 **Lin C. H., Wang H. L., Hon M.H.** Preparation and characterization of aluminum oxide films by plasma enhanced chemical vapor deposition *Surf. Coat. Technol.* **90** (1997) 102-106
- 124 **Barbour J.C., Knapp J.A., Follsteadt D.M., Mayer T.M., Minor K.G., Linam D.L.** The mechanical properties of alumina films formed by plasma deposition and ion irradiation of sapphire *Nucl. Instr. And Meth. B* **166-167** (2000) 140-147
- 125 **Ntsama-Etoundi M.C.**, Réalisation de couche mince d'alumine sur pièces de forme métalliques pour application haute température ; pulvérisation cathodique magnétron et dépôt chimique en phase vapeur dans une post-décharge micro-onde, Limoges : Université de Limoges (1997) 116p.
- 126 **Naudin F.**, Dépôt chimique en phase vapeur de silice dans une post-décharge micro-onde de grand diamètre : paramètres de dépôts, propriétés des films, diagnostics et modélisation du milieu réactif, Limoges : Université de Limoges (2000) 192p.
- 127 **Bamford C.H., Levi D.L., Newitt D.M.** Physical and chemical properties of organometallic compounds. Part . The vapor pressures and freezing points of simple metal alkyls of groups II, III, V, *J. Chem. Soc.* (juin 1946) 468-471
- 128 **Christansen K., Luenenbuerger M., Dikme Y., Schineller B., Heuken M., Juergensen H.** MOCVD materials for electronic and optoelectronic application In : Allendorf M.D., Maury F., Teyssandier F. *Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14*, mai 2003, Paris, France. The ElectroChemical Society, Inc. Pennington (2003) 455-462
- 129 <http://www.chemie.hu-berlin.de/agrad/group/critter.html>
- 130] <http://www.di.com/Products/Multi/MMAIone.html>

- 131 http://cimewww.epfl.ch/people/buffat/Docu_ME_02_03/021121_pdf/TEM_intro.pdf
- 132 **Weaver L.** Cross-section TEM sample preparation of multilayer and poorly adhering films, *Microsc. Res. Techniq.* **36** (1997) 368-371
- 135 **Dillon A.C., Ott A.W., George S.M.** Atomic controlled deposition of Al₂O₃ films employing trimethylaluminum (TMA) and H₂O vapour *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **335** (1994) 335-340
- 136 **Kreißig U., Grigull S., Lange K., Nitzsche P., Schmidt B.** In-situ ERDA studies of ion drift processes during anodic bonding of alkali-borosilicate glass to metal *Nucl. Instr. and Meths B* **136-138** (1998) 674-679
- 137 **Bonnelle C.** Annual report C, London : Royal Society of Chemistry (1987) 201
- 138 **Staub P.-F.** IntriX: a numerical model for electron probe analysis at high depth resolution. Part I-theoretical description *X-Ray Spectrom.* **27** (1998) 43-57
- 139 **Staub P.-F.; Jonnard P., Vergand F., Thirion J., Bonnelle C.** IntriX: a numerical model for electron probe analysis at high depth resolution. Part II-test and confrontation with experiments *X-Ray Spectrom.* **27** (1998) 58-66
- 140 **Oliver W.C., Pharr G.M.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments *J. Mater. Res.* **7** (1996) 1564-
- 141 **Chechenin N.G., Böttiger J., Krog J.P.** Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films I. The influence of the substrate on the plastic properties et II. Critical parameters for breakthrough and a membrane effect in thin hard films on soft substrate *Thin solid films* **261** (1995) 219-235
- 142 **Chechenin N.G., Böttiger J., Krog J.P.** Nanoindentation of amorphous aluminum oxide films III The influence of the substrate on the elastic properties *Thin solid films* **304** (1997) 70-77
- 143 **S. J. Bull,** Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribology International*, **30** (1997) 491-498
- 144 **Marcia R. Gallas, Gasper J. Piermarini,** Bulk modulus and Young's modulus of nanocrystalline γ -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (1994) 2917-2920
- 145 **Proost J., Spaepen F.** Evolution of the growth stress, stiffness and microstructure of alumina thin films during vapor deposition *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 204-216
- 146 **Withers P.J., Bhadeshia H.K.D.H** Residual stress. Part 1: measurement techniques, *Mater. Sci. Technol.* **17** (2001) 355-365
- 147 **Itakura A.N., Narushima T., Kitajima M., Teraishi K., Yamada A., Miyamoto A.** Surface stress in thin oxide layer made by plasma oxidation with applying positive bias *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2000) 62-66
- 148 **Spaepen F.** Interface and stresses in thin films *Acta mater.* **48** (2000) 31-42
- 149 **Stoney G.G.** The tension of metallic films deposited by electrolysis *Proc. Roy. Soc.* **A82** (1909) 172-175

- 152 **Clyne T.W.** Residual stresses in thick and thin surface coating, in *“Encyclopaedia of Materials: Science and Technology”*, **4.1.3b**, PJ Withers (ed.), Elsevier, The Netherlands (2001)
- 153 **Withers P.J., Bhadeshia H.K.D.H** Residual stress. Part 2: nature and origins, *Mater. Sci. Technol.* **17** (2001) 366-375
- 154 **Thornton J.A., Hoffmann D.W.** Stress-related effects in thin films *Thin solid films* **171** (1989) 5-3
- 155 **Freund L.B.** Substrate curvature due to thin films mismatch strain in the nonlinear deformation range *J. Mech. Phys. Solids* **48** (2000) 1159-1174
- 156 **Tixier C.**, Dépôt chimique en phase vapeur de carbone amorphe hydrogéné sur des substrats métalliques (TA6V) dans une post-décharge micro-onde assistée par polarisation radio fréquence, Limoges : Université de Limoges (1995) 193 p.
- 166 **Mellali M., Fauchais P., Grimaud A.**, Influence of the substrat roughness and temperature on the adhesion/cohesion of alumina coating, *Surf. Coat. Technol.* **81** (1996) 275-286
- 167 **Felder E., Angelelis C., Ducarroir M., Ignat M., Mazot P.**, Propriétés mécaniques des films minces : problématiques et moyen de mesures, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **23** (1998) 791-819
- 168 **Abgrall E.**, Caractérisation par l'essai de multifissuration de la fragilité et de l'adhérence de couches minces d'oxydes sur des substrats métalliques - Modélisation des phénomènes, Limoges : Université de Limoges (2002) 194 p.
- 169 **Darbeïda A.**, Mise au point d'une démarche expérimentale de caractérisation de la tenue mécanique des dépôts durs protecteur de chrome et d'acier inoxydable. Mécanisme d'endommagement sous sollicitation avec contact en relation avec les caractéristiques mécaniques, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine (1995) 104p
- 170 **Randall N.X., Favaro G., Frankel C.H.**, The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch-test method, *Surf. Coat. Technol.* **37** (2001) 146-151
- 171 **Irene E.A.**, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **14** (1988) 175.
- 173 **Gosset L.G., Damlencourt J.F., Renault O., Rouchon D., Holliger P., Ermolieff A., Trimaille I., Ganem J.J., Martin F., Semeria M.N.** Interface and material characterization of thin Al₂O₃ layers deposited by ALD using TMA/H₂O *J. Non-Cryst. Solids* **303** (2002) 17-23
- 174 **Kang S.K., Ko D.H., Kim E.H., Cho M.H., Whang C.N.** Interfacial reactions in the thin film Y₂O₃ on chemically oxidized Si(100) substrate system *Thin solid films* **353** (1999) 8-11
- 175 **Regnier C.**, Dépôt chimique en phase vapeur d'oxydes (SiO₂, Al₂O₃) sur des substrats métalliques dans une post-décharge micro-onde : caractérisation des films et modélisation du plasma d'oxygène, Limoges : Université de Limoges (1995) 200p.
- 176 **Préaucht B.**, Elaboration et caractérisation de barrières thermiques à base de zircone obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde – mise au point du procédé, propriétés physiques et stabilité des revêtements vis-à-vis du vieillissement thermique, Nancy : Institut nationale polytechnique de Lorraine (2001) 185p.
- 177 **Catherine Y.**, Croissance de couches minces sous flux d'ion, journée d'étude « Oléron 87 », Ed. Le Greco 57/CNRS, Les éditions de Physiques , (1987) 319-340

- 178 **Awakowicz P.** Diagnostics in reactive plasma with optical emission spectroscopy, probe measurement and energy-mass spectroscopy *Mater. Sci. Forum* **287-288** (1998) 3-22
- 179 **Baeva M., Luo X., Pfelzer B., Repsilber T., Uhlenbush J.** Experimental investigation and modelling of a low-pressure pulsed microwave discharge in oxygen *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 128-145
- 180 **Spatenka P., Suhr H.** Langmuir probe measurement during plasma-activated chemical vapor deposition in the system Ar/O₂/Aluminum isopropoxide *Plasma Chem. Plasma P.* **13** (1993) 555-566
- 181 **Weise W.L., Smith M.W., Glennon B.M.** Atomic transition probabilities Washington(USA): National Bureau of Standards (1969)
- 182 http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/lines_form
- 183 **Perrin J., Schmitt J.** Diagnostics des plasmas réactifs, in Ecole d'été "Réactivité dans les plasmas : applications au laser et traitement de surfaces" Aussois, Les Ulis : Les éditions de Physique (1983) 91-171
- 184 **Coburn J.W., Chen M.** Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: a method for correlating emission intensity to reactive particle density *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3134-3136
- 185 **Katsch J.H.M., Tewes A., Quandt E., Goehlich A., Kawetzki T., Döbele H.F.** Detection of atomic oxygen : improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6232-6238
- 186 **Ferreira N.G., Corat E.J., Trava-Airoldi V.J., Leite N.F., Mendes de Barros R.C.** H actinometry with CF₄ addition in microwave plasma-assisted chemical vapour deposition of diamond *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 472-475
- 187 **Pearse R.W.B., Gaydon A.G.** The identification of molecular spectra Londres(Angleterre) : Chapman and Hall (1976)
- 190 **Sugai H., Ghanashev I., Nagatsu M.** High-density flat plasma production based on surface waves *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 192-205
- 191 **Le Guen M.**, La boîte à moustaches de TUKEY, un outil pour initier à la Statistique ; www.sfds.asso.fr/groupes/statvotre/Boite-a-moustaches.pdf
- 192 **Goupy J.** La méthode des plans d'expériences, Paris : Bordas (1988) 303p
- 193 **Goupy J.** Plans d'expériences pour surface de réponse, Paris : Bordas, 1999, 409p, ISBN : 2 10 003993 8
- 194 **Hotelling H.** Analysis of a Complex of Statistical Variables with Principal Components, *J Educ. Psychol.* **24** (1933) 417-441
- 195 **Jambut M.**, Méthode de base de l'analyse des données, ed. Eyrolle et France Telecom-Cent, Paris France, 1999, 412 p.

- 196 **Jiao C.Q., DeJoseph C.A., Haaland P., Garscadden A.** Electron impact ionization and ion chemistry in trimethylaluminium and in trimethylgallium *Int. J Mass Spectrom.* **202** (2000) 345-349
- 197 **Ault B.S.** Matrix isolation investigation of the reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ with O_2 *J. Organomet. Chem* **572** (1999) 169-175
- 198 **Bradou P.** L'univers des plasmas, du big bang aux technologies du III^{ème} millénaire Paris : Flammarion (1999)
- 199 **Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing New-York(USA): John Wiley & Sons Inc (1994)
- 200 **Moisan M., Zakrzewski Z.** Surface wave plasma sources, *in* "Microwave excited plasmas", **Moisan M., Pelletier J., Amsterdam(Pays-Bas)** : Elsevier (1992) 123-180
- 201 **Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.** Molecular theory of gases and liquids New-York(USA): Willey (1954)

Résumé

Des couches minces d'alumine sont réalisées sur des substrats de silicium par dépôt chimique en phase vapeur à partir de TriMethylAluminium (TMA), introduit dans la post-décharge d'un plasma micro-onde d'oxygène.

Les films colonnaires et sur-stœchiométriques en oxygène présentent un taux d'hydrogène compris entre 4 et 25 %at. stabilisant l'alumine gamma à l'échelle nanométrique. Une interphase amorphe de 5 nm d'épaisseur est détectée à l'interface substrat/dépôt.

L'étude paramétrique montre qu'un abaissement de pression, une augmentation de polarisation RF et de température du porte-substrat améliorent la qualité des films. Les corrélations entre la composition en espèces radiatives de la phase gazeuse et les propriétés des films sont complexes.

Des outils statistiques ont été utilisés en vue de l'optimisation du procédé. Le rôle des paramètres les plus importants (pression, polarisation, température, distance injecteur/substrat) sur les propriétés des films est étudié par un plan d'expériences de surfaces de réponses. Enfin, la recherche de traceurs de qualité dans la phase gazeuse a été conduite par analyses en composantes principales.

Mots-clefs : PECVD, micro-onde, TriMethylAluminium, alumine, spectrométrie d'émission optique, plan d'expériences, analyse en composantes principales

Abstract

Alumina thin films were deposited on silicon substrate by chemical vapor deposition using an organometallic precursor (trimethylaluminium) introduced in the afterglow of oxygen microwave plasma.

Columnar and oxygen over-stoichiometric films presented hydrogen content between 4 and 25 at.% which stabilized gamma alumina at the nanometric scale. An amorphous interphase (5 nm-thick) was detected at the substrate/coating interface.

Parametrical study pointed out that lower pressure, higher substrate-holder RF bias and elevated substrate temperature improved the film quality. Correlations between the gas phase composition in radiative species and films properties were complex.

Statistical tools were used in order to optimize the process. The influence of the most significant parameters (pressure, RF bias, temperature, substrate/injector distance) on the film properties was studied by mean of a response surface design of experiments. Finally, principal component analyses were conducted to identify quality markers in the gaseous phase.

Keywords : PECVD, microwave, trimethylaluminium, alumina, optical emission spectroscopy, design of experiments, principal components analysis