

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (UMR 6638)

THESE

N° d'ordre : 39-2009

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Syed Salman ASAD

Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au dépôt de couches minces d'oxyde de silicium

Soutenue publiquement le : 16 octobre 2009

Directeur : M. Pascal TRISTANT

Co-encadrante : Mme Christelle DUBLANCHE-TIXIER

Rapporteurs	M. T. BELMONTE Mme F. MASSINES	Directeur de recherche, Ecole des Mines de Nancy Directeur de recherche, Université de Perpignan
Examineurs	M. J.F. COUDERT Mme C. DUBLANCHE-TIXIER M. P. LEPRINCE M. O. LEROY M. P. TRISTANT	Professeur, Université de Limoges Maître de conférences, Université de Limoges Directeur de recherche, Université de Paris XI Chargé de recherche, Université de Paris XI Professeur, Université de Limoges
Invités	Mme C. BOISSE-LAPORTE M. C. JAOUL Mlle C. TENDERO	Directeur de recherche, Université de Paris XI Maître de conférences, Université de Limoges Maître de conférences, ENSIACET

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE

Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (UMR 6638)

THESE

N° d'ordre : 39-2009

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Syed Salman ASAD

**Torche plasma micro-onde à la pression
atmosphérique : application au dépôt de couches
minces d'oxyde de silicium**

Soutenue publiquement le : 16 octobre 2009

Directeur : M. Pascal TRISTANT

Co-encadrante : Mme Christelle DUBLANCHE-TIXIER

Rapporteurs	M. T. BELMONTE Mme F. MASSINES	Directeur de recherche, Ecole des Mines de Nancy Directeur de recherche, Université de Perpignan
Examineurs	M. J.F. COUDERT Mme C. DUBLANCHE-TIXIER M. P. LEPRINCE M. O. LEROY M. P. TRISTANT	Professeur, Université de Limoges Maître de conférences, Université de Limoges Directeur de recherche, Université de Paris XI Chargé de recherche, Université de Paris XI Professeur, Université de Limoges
Invités	Mme C. BOISSE-LAPORTE M. C. JAOUŁ Mlle C. TENDERO	Directeur de recherche, Université de Paris XI Maître de conférences, Université de Limoges Maître de conférences, ENSIACET

A mes chers parents ;

Syed Husain Asad et Anjuman Ara Asad...

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges 6638. Je tiens à remercier son ex-directeur, Monsieur le Professeur Jean-François Baumard de m'y avoir accueilli et son directeur actuel Monsieur Thierry Chartier.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Professeur Pascal Tristant et Madame Christelle Dublanche-Tixier, pour la direction de ce travail, pour m'avoir apporté le soutien nécessaire et pour l'aide aux corrections de mon manuscrit, pour m'avoir permis d'aller jusqu'au bout de ces travaux de thèse.

J'adresse ma reconnaissance à Monsieur Olivier Leroy avec qui travailler était un plaisir immense et pour sa phrase "Il n'y a pas de raison qu'on n'y arrive pas", à Madame Caroline Boisse-Laporte et Monsieur Philippe Leprince pour leur aide et leurs encouragements pour le développement de la partie simulation et les études du plasma. Je tiens également à les remercier pour leur participation au jury de cette thèse. En particulier, j'exprime ma gratitude à Monsieur P. Leprince qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Thierry Belmonte et Madame Françoise Massines d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté, pour leurs critiques et leurs appréciations.

Merci à Monsieur Jean François Coudert, Professeur à l'Université de Limoges pour sa participation au jury et à Monsieur Cédric Jaoul et Mademoiselle Claire Tendero pour leur soutien et leur présence dans le jury de cette thèse.

Toute ma gratitude va également :

- à AirV et ptit Seb surtout pour l'aide quand je ne maîtrisais plus mes fichiers latex de thèse et pour les soirées et les matches de squash,
- à Etienne Laborde pour sa disponibilité et surtout son amitié et son aide pendant l'XPS
- à Hervé Pirotais pour ses conseils sur le plan aussi bien commercial que technique et son aide inconditionnelle pour la conception et la réalisation du système d'injection,
- à Nicolas Lory pour la réalisation du dispositif de dépôt
- à Christophe Le Niniven pour son aide chaque fois j'étais perdu et pour sa philosophie
- à Pierre Carles pour le MEB,
- à Christophe Chazelas pour son soutien amical et spectral.

Je ne saurai oublier :

Cécyyylee, qui m'a supporté pendant des années dans son bureau, mon amie des temps difficiles et chef des raleuses,
Une potugaishe, le Ptit Vickie, Ramunchine et Nicolas et les innombrables bêtises des soirées.

Bernardo le squash et la bouffe à l'ENSIL et les belles soirées de travail

JBings les voyages et les conneries

Arno et ses blagues

Zahoor, Masood et Sajjad pour pleins des moments agréables de discussions sur tout et n'importe quoi, et pour trouver toutes les solutions aux problèmes du Pakistan

Les frères Goutier pour leur présence permanente dans le laboratoire

Mes petits (JPL, miss. Peter pan et autres)

François, Hamid, Fred, Claire, B.A, Aure, Christophe, Aurélien, Julie, David, Jérôme, Alain, Paule, Sandrine, Antoine, Saeed, Raed, Olivier(qui ...), Jacques, Grim, les CITRONS, tout les thésard d'axe 2, Hubert et Emilien et tous ceux que j'ai oublié de citer.

Merci également à mes soeurs Zehra, Tahira et Fatima pour leur soutien et leur amour, et à mes petites bouts de coeur Hai, Eena, Maya et Hashoo et j'espère qu'ils auront la curiosité de leur famille maternelle pour chercher et essayer de comprendre les mystères cachés de l'univers.

Finalement, je n'arriverai jamais à remercier mes parents, les deux personnes les plus importantes de ma vie à qui je dois ce que je suis et tous ceux qui ont accepté des sacrifices pour que je réussisse. Je vous aime.

"Scientific thought is the common heritage of mankind."

Mohammad Abdus Salam

"Ignorance more frequently begets confidence than does knowledge: it is those who know little, and not those who know much, who so positively assert that this or that problem will never be solved by science."

Charles Robert Darwin

"Science alone of all the subjects contains within itself the lesson of the danger of belief in the infallibility of the greatest teachers in the preceding generation."

"It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong."

"When you are solving a problem, don't worry. Now, after you have solved the problem, then that's the time to worry."

Richard Phillips Feynman

Table des matières

Introduction	1
1 Etude Bibliographique	5
1.1 Le milieu plasma	7
1.1.1 Introduction	7
1.1.2 Principales grandeurs d'un plasma	10
1.1.3 Classification des plasmas	12
1.1.4 Notion d'équilibre thermodynamique	13
1.1.5 Création des plasmas	13
1.2 Les sources plasmas à la pression atmosphérique	14
1.2.1 Les décharges continues et basses fréquences	15
1.2.2 Les plasmas radio-fréquences	19
1.2.3 Les plasmas micro-ondes	23
1.2.4 Applications des plasmas à pression atmosphérique	26
1.3 PECVD à pression atmosphérique	27
1.3.1 Films non oxydes	28
1.3.2 Films d'oxydes métalliques	37
1.3.3 Oxyde de silicium	41
1.3.4 Bilan et principales difficultés liées au procédé	49
1.3.5 Conclusion	51
2 Techniques expérimentales	53
2.1 Dispositif expérimental et matériaux	55
2.1.1 Dispositif de dépôt	55
2.1.2 Le réacteur et le porte-substrat	59
2.1.3 Matériaux et gaz	62
2.2 Techniques de caractérisations	65
2.2.1 Techniques de caractérisation du dispositif	65
2.2.2 Techniques de caractérisation des couches	69
3 Etude du Transfert Electromagnétique	75
3.1 Méthodologie	77
3.1.1 Introduction	77
3.1.2 Code de Calcul CST Microwave Studio ®	80
3.1.3 Description spatiale et discrétisation du plasma	82
3.1.4 Description de la torche et du réacteur	87
3.1.5 Etude du transfert d'énergie dans le système en fonction des caractéristiques de la torche	88

3.1.6	Effet du déplacement du porte-substrat	90
3.1.7	Bilan	91
3.2	Optimisation du couplage micro-ondes-plasma	93
3.2.1	Optimisation de la longueur du guide d'onde	94
3.2.2	Effet de la hauteur du porte-substrat	97
3.2.3	Conclusion	99
3.3	Etude de la possibilité d'auto-allumage du plasma dans le réacteur	100
3.3.1	Introduction	100
3.3.2	Effet des paramètres de la torche	102
3.3.3	Effet de la hauteur du porte-substrat	106
3.3.4	Bilan	107
3.4	Conclusions	108
4	Mise en oeuvre des dépôts de SiO_x et optimisation	109
4.1	Etude paramétrique	111
4.1.1	Influence de la puissance micro-onde	113
4.1.2	Influence du débit de précurseur	114
4.1.3	Influence de la distance de la torche au substrat	116
4.1.4	Bilan de l'étude paramétrique	116
4.1.5	Influence du temps de dépôt	117
4.1.6	Caractérisation structurale des couches optimisées	118
4.1.7	Discussion	124
4.2	Problématique : présence de poudres micrométriques dans les films	132
4.2.1	Influence du temps de dépôt	133
4.2.2	Evolution de la structure des films en fonction du temps de dépôt	137
4.2.3	Essais supplémentaires pour expliquer l'évolution du taux de dépôt en fonction du temps	139
4.2.4	Conclusion	145
4.3	Etude du plasma par spectroscopie d'émission optique	147
4.3.1	Identification des espèces émettrices du plasma	147
4.3.2	Températures dans le plasma	149
4.3.3	Evolution des intensités des différentes espèces dans le plasma en fonction de la hauteur d'observation	155
4.3.4	Discussion	162
4.4	Conclusions	164
	Conclusion	167
	Bibliographie	173

Table des figures

1	Schéma simplifié de la distribution de charges pour illustrer l'oscillation plasma	12
2	Réprésentation schématique d'une décharge a) générée entre des électrodes (DC) b) générée sans électrode (micro-onde)	14
3	Classification des décharges en terme de fréquence d'excitation [4]	15
4	Schémas de principe des torches à plasma d'arc a) soufflé, b) transféré) [6]	16
5	Source DBD (gauche : principe de fonctionnement ; droite : photographie du système en fonctionnement [13]	17
6	Schéma de principe de la décharge couronne [6]	18
7	Schéma de principe du dispositif DBD post-décharge développée par AcXys [15]	18
8	Schéma de principe et photographies du système ICP [6]	19
9	Schéma de principe du système IST [6]	20
10	Schéma de principe du système APPJ [17]	21
11	Schéma d'une torche plasma froid [6,19]	21
12	Schémas a) du stylo RF [20] b) de la torche barrière [21]	22
13	Schéma d'un système microplasma [6]	23
14	Réprésentation schématique du système RF utilisé par Kakiuchi et al. [24]	23
15	Schéma d'une torche TIA [26,27]	25
16	Une représentation du système TIAGO avec plusieurs torches [32]	25
17	Une représentation du système Cyrannus [36]	26
18	Schéma du système utilisé pour réaliser des couches à l'intérieur de tubes [53]	30
19	Schéma du système de dépôt sur des poudres [55]	30
20	Schéma d'un dispositif de dépôt corona : 1. injecteur de gaz, 2. électrodes à haut potentiel, 3. tube en alumine , 4. espace pour les microdécharges, 5. substrat, 6. PTFE, 7. électrode à la masse, 8. substrat en mouvement [57]	31
21	Schéma de la cavité micro-onde utilisée par Peelamedu et al. [44]	33
22	Schéma d'un système de décharge capacitive avec des électrodes perforées pour AP-PECVD [48]	34
23	Schéma du système utilisé pour réaliser des films de CeO_x [64]	38
24	Configurations de dépôt de InO_2 et SnO_2 a) Plasma ne touche visiblement pas le substrat b) Plasma en contact avec le substrat [65]	39
25	Schéma du système utilisé pour a) les précurseurs solides [66] b) les précurseurs liquides [67]	40
26	Représentation schématique du dispositif APPJ [89,90]	47
27	Vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles des précurseurs [17]	48
28	Schéma du système mise en place pour les dépôt	56
29	Schéma du transfert d'énergie, à partir de l'alimentation micro-onde, au dispositif de dépôt	57
30	Schéma du système d'injection	58

31	Schéma du réacteur métallique contenant le porte-substrat	60
32	Evolution de la température de la surface du substrat silicium en face du plasma en fonction du temps d'exposition au plasma	61
33	Photographie d'un substrat utilisé pendant cette étude	62
34	Courbes de la pression partielle des précurseurs en fonction de la température	64
35	Description schématique du branchement de l'analyseur de réseau	66
36	Description schématique du système mis en place pour les analyses spectroscopiques	67
37	Pic spectroscopique du laser YAG à 632 nm : la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspond à la fonction d'appareil	68
38	Spectre FTIR obtenu sur une couche d'oxyde de silicium sur silicium à basse pression (puissance micro-onde = 1600 W, pression = 12 Pa, température du substrat = 623 K) [99]	70
39	Schéma de principe de la méthode RBS	72
40	Schéma de principe de l'ERDA	73
41	Signal d'excitation injecté au sein de la structure (signal d'entrée)	80
42	Amortissement du signal récolté par le port d'entrée après propagation au sein de la structure (signal de sortie)	81
43	Evolution temporelle de l'énergie totale au sein de la structure	82
44	Le maillage du système de dépôt (TIA, réacteur, porte substrat)	83
45	Valeurs de la section efficace de collision e-Ar en fonction de la température électronique [95]	84
46	Gradient de densité électronique observé pour un plasma d'argon généré dans une TIA par Jonkers et al. [107]	85
47	Cartographie de la densité électronique axisymétrique dans le plasma : a) visualisation des différents milieux homogènes, b) vue en coupe du gradient imposé pour n_e selon la hauteur et le rayon	86
48	Schéma du système avec les paramètres géométriques utilisés pour la simulation	88
49	Puissance absorbée en fonction de la fréquence pour les conditions optimisées (longueur du guide d'onde= 200 mm et profondeur de la cavité = 13 mm)	90
50	Puissance absorbée en fonction de la fréquence pour les conditions optimisées (longueur de guide d'onde =200 mm et profondeur de la cavité =13 mm)	91
51	Distribution du champ électrique à 2,43 GHz dans le cas où a) le porte-substrat est centré b) le porte substrat est positionné à 25 mm en x et 25 mm en y par rapport à son centre	92
52	Schéma du système après positionnement d'une grille métallique au niveau du porte-substrat	93
53	Comparaison de la puissance absorbée en fonction de la fréquence avec et sans la grille métallique (longueur de guide d'onde = 200 mm, profondeur de la cavité = 13 mm)	94
54	Une courbe de puissance absorbée en fonction de la fréquence (longueur de guide d'onde = 180 mm, profondeur de la cavité = 13 mm)	95
55	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 50 mm)	96
56	Effet de la profondeur de la cavité sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz,(longueur du guide d'onde= 200 mm et hauteur du porte-substrat= 50 mm)	97

57	Effet de la hauteur du porte-substrat sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz, (longueur du guide d'onde = 200 mm et profondeur de la cavité = 13 mm)	98
58	Distribution du champ électrique à 2,43 GHz dans un réacteur (longueur de guide d'onde = 200 mm, profondeur de la cavité = 13 mm) avec un porte-substrat positionné à a) 30 mm b) 50 mm c) 70 mm de la buse de la torche	99
59	Spectre typique obtenu par l'analyseur de réseau pour une puissance incidente de 1 W .	102
60	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = 15 mm)	103
61	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = 20 mm)	104
62	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = 25 mm)	105
63	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et l'amplitude maximum du pic dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et le couplage à 2,45 GHz,(profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = 30 mm)	105
64	Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = 15 mm)	106
65	Effet de la variation de hauteur du porte-substrat sur la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité =13 mm et hauteur du porte-substrat = variable)	107
66	Apparence des films déposés à partir de TMS pour différentes conditions de dépôt : (a) après 15 min à 40 mm de la torche, film poudré (b) après 15 min, dans les conditions optimisées, apparence poudreuse au centre et franges d'interférences autour, (c) après 2,5 min, un film transparent avec des franges.	113
67	Un profil typique de dépôt pour les deux précurseurs après 15 minutes de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)	114
68	Variation de la masse déposée en fonction de la puissance micro-onde (débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)	115
69	Variation de la masse déposée en fonction de la quantité de précurseur (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)	115
70	Variation de la masse déposée en fonction de la distance torche-substrat (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , temps de dépôt = 15 minutes)	116

71	Variation de la masse déposée en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	117
72	Photographies des dépôts obtenus a) avec TMS à 1,5 minutes b) avec TMS à 3 minutes c) avec TMS à 15 minutes d) avec HMDSO à 1,5 minutes e) avec HMDSO à 3 minutes f) avec HMDSO à 15 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	118
73	Photographies MEB des couches après 15 minutes de dépôt à partir de TMS a) à 15 mm du centre b) à 8 mm du centre c) au centre et à partir de HMDSO d) 15 mm du centre e) à 8 mm f) au centre	119
74	Image MEB d'une couche déposée par TMS pendant 2,5 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	120
75	Spectres FTIR des films obtenus à partir de a) TMS et b) HMDSO	121
76	Spectre typique obtenu par XPS lors de l'analyse de la surface d'un dépôt de SiO _x	122
77	Schéma réactionnel simplifié de HMDSO [114] a) cas d'un plasma basse puissance b) cas d'un plasma haute puissance	126
78	Schéma réactionnel simplifié donné par Sonnenfeld et al. [112]. (Ligne en gras = espèces détectées, Ligne en pointillés = espèces probables)	126
79	Vitesse de dépôt au centre en fonction de la quantité de précurseur HMDSO (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 1,5 minutes)	134
80	Différents profils a) d'épaisseur b) de vitesse de dépôt en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	135
81	Images MEB des films obtenus après a) 1,5 minutes b) 3 minutes c) 6 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	135
82	Evolutions des épaisseurs et des vitesses de dépôt en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	136
83	Spectres FTIR obtenus en fonction du temps (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	137
84	Evolution de la concentration de liaisons OH dans le film en fonction de temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	138
85	Evolution du rapport de l'épaule à 1250 cm ⁻¹ et de la bande Si-O-Si à 1075 cm ⁻¹ (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	139
86	Photographie d'un échantillon mis en mouvement : gauche) dépôt pendant 3 minutes ; droite) dépôt pendant une minute sans éteindre le plasma (puissance micro-onde de 500 W, débit de précurseur de 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , débit total 15 L·min ⁻¹)	139
87	Images MEB d'une couche déposée (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm) pendant a) 3 minutes b) couche de 1 minute après la couche de 3 minutes sans éteindre le plasma c) 1,5 minutes	140

88	Photographie des dépôts séquencés a) une fois b) deux fois c) trois fois d) quatre fois (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	141
89	Epaisseur de la couche au centre après différentes séquences (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	141
90	Images MEB de la surface a) dépôt séquencé 4 fois (temps de dépôt équivalent à 6 minutes) b) pendant un temps de dépôt de 6 minutes sans arrêt du plasma (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	142
91	Effet de la température du substrat sur l'épaisseur des couches déposées (puissance micro-onde = 500 W, débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	143
92	Evolution de la température du substrat en fonction de la distance par rapport au centre pour différents temps (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	144
93	Photographie du dépôt pour un substrat mis en mouvement pendant 15 minutes a) image optique b) image MEB (puissance micro-onde de 500 W, débit de précurseur de 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , débit total 15 L·min ⁻¹)	145
94	Spectres obtenus dans le cas d'un plasma d'argon à différentes positions : a) 8 mm, b) 12 mm, c) 16 mm (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	148
95	Spectre typique entre 360 et 380 nm à 8 mm de la buse de la torche (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	151
96	Spectre typique entre 360 et 380 nm à 12 mm et 16 mm de la buse de la torche (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	151
97	Tracé de Boltzmann typique obtenu pour les trois plasmas à 8 mm	154
98	Variations d'intensité de Ar* à 811 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	156
99	Variation d'intensité du triplet d'O* à 777 nm en fonction de la hauteur dans le plasma (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	158
100	Variation d'intensité de H* à 656 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	159
101	Variation d'intensité de N ₂ * à 337 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	160
102	Variation d'intensité de CN* à 388,4 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	161
103	Variation de l'intensité de CH* à 390,5 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min ⁻¹ , débit de précurseur = 3×10 ⁻⁴ L·min ⁻¹ , distance torche-substrat = 30 mm)	162

Liste des tableaux

1	Bandes d'absorption caractéristiques (en nombres d'onde) des liaisons présentes dans les couches de SiO_x	42
2	Quelques propriétés des silices massives [70,71]	42
3	Quelques propriétés des couches optimisées de SiO_x obtenues par PECVD basse pression	43
4	Systèmes de dépôt APPECVD et quantités et natures de précurseur les paramètres utilisés pour déposer des couches de SiO_x	50
5	Paramètres de dépôt testés lors de l'étude paramétrique.	112
6	Composition des couches obtenues à partir de TMS et HMDSO : en surface par XPS et en volume par RBS, NRA et ERDA (Puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit du précurseur = 3×10^{-4} $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm) .	123
7	Principales raies d'argon observées dans le plasma micro-onde et leurs caractéristiques pour le calcul de la température d'excitation [123].	149
8	Principales espèces identifiées dans le plasma [124]. * A= Présentes dans toutes les spectres, B= Présentes seulement avec précurseur à toutes les hauteurs, C= Présentes à 8 mm dans le cas de la présence des précurseurs	150

Introduction

Notre vie quotidienne a été révolutionnée par la maîtrise des technologies de réalisation des couches minces, parce que celles-ci ont permis une diminution dans le coût et l'encombrement de toutes sortes de systèmes. Les matériaux en couches minces se trouvent partout autour de nous, dans les ordinateurs, les téléphones portables, les télévisions, sur les vitrages, dans les boîtes et les bouteilles des consommables et tous les appareils électroniques.

Les techniques de dépôt physique (PVD) et chimique (CVD) en phase vapeur sous vide sont les deux techniques bien développées pour obtenir des couches minces. En CVD « classique » ou « thermique » la température du substrat (900 - 1700 K) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction hétérogène à l'origine de la croissance du matériau déposé. Mais ceci peut imposer une limite technologique pour les substrats sensibles à la température. Pour diminuer la température du substrat, différentes méthodes telles que la CVD assistée par plasma (PECVD) ou par laser (LCVD) ont été développées où l'énergie d'activation est apportée via de l'énergie électrique ou de l'énergie électromagnétique permettant le dépôt de couches sur des substrats sensibles.

La plupart des procédés PECVD fonctionnent à basse pression ; ces procédés sont hors équilibre, la température du plasma reste basse mais l'énergie des électrons est élevée, ce qui permet la décomposition d'un précurseur. Mais travailler sous vide implique des temps et des coûts de procédés élevés. Donc, récemment, des systèmes plasmas hors équilibre à pression atmosphérique ont été développés et exploités pour des applications de dépôt. Les résultats présentés dans la littérature et obtenus avec différents dispositifs sont prometteurs. De nombreuses études concernent les dépôts de SiO_x par PECVD à pression atmosphérique pour exploiter les propriétés électriques et de couches barrières de ce matériau.

Les travaux dans notre laboratoire sur les dépôts de SiO_x par PECVD ont commencé depuis une vingtaine d'années. Les thèses de H. Del Puppo (1992), C. Régner (1995), F. Naudin (2000) ont traité le sujet du dépôt de silice par PECVD micro-onde à basse

pression. Leurs études ont abouti à une maîtrise du procédé et ont montré la potentialité d'utilisation de ce matériau pour des applications de couches barrières.

Plus récemment, le laboratoire, dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasma (LPGP) de l'Université d'Orsay, a mis en place une torche micro-onde à injection axiale. Une étude du plasma et l'exploitation de cette torche pour des applications d'oxydation et de nettoyage des surfaces métalliques graissées a été menée dans le cadre de la thèse de C. Tendero (2005).

Dans la continuité et en complément de ce travail, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux mécanismes d'interaction du plasma avec la graisse pour expliquer les variations de masse, l'énergie de surface et les compositions observées. Les résultats sont présentés en annexe de ce mémoire car ils sont en marge de l'étude principale qui concerne le développement et l'optimisation d'un nouveau procédé de dépôt de couches minces utilisant cette torche à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique. Le but de ces travaux est en effet de développer un nouveau procédé de dépôt à la pression atmosphérique utilisant une torche à injection axiale (TIA) qui soit simple à mettre en oeuvre et à exploiter, pour le dépôt, à des vitesses élevées, d'oxydes de qualité comparable à ceux obtenus à basse pression.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le Chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique sur les différents procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasma à pression atmosphérique. Il comporte un rappel sur les généralités concernant les plasmas, suivi par une présentation des sources plasmas utilisées à la pression atmosphérique. La dernière partie de ce chapitre détaille les procédés PECVD à la pression atmosphérique en insistant sur les paramètres de dépôt utilisés (puissance dissipée dans le plasma, quantité de précurseur utilisée, débit de gaz plasmagène) pour obtenir des couches denses sans poudre et avec des propriétés comparables à celles réalisées à basse pression.

Le dispositif expérimental mis en place pendant cette thèse et les méthodes utilisées pour la caractérisation des films et le diagnostic du plasma sont décrits dans le Chapitre 2.

Le Chapitre 3 est consacré à des études du couplage électromagnétique micro-onde-plasma réalisées en collaboration avec O. Leroy du LPGP, Université d'Orsay. Il comporte deux parties : la première est la modélisation électromagnétique pour la conception et l'optimisation des dimensions du réacteur et les positionnements des court-circuits de la

torche ; la deuxième concerne les possibilités d'auto-amorçage du plasma.

Le Chapitre 4 porte sur l'étude du procédé de dépôt mis en oeuvre et son optimisation par une étude paramétrique sur la base des différents paramètres contrôlables dans le procédé. La formation de poudre sur la surface a été étudiée par différentes expériences spécifiques. Enfin, une étude du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique a été menée pour obtenir des informations sur les espèces présentes dans le plasma et pour identifier les différents produits de décomposition des précurseurs utilisés afin d'établir des corrélations avec les caractéristiques des dépôts obtenus.

Ce mémoire se termine par la présentation des principales conclusions obtenues lors de ce travail de thèse et des perspectives envisageables pour les travaux futurs.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

Etude Bibliographique

L'objectif de cette étude est de mettre en place un dispositif de dépôt utilisant une source plasma micro-onde fonctionnant à pression atmosphérique et de réaliser des couches minces d'oxyde de silicium. Par conséquent, deux parties de ce chapitre ont été consacrées respectivement à une bibliographie sur les plasmas et sur le fonctionnement des sources plasma à pression atmosphérique. La dernière partie a consisté à faire une synthèse sur les techniques utilisées à l'heure actuelle dans le domaine des couches minces réalisées à pression atmosphérique.

1.1 Le milieu plasma

1.1.1 Introduction

Dans l'ordre croissant de l'énergie moyenne des constituants d'un milieu, le plasma est le quatrième état de la matière dans la séquence "solide, liquide, gaz, plasma".

Plus de 95 % de la matière visible dans l'univers existe sous forme de plasma. Ainsi et à titre d'exemples, le soleil, les étoiles, les éclairs et la lampe à néon sont des plasmas.

Le nom "plasma" ($\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$) en grec signifie "gelée" ou "malléable". Cet état a été nommé comme tel par Irving Langmuir [1,2]. Ce nom provient de l'analogie du liquide porteur des globules dans le sang avec cet état de la matière où les particules (électrons, ions, atomes, molécules et métastables) sont portées par un champ électrique. L'autre provenance évoquée vient du fait que la décharge épouse la forme du contenant où elle est créée.

Plus précisément, le plasma est un gaz quasi-neutre constitué d'espèces chargées (ions et électrons) et de neutres (atomes et/ou molécules) ayant un comportement collectif. La condition de quasi-neutralité est valable pour un grand volume de plasma et peut être décrite par l'équation 1 :

$$n_e + \sum n_{i-} Z^- \approx \sum n_{i+} Z^+ \quad (1)$$

où n_e , n_{i-} et n_{i+} sont respectivement les densités d'électrons, d'ions négatifs et d'ions positifs. Z^- et Z^+ représentent respectivement le nombre de charges négatives et positives de chaque ion. La densité d'une espèce plasma est définie comme le nombre de particules de l'espèce en question par unité de volume et nommée n_s pour une espèce "s". En général, les plasmas de laboratoire contiennent des ions portant une seule charge positive ou négative. Donc cette relation peut être simplifiée comme suit (équation 2) :

$$n_e + n_{i-} \approx n_{i+} \quad (2)$$

Dans l'état gazeux à l'équilibre, la distribution de vitesses des particules est décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann (équation 3) :

$$f(v) = n \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\bar{E}_i}{kT}} \quad (3)$$

avec

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2 \quad (4)$$

où m_i , E_i et \bar{v}_i sont respectivement la masse, l'énergie cinétique et la vitesse moyenne de l'espèce i, k la constante de Boltzmann et T la température du milieu. A partir de l'équation 3, on obtient les équations 5, 6 et 7 :

$$v_{th} = \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$\bar{v}_i = \left(\frac{8kT}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$\frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2 = \frac{3}{2} kT \quad (7)$$

où v_{th} et \bar{v}_i sont respectivement la vitesse la plus probable et la vitesse moyenne des particules d'espèce i.

Les particules dans un plasma en équilibre thermodynamique local (LTE ou Local Thermodynamic Equilibrium) où toutes les espèces ont les mêmes énergies cinétiques, suivent la distribution de Maxwell-Boltzmann décrite par l'équation 3. Mais, en réalité, il existe des plasmas où les différentes espèces ont des énergies cinétiques différentes et donc des températures différentes. En particulier, les électrons peuvent avoir une énergie

cinétique très élevée par rapport à celle des particules lourdes. C'est le cas des plasmas à basse pression dans lesquels le transfert d'énergie entre les électrons et les lourds ne se fait pas complètement. Dans ces conditions, le plasma est soit en équilibre thermodynamique local partiel (PLTE) ou complètement hors équilibre thermodynamique (non-LTE). La notion d'équilibre est détaillée dans la section 1.1.4.

Dans le cas de plasmas qui ne sont pas en équilibre thermodynamique local, la distribution de chaque espèce peut être décrite dans le cadre de l'approximation d'un plasma proche de l'équilibre thermodynamique, par la loi de Maxwell-Boltzmann, mais la notion de température reste vague et malgré tout définie par l'équation 7. Cette température ne représente que celle de l'espèce considérée. A titre d'exemple, dans le cas des électrons, l'équation 7 va se modifier :

$$\frac{1}{2}m_e\bar{v}_e^2 = \frac{3}{2}kT_e \quad (8)$$

T_e est définie comme la température électronique. En physique des plasmas, la température électronique est souvent exprimée en électron-volt 'eV' qui est une unité d'énergie. Un électron-volt est l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel d'un volt. Etant donné que l'énergie acquise par une charge de 1 C soumise à une différence de potentiel de 1 V est égale à 1 J, la valeur numérique de l'énergie exprimée en électron-volt est $1,60217653 \times 10^{-19}$ Joule. La température en électron-volt, T_{eV} est reliée à T_e par l'équation 9 :

$$T_{eV} = \frac{kT_e}{e} = \frac{2}{3} \left\{ \frac{mv^2}{2e} \right\} \quad (9)$$

Cette température correspond aux $\frac{2}{3}$ de l'énergie moyenne des électrons dans le plasma.

Trois grandeurs principales définissent la présence d'un état plasma :

- le degré d'ionisation,
- un temps caractéristique ou période plasma,
- une longueur caractéristique ou longueur de Debye-Hückel.

Si le milieu étudié a un degré d'ionisation inférieur à une certaine valeur ou s'il est plus petit que la longueur de Debye-Hückel ou si le temps d'étude est plus petit que la période plasma, ce milieu n'est alors pas un plasma car ces conditions sont nécessaires pour observer le comportement plasma. Ces différentes grandeurs sont définies ci-après.

1.1.2 Principales grandeurs d'un plasma

1.1.2.1 Degré d'ionisation

Comme le plasma est un milieu partiellement ionisé, la notion de degré d'ionisation est utile pour décrire un tel milieu. Il s'agit d'un nombre sans unité, α , donné par l'équation 10 :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (10)$$

où n_n est la densité d'espèces neutres, on suppose que $\frac{n_{i-}}{n_{i+}} \approx 0$.

Pour qu'un milieu se comporte comme un plasma, il faut que le degré d'ionisation soit plus élevé que 10^{-14} , sinon le système est plutôt un gaz ionisé [3]. Le degré d'ionisation pour les plasmas de décharge utilisés dans les laboratoires est compris entre 10^{-6} et 10^{-2} .

1.1.2.2 Longueur caractéristique ou longueur de Debye-Hückel

Un champ électrique est généré autour des particules chargées et l'intensité de ce champ est inversement proportionnelle au carré de la distance. L'effet du champ est considéré comme annulé quand celui-ci atteint une valeur égale à $1/e$ de la valeur initiale. L'évolution du champ électrique en fonction de la distance pour un ion positif portant une seule charge est donnée par l'équation 11 :

$$\vec{\phi}(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \frac{\vec{r}}{\|\vec{r}\|} \quad (11)$$

où $\vec{\phi}(r)$ est le champ à une distance r de la source et λ_D est la distance au delà de laquelle l'effet de charge s'annule. Cette longueur caractéristique est assez souvent connue comme la longueur de Debye ou la longueur de Debye-Hückel. Dans un plasma, contenant des électrons mobiles et des particules lourdes statiques, cette grandeur représente la distance à partir de laquelle l'écrantage de charge est effectif ou bien la longueur minimale au delà de laquelle le plasma est neutre. Elle peut être décrite simplement par l'équation 12 :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (12)$$

Le volume sous forme de sphère ayant un rayon égal à la longueur de Debye est appelé sphère de Debye et donc le volume de cette sphère est donné par l'équation 13 :

$$V_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 \quad (13)$$

Pour $V \gg V_D$, le plasma est statistiquement neutre. On peut constater qu'en dessous de ce volume caractéristique, le plasma ne peut pas être neutre et donc il ne peut pas avoir un comportement collectif. Le nombre de particules contenues dans un volume défini par la longueur de Debye (sphère ou cube) est souvent appelé paramètre de plasma étant donné qu'il détermine la nature collisionnelle ou non-collisionnelle du plasma.

La longueur de Debye peut varier de quelques microns pour les plasmas à haute pression à plusieurs mètres pour les plasma spaciaux.

1.1.2.3 Temps caractéristique ou période plasma

Dans un plasma $\{V \gg V_D\}$, les charges positives et négatives sont dispersées dans l'espace. Considérons le cas idéal où les charges sont distribuées de façon alternée et équidistante de sorte que le champ électrique soit nul sur l'endroit où elles se trouvent, si bien qu'il n'y aura alors pas de mouvement. Maintenant, si les ions sont supposés immobiles et que les électrons se déplacent par rapport à leur position d'équilibre, il en résultera un déséquilibre local des charges conduisant à la création d'un champ électrique qui rappelle les électrons vers leur position d'origine (Figure 1) donné par l'équation de Poisson (équation 14) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (14)$$

où \vec{E} est le champ électrique local et ρ la densité nette de charge.

Les électrons sous l'action de ce champ vont être accélérés vers leur position d'équilibre et, en exécutant ce mouvement, vont réduire l'intensité de ce champ. Mais, en arrivant à leur position d'équilibre, à cause de leur quantité de mouvement, ils ne s'arrêteront pas et ils vont continuer dans l'autre sens, engendrant un écart à l'équilibre et donc un champ électrique de direction opposée au champ initial (Figure 1). Ce mouvement sous forme d'oscillations va continuer sauf si des collisions modifient les oscillations. Le temps pendant lequel une particule oscille est le temps caractéristique, τ , souvent appelé période plasma. Cette valeur dépend de la masse des particules, donc, chaque espèce a un temps caractéristique et dans un souci de simplification, une seule période plasma est calculée,

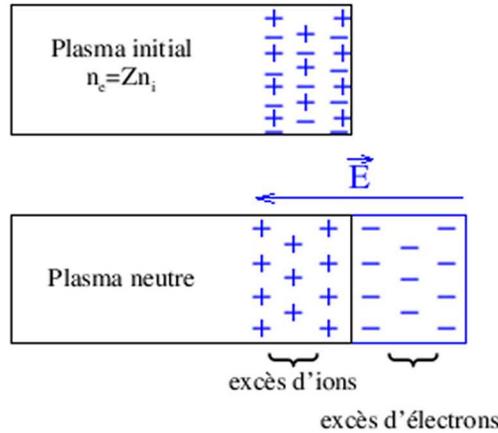


FIG. 1 Schéma simplifié de la distribution de charges pour illustrer l'oscillation plasma

il s'agit de la période d'oscillation électronique qui est décrite mathématiquement par l'équation 15 :

$$\tau_p = 2\pi \sqrt{\frac{\epsilon_0 m_e}{n_e e^2}} = \frac{1}{f_{pe}} = \frac{2\pi}{\omega_p} \quad (15)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, m_e la masse de l'électron, n_e la densité électronique et e la charge d'un électron. Dans la littérature, il est plutôt mentionné la grandeur f_{pe} qui est la fréquence électronique du plasma ou le nombre d'oscillations par seconde effectuées par un électron et ω_p est la pulsation plasma. Par similitude, la grandeur f_{pi} correspond à la fréquence d'oscillation des ions dans le milieu plasma. Mais, à cause de leur masse très élevée, ils restent quasiment statiques. Par conséquent, l'amplitude et la fréquence d'oscillation des ions sont très faibles (à titre d'exemple : des ions d'argon ont une fréquence d'oscillation de l'ordre de 300 fois moins élevée que celle des électrons).

1.1.3 Classification des plasmas

Les plasmas de laboratoire peuvent être classifiés selon deux grandes familles en fonction de la pression du gaz dans le milieu :

- les plasmas à pression atmosphérique,
- les plasmas à basse pression.

Les plasmas à pression atmosphérique se scindent eux-mêmes en deux grandes catégories :

- les plasmas LTE ou plasmas en équilibre thermodynamique,
- les plasmas non-LTE ou plasmas hors équilibre.

Les plasmas à basse pression sont en général des plasmas hors équilibre ou non-LTE.

1.1.4 Notion d'équilibre thermodynamique

Un plasma est considéré à l'état d'équilibre si les températures de toutes les espèces qui le constituent, lourds (ions, atomes et molécules) et électrons, sont à peu près identiques (équation 16) :

$$T_e \approx T_i = T_n \quad (16)$$

En général, quand la pression est faible, les électrons dont la masse est très faible ont une énergie plus élevée que les lourds et le transfert énergétique ne permet pas au milieu d'atteindre un état d'équilibre. Dans ces conditions, la notion de température devient ambiguë si bien qu'un tel plasma ne peut pas être décrit par une seule température. Plusieurs valeurs de températures associées à chacune des espèces sont nécessaires pour décrire un plasma : ce sont les températures d'excitation, température électronique, température des espèces lourdes (molécules). La température d'excitation (T_{ext}) est une température fictive pour des plasmas hors équilibre, il s'agit de la température à l'équilibre correspondant aux mêmes proportions des espèces. D'une manière générale, un plasma hors équilibre peut être décrit par l'inégalité ci-dessous (équation 17).

$$T_e \gg T_{ext} > T_i = T_n \quad (17)$$

Ce type de plasma peut exister à haute pression mais, en général, il se présente comme étant dans un état d'équilibre partiel où les températures d'excitation des hauts niveaux énergétiques sont du même ordre de grandeur que les températures électroniques [3].

1.1.5 Création des plasmas

Les plasmas sont générés quand, dans un gaz, une partie des atomes ou molécules sont excités. Certains sont dans un état excité ou métastable et d'autres sont ionisés. En laboratoire, les plasmas utilisés pour différentes applications sont créés par application d'un arc ou d'un champ électrique dans un gaz (Figure 2).

Initialement, le champ électrique par interaction avec quelques électrons présents dans le gaz induit des collisions inélastiques qui créent des électrons secondaires. Dans les premiers instants de la décharge (quelques ms), le taux d'ionisation est très élevé et il y a une multiplication du nombre d'électrons comme s'il y avait une cascade électronique (avalanche). Dans cette phase transitoire de formation du plasma, les espèces en présence ne suivent pas la distribution Maxwellienne en terme de vitesse et d'énergie. Etant donné que la décharge existe grâce aux électrons générés par le gaz pour le maintenir dans l'état ionisé, un champ électrique externe est nécessaire. Le champ électrique peut être continu (DC), basse fréquence (BF), radio fréquence (RF) ou micro-onde (MW). En DC ou BF, les électrons et les ions suivent les variations du champ électrique. Dans le cas des RF et MW, la fréquence d'excitation est tellement élevée que seuls les électrons suivent les oscillations du champ électrique ; les lourds (atomes et ions) ne les suivent pas. En réalité, dès que les lourds commencent à exécuter un mouvement, la direction du champ change, donc les lourds ont seulement un mouvement dû aux collisions dans le plasma. Dans le cas d'une excitation micro-onde, cet effet est encore plus accentué.

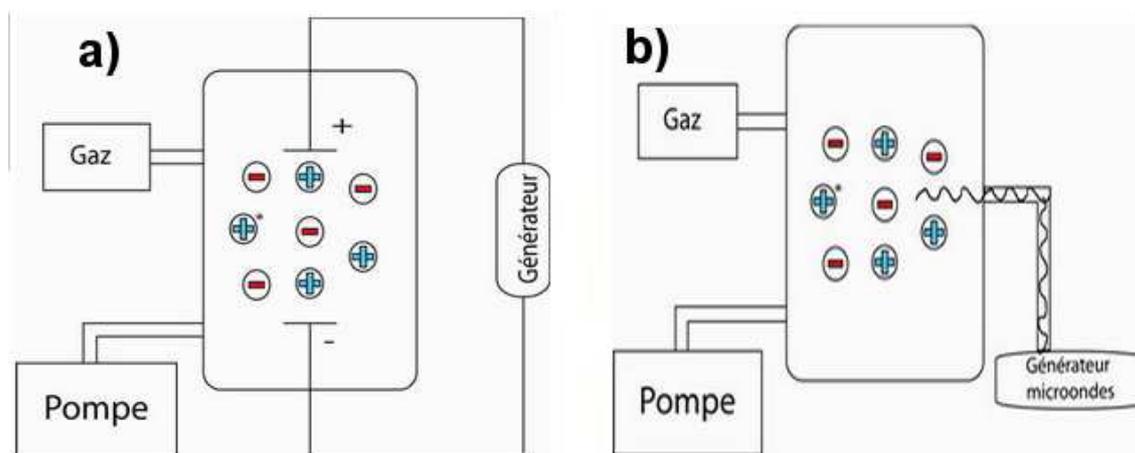


FIG. 2 Représentation schématique d'une décharge a) générée entre des électrodes (DC) b) générée sans électrode (micro-onde)

1.2 Les sources plasmas à la pression atmosphérique

Récemment, il y a eu beaucoup d'études sur les sources plasmas à pression atmosphérique étant donné qu'elles peuvent remplacer celles fonctionnant à basses pressions dans diverses applications. Dans cette partie, les différentes sources qui existent actuellement en laboratoires de recherche ou dans l'industrie sont présentées.

Comme les plasmas sont générés par excitation électrique, la fréquence d'excitation

joue un rôle important de par son influence sur le comportement des électrons et des ions (cf. paragraphe 1.1.5). La Figure 3 montre les positions respectives de f_{pe} et f_{pi} en fonction de la fréquence d'excitation plasma.

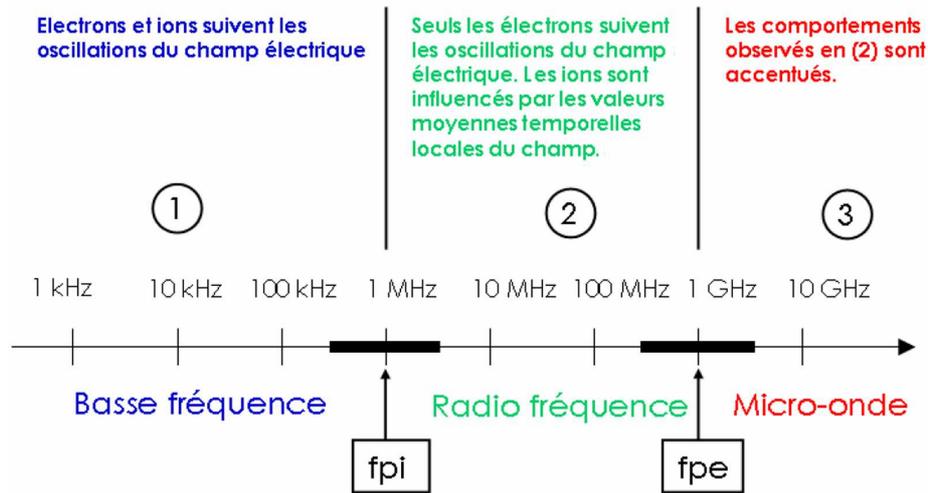


FIG. 3 Classification des décharges en terme de fréquence d'excitation [4]

Donc, suivant le mode d'excitation, les plasmas à pression atmosphérique peuvent être classés en trois familles :

- les décharges continues (DC) et basses fréquences (BF),
- les plasmas initiés par radio-fréquence (RF),
- les décharges micro-ondes.

1.2.1 Les décharges continues et basses fréquences

Les signaux à basse fréquence ont des fréquences d'oscillation de moins de 1 MHz. Selon leur conception, les décharges correspondantes peuvent fonctionner soit en mode continu, soit en mode pulsé. Un mode de travail pulsé permet l'injection d'une grande quantité d'énergie au sein de la décharge tout en limitant l'échauffement du système. Cependant, un générateur pulsé est techniquement plus complexe qu'une source continue.

1.2.1.1 Décharges fonctionnant en mode continu

Les torches alimentées en courant continu [5] sont des torches à plasma d'arc. Elles sont réparties en deux catégories à savoir arc soufflé et arc transféré. Toutes deux sont constituées des trois parties suivantes :

- une cathode pour l'émission d'électrons,
- un système d'injection pour le gaz plasmagène,
- une tuyère pour canaliser le plasma.

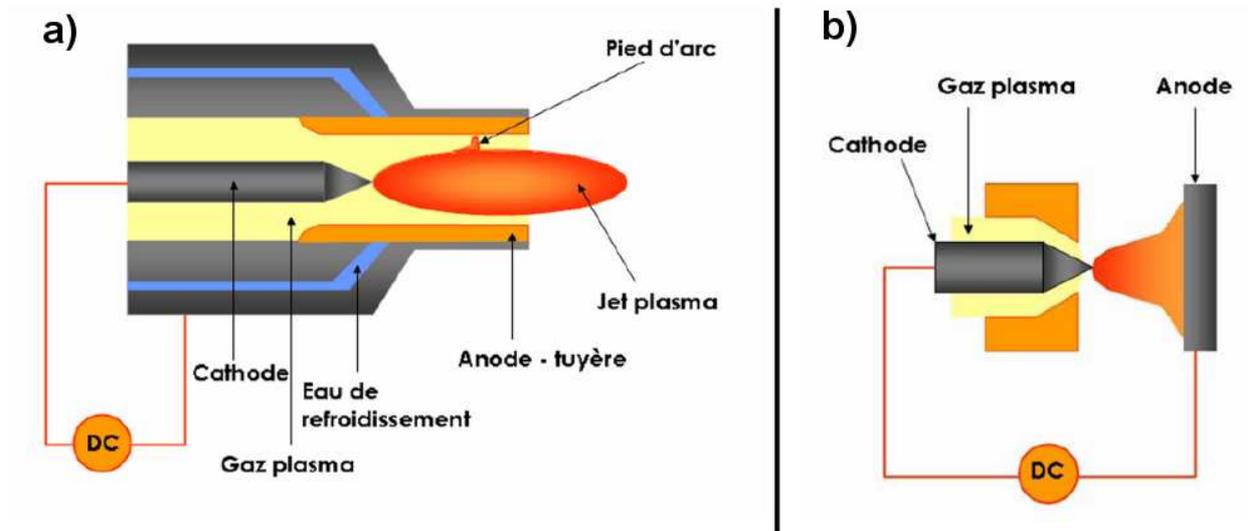


FIG. 4 Schémas de principe des torches à plasma d'arc a) soufflé, b) transféré) [6]

Dans le cas d'un arc soufflé (Figure 4a), la tuyère est polarisée positivement et joue le rôle d'anode. Inversement, pour un arc transféré (Figure 4b), le matériau à traiter sert d'anode alors que la tuyère est portée à un potentiel flottant.

Ces torches génèrent un plasma LTE ou thermique. Elles sont caractérisées par des températures relativement élevées (8000 - 15000 K) et des densités électroniques élevées (10^{23} m^{-3}). Elles sont utilisées pour des applications nécessitant de la chaleur (soudage, découpe, dépôt par projection).

Récemment, des torches-stylo de basse puissance (quelques watts) [6] ont été développées. Elles génèrent un plasma froid et hors équilibre permettant de créer un environnement chimique très riche utilisé pour des applications à basses températures, comme les traitements des polymères.

1.2.1.2 Décharges fonctionnant en mode sinusoïdal ou pulsé

Pour diminuer le transfert d'énergie et maintenir un plasma, le mode pulsé est souvent utilisé dans différentes configurations de décharge comme la décharge à barrière diélectrique ou la décharge couronne.

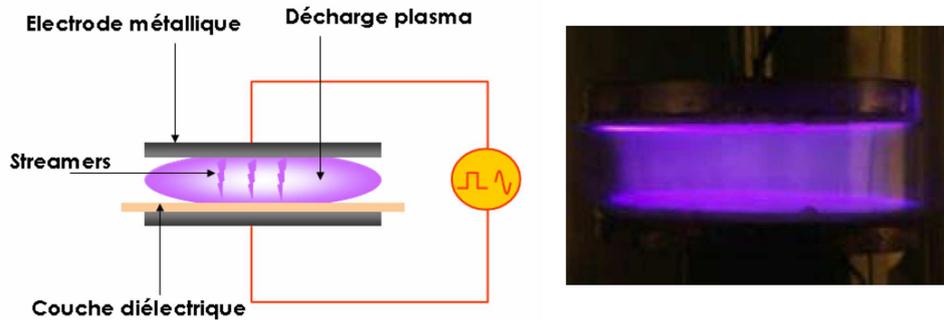


FIG. 5 Source DBD (gauche : principe de fonctionnement ; droite : photographie du système en fonctionnement [13])

La décharge à barrière diélectrique (DBD)

Un dispositif DBD (Figure 5) comprend deux électrodes métalliques planes, parallèles : au moins une de ces électrodes est recouverte d'une couche diélectrique qui empêche le régime d'arc et permet une meilleure répartition des filaments de la décharge. Afin d'assurer la stabilité de la décharge, la distance entre les électrodes est limitée à quelques millimètres (loi de Paschen). Le gaz plasmagène circule entre ces électrodes. Pour initier et entretenir la décharge, une tension sinusoïdale [7], typiquement de 5 à 15 kV avec une fréquence de 50 à 500 KHz ou une tension impulsionnelle est appliquée entre les électrodes [8]. Selon la composition du milieu plasmagène, la fréquence et la tension d'excitation, la distance entre les électrodes, il est possible de générer soit une décharge filamentaire, soit une décharge lumineuse [9, 10]. Un régime filamentaire est formé de micro-décharges ou streamers [11] qui font typiquement 10^{-4} m de diamètre et se développent de façon statistique à la surface de la couche diélectrique. Le régime lumineux est plus difficile à atteindre mais l'utilisation de gaz comme l'hélium le favorise. Néanmoins, il peut également être atteint en utilisant de l'argon et du diazote. Quelques études suggèrent qu'une adaptation parfaite de la puissance avec le système de décharge est la condition primordiale pour entretenir une décharge lumineuse [12]. Les DBD sont souvent utilisées pour le dépôt chimique en phase vapeur.

Décharge Couronne

La décharge couronne [14] est une décharge non-LTE générée par une faible densité de courant pulsé. Le principe est similaire à la DBD mais une des deux électrodes, souvent la cathode, est un électrode de faible rayon de courbure et l'autre, la surface à traiter (Figure 6). Le plasma a la forme d'une "couronne lumineuse" autour de la cathode, d'où le nom de décharge couronne. Le problème associé à ce système est la petite taille du

plasma (diamètre de l'ordre du millimètre) mais sa simplicité et sa flexibilité ont permis de concevoir différents systèmes de traitement.

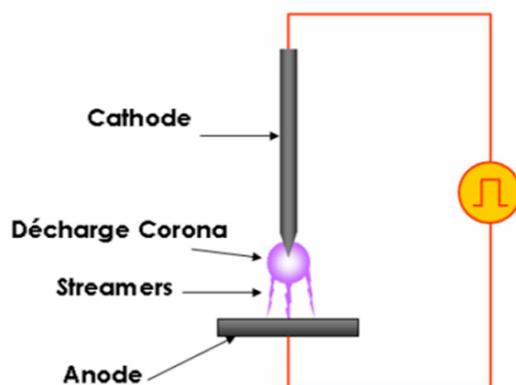


FIG. 6 Schéma de principe de la décharge couronne [6]

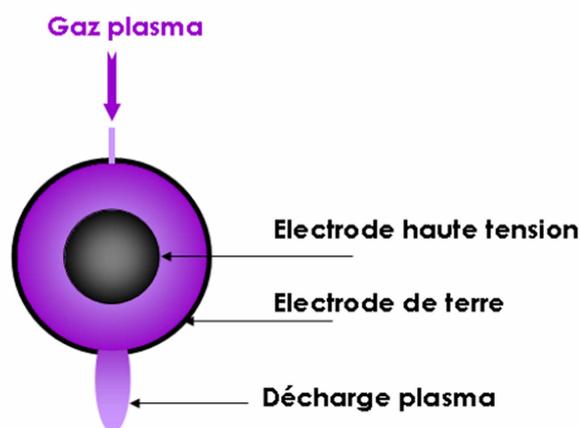


FIG. 7 Schéma de principe du dispositif DBD post-décharge développée par AcXys [15]

Un dérivé des procédés Corona et DBD

Le système de la société AcXys Technologies [15] est une structure coaxiale composée de deux électrodes cylindriques. Deux fentes diamétralement opposées permettent la circulation du mélange gazeux entre les électrodes (Figure 7). Une source basse fréquence (100 kHz) et haute puissance (de l'ordre du kilowatt), fonctionnant en mode continu et/ou pulsé, connectée à l'électrode centrale permet d'initier la décharge entre les électrodes. La post-décharge, où seules subsistent les espèces à longue durée de vie (radicaux, métastables), est obtenue en sortie d'appareillage via la fente diamétralement opposée

à l'injection du gaz. C'est au niveau de cette post-décharge qu'ont lieu les traitements physico-chimiques.

1.2.2 Les plasmas radio-fréquences

Selon leur structure, les sources RF peuvent fonctionner à haute ou basse puissance. L'apport d'énergie se fait de façon inductive (décharge haute puissance) ou bien capacitive (basse puissance).

1.2.2.1 Les décharges RF fonctionnant à haute puissance

Le système ICP (Inductively coupled plasma)

La torche RF est de conception relativement simple (Figure 8). Le plasma est initié puis maintenu par un enroulement hélicoïdal, alimenté en radiofréquence qui entoure un tube en céramique.

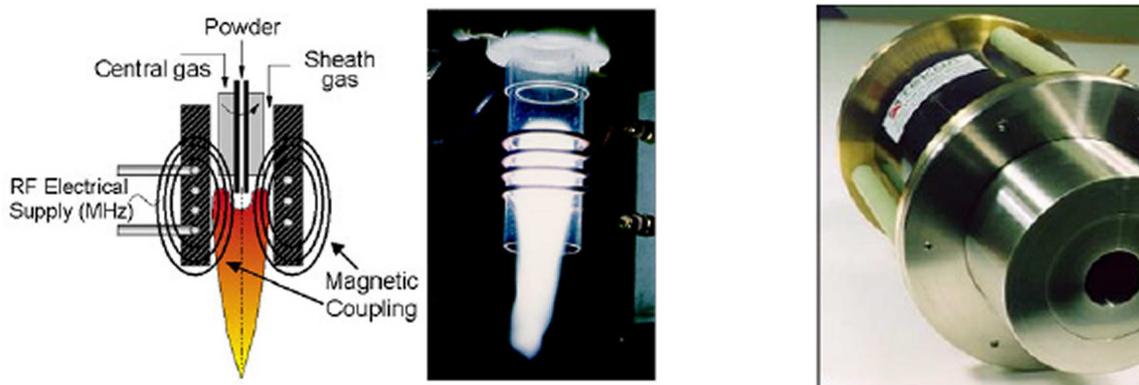


FIG. 8 Schéma de principe et photographies du système ICP [6]

Le courant qui circule dans la spirale RF induit un flux magnétique variable au cours du temps dans la région du plasma. Le champ électrique circulaire qui en résulte (loi de Faraday) accélère les électrons et entretient ainsi la décharge [16]. La fréquence du signal appliqué est supérieure à 1 MHz. Ce niveau de fréquence implique que les électrons suivent les oscillations du champ électrique : ni les électrons, ni les ions ne peuvent atteindre les parois de la torche. Cette absence de contact entre le plasma et les parois réduit les pollutions éventuelles du système et permet l'emploi de gaz différents.

Le système IST

Une conception judicieuse des électrodes [6] permet d'envisager des sources plasma capables de traiter rapidement des surfaces complexes. Ce procédé qui s'appelle IST est une adaptation de la DBD au traitement tridimensionnel de surfaces complexes, telles que l'intérieur de bouteilles. Le dispositif, illustré par la Figure 9, est tel qu'aucune électrode n'est introduite dans la bouteille. Les électrodes sont disposées de manière à générer un plasma à l'intérieur de celle-ci (les lignes de champs couvrent intégralement la surface intérieure) et ces parois permettent de stabiliser le plasma. Pour faciliter l'initiation de la décharge, un flux d'argon peut être injecté au voisinage de l'électrode centrale. Ce système fonctionne à haute puissance (20 kW) mais l'utilisation d'une source impulsionnelle permet d'envisager le traitement de matériaux thermiquement sensibles.

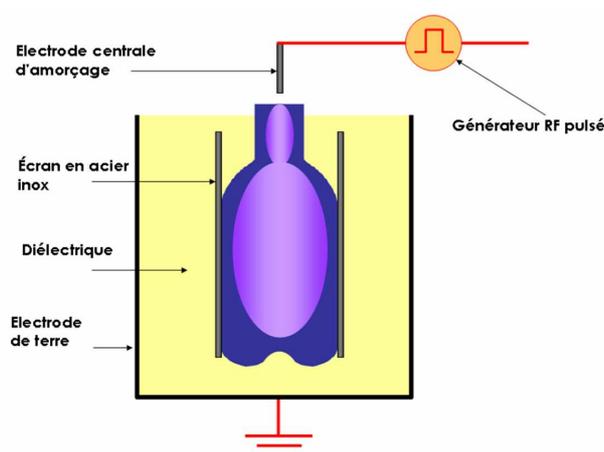


FIG. 9 Schéma de principe du système IST [6]

1.2.2.2 Les décharges RF fonctionnant à basse puissance

Le jet plasma à pression atmosphérique

L'APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet)(Figure 10) est une torche plasma RF de petite taille ($L < 200$ mm) travaillant à faible puissance (quelques 100 W), inventée par H.F. Hick et al [6]. Ce système comprend deux électrodes concentriques : l'électrode interne est reliée à un générateur RF alors que le tube extérieur refroidi à l'eau est à la masse. Le gaz plasmagène circule entre les électrodes. La décharge s'initie et la vitesse du gaz d'environ $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ permet d'obtenir un jet plasma en sortie buse. La faible quantité de puissance injectée dans le système permet de générer une décharge stable tout en évitant la transition vers un régime d'arc.

La même équipe [18] a développé une version rectangulaire de l'APPJ. Cette source est volumineuse et la décharge qui se crée est homogène. En fait, les deux électrodes

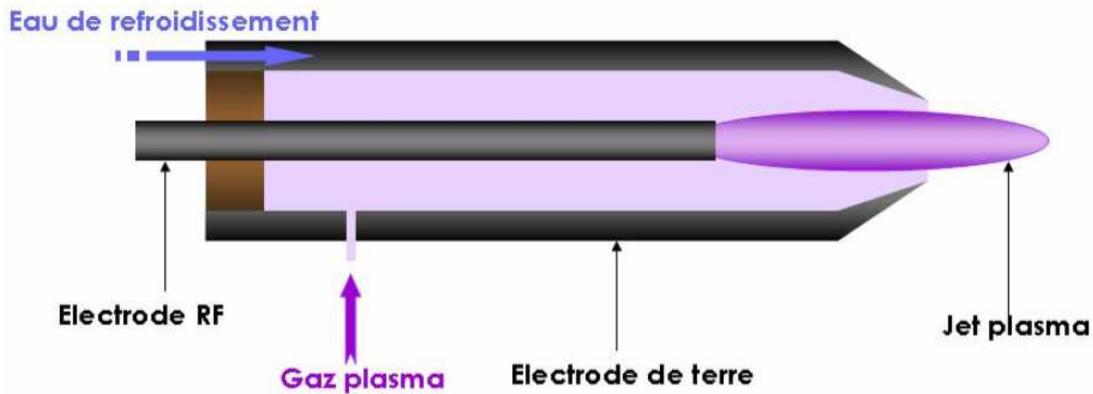


FIG. 10 Schéma de principe du système APPJ [17]

en aluminium sont séparées l'une de l'autre de 1,6 mm (Figure 22 montrée dans la section PECVD). Elles sont perforées pour laisser passer le gaz. L'électrode supérieure est connectée à une source RF et l'autre est mise à la masse.

La torche plasma froid

La torche plasma froid CPT (Cold Plasma Torch) (Figure 11) développée par H. Koinuma et al. [19] est un dispositif intermédiaire entre la DBD et l'APPJ. L'électrode RF en acier inoxydable est placée à l'intérieur d'un cylindre métallique relié à la masse. Un tube d'alumine est inséré entre la cathode et l'anode afin d'assurer la stabilité et l'homogénéité du plasma. Le gaz plasmagène circule dans l'espace entre la cathode et le tube diélectrique.

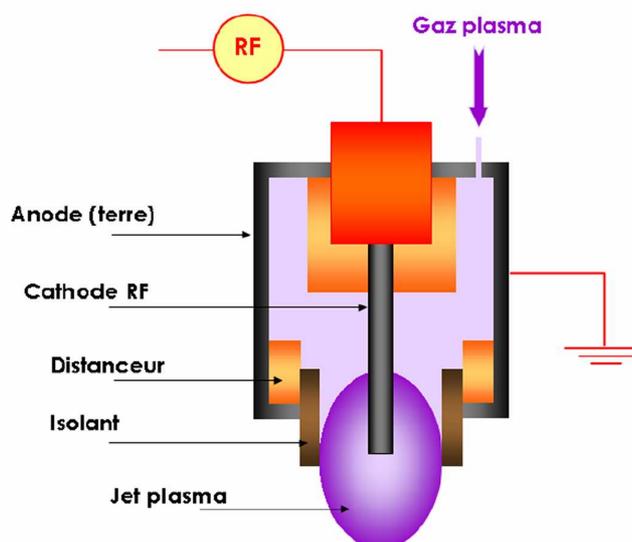


FIG. 11 Schéma d'une torche plasma froid [6, 19]

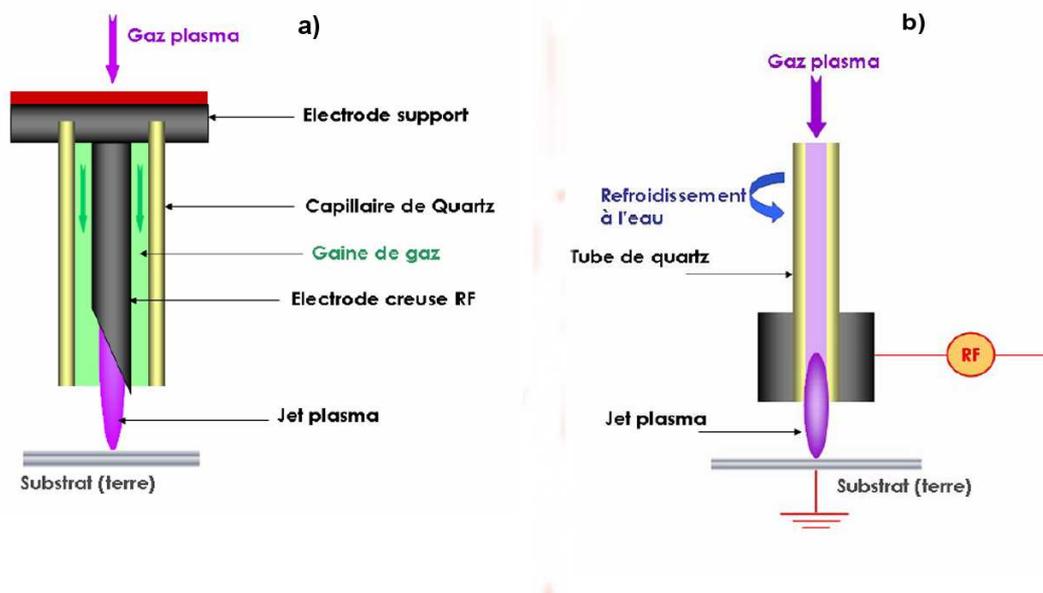


FIG. 12 Schémas a) du stylo RF [20] b) de la torche barrière [21]

Les systèmes à cathode creuse

Janca et al. [20] ont conçu un stylo RF (Figure 12 a) très proche d'une torche plasma froid. C'est un dispositif coaxial très petit ($L < 100$ mm). L'électrode RF est un tube métallique creux dans lequel le gaz plasmagène circule. Cette cathode est insérée dans un tube de quartz. Le plasma est généré à l'intérieur de l'électrode creuse. La vitesse du gaz fait sortir le panache. De façon similaire, une torche barrière a été développée par Hubička et al. [21]. Un tube de quartz est inséré dans l'électrode creuse de manière à stabiliser la décharge et limiter l'échauffement de la torche (Figure 12 b). Enfin les systèmes HEIOS (Hollow Electrode with Integrated Open Structure) et HELIOS (Hollow Electrode with Linear Integrated Open Structure) permettent de générer un plasma de grandes dimensions [22]. HEIOS est un assemblage de 900 cathodes creuses pour générer un plasma stable sur une surface de 700 mm^2 . HELIOS [23] est similaire : c'est une électrode rectangulaire creuse capable de générer un plasma sur une surface de plus de 2000 mm^2 . La conception de ces sources permet d'envisager leur dimensionnement à une échelle supérieure pour le traitement de surfaces plus grandes.

Les microplasmas

Récemment, les plasmas miniaturisés (taille du micron au millimètre) de faible puissance (quelques watts) se sont développés. Les applications de ces micro-plasmas sont très variées tels que la stérilisation, l'analyse de liquide par spectroscopie optique etc. [6]. La Figure 13 montre une source plasma miniaturisée de type capacitif.

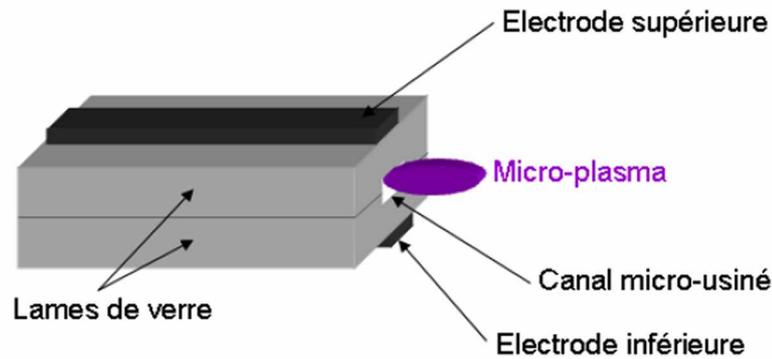


FIG. 13 Schéma d'un système microplasma [6]

Le système à électrode tournante

C'est un système capacitatif fonctionnant selon le principe de la DBD dans le domaine des RF [24]. Ce système comprend une chambre contenant une électrode cylindrique de 300 mm de diamètre et 100 ou 200 mm de largeur avec la deuxième électrode qui joue le rôle d'un porte-substrat en mouvement. Le cylindre tourne à très grande vitesse (1000 à 10000 tours par minute de façon à circuler le gaz) et un plasma est formé entre l'électrode et le porte-substrat par le champ électromagnétique appliqué (Figure 14).

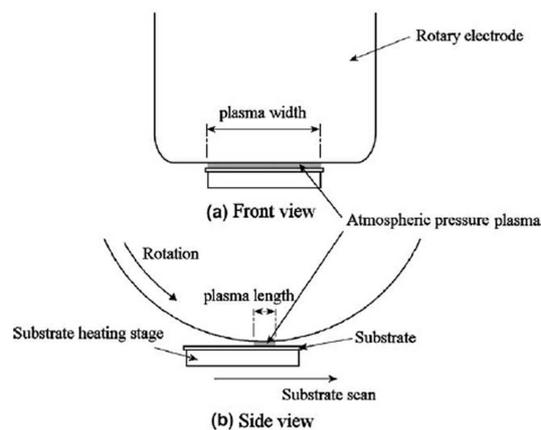


FIG. 14 Représentation schématique du système RF utilisé par Kakiuchi et al. [24]

1.2.3 Les plasmas micro-ondes

Les plasmas fonctionnant dans la gamme des micro-ondes ne contiennent pas d'électrodes. En principe, c'est un système de guide d'onde qui apporte l'énergie au

gaz plasmagène. Au départ, les micro-ondes arrachent les électrons du gaz plasma, puis le transfert d'énergie se fait entre le champ électromagnétique dû aux micro-ondes et les électrons. Ces électrons libres suivent le mouvement du champ électrique et entrent en collisions avec les particules lourdes. Par des collisions inélastiques, ils transfèrent une partie de leur énergie aux espèces lourdes, principalement, par excitation des états vibrationnels des molécules.

Deux grands types de montages peuvent être distingués : les cavités résonnantes et les torches.

1.2.3.1 Les cavités résonnantes

Une cavité résonnante utilise le phénomène de résonance pour amplifier une onde. L'onde incidente, entrant en résonance, rebondit sur les surfaces internes réfléchissantes de la cavité et perd très peu d'énergie : il se crée ainsi une onde stationnaire. Comme de plus en plus d'ondes pénètrent à l'intérieur de la cavité, elles se superposent à l'onde stationnaire, la renforcent, augmentant ainsi son énergie. Cette énergie permet l'initiation de la décharge. Pour obtenir une configuration ayant des modes stationnaires, il faut des paramètres géométriques précis [25].

1.2.3.2 Les torches

Les torches métalliques

La Torche à Injection Axiale (TIA) (Figure 15) développée par Moisan et al. et Leprieux et al. [26,27] fonctionne selon le principe d'une transition guide rectangulaire–ligne coaxiale. Le gaz plasmagène est injecté dans le conducteur interne du coaxe et ressort par la buse. Les guides sélectionnent les modes des ondes qui se propagent : TE_{10} dans le guide rectangulaire ($E_z = 0$, z étant la direction de propagation de l'onde), TEM dans le coaxe ($E_z = H_z = 0$), limitant ainsi toute perte d'énergie due à l'excitation de modes parasites. Le court-circuit et l'amorceur permettent d'accorder le circuit (optimisation de la transition entre les modes TE_{10} et TEM) et de réduire au mieux la puissance réfléchie. En général, une telle torche fonctionne à une puissance comprise entre 450 et 750 W. De légères modifications de cette torche ont été faites par différentes équipes de recherche [28–31].

Ainsi, une autre torche plus simple et plus compacte que la TIA, appelée TIAGO (TIA sur guide d'onde) a été développée par Moisan et al [32] : le dispositif ne contient qu'une tuyère à l'intérieur d'un guide d'onde. Cependant une telle configuration pose des problèmes liés au rayonnement des micro-ondes dans l'environnement. Mais elle présente

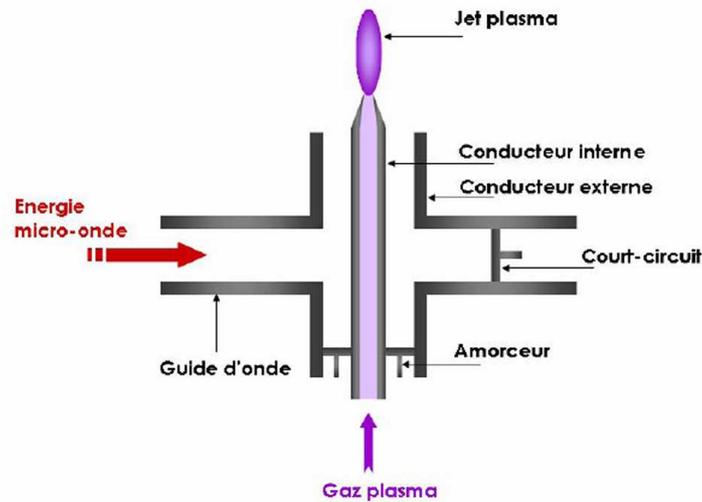


FIG. 15 Schéma d'une torche TIA [26,27]

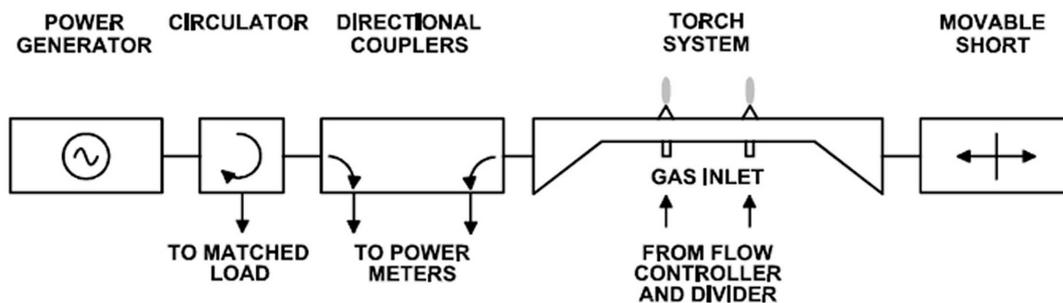


FIG. 16 Une représentation du système TIAGO avec plusieurs torches [32]

l'avantage de permettre le montage de plusieurs torches sur un seul dispositif en délivrant un plasma identique à celui de la TIA (Figure 16).

Il faut néanmoins signaler un problème associé au fonctionnement de ces torches métalliques : la nécessité d'une antenne pour initier le plasma.

Les torches semi-métalliques

La principale différence entre les torches métalliques et semi-métalliques réside dans le mode de propagation des ondes électromagnétiques du fait de l'absence de la ligne coaxiale. Dans les torches semi-métalliques, le gaz plasmagène circule dans un tube de quartz (transparent aux micro-ondes). Au lieu de s'amorcer au sommet de la buse, la décharge est initiée à l'intersection entre le tube de quartz et le guide rectangulaire [33]. L'avantage de ce type de torches est leur capacité d'auto-allumage sans aide extérieure,

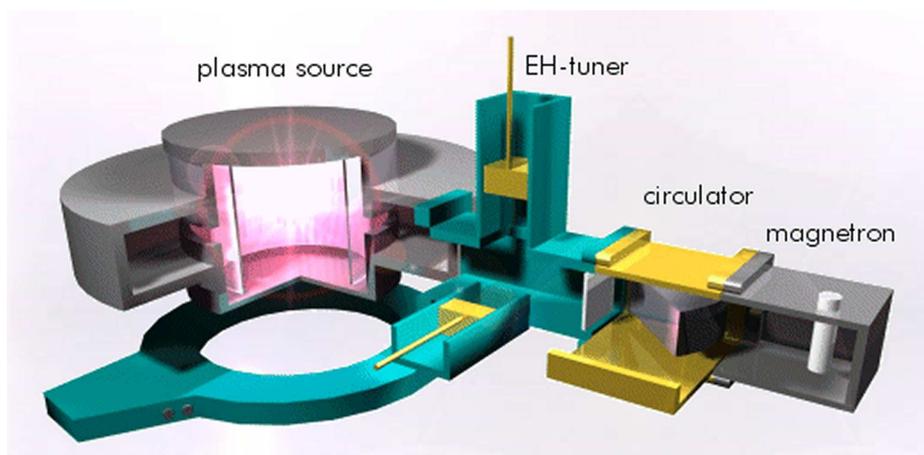


FIG. 17 Une représentation du système Cyranus [36]

ce qui peut les rendre exploitables dans l'industrie.

Plusieurs types de torches de cette configuration sont actuellement étudiées [34, 35], mais le seul système semi-industrialisé est le système Cyranus ® I (Figure 17), notamment grâce à son plasma de très grande taille (diamètre plasma de 70 à 400 mm).

1.2.4 Applications des plasmas à pression atmosphérique

Le plus grand avantage de l'utilisation des plasmas générés à pression atmosphérique par rapport aux plasmas fonctionnant à basse pression est le meilleur rendement en terme de temps et coût du procédé grâce à l'élimination de la nécessité de travailler sous vide : le temps de pompage des gaz s'ajoutent au coût de base lié au matériel nécessaire pour faire le vide (pompes, jauges...). Le procédé est alors plus facile d'utilisation. Malgré tous ces avantages, à l'heure actuelle, il subsiste des problèmes au niveau de la maîtrise de l'homogénéité et de la chimie du plasma. Pour relever ces défis, plusieurs équipes de recherche universitaires et industrielles sont en train de travailler pour mieux maîtriser ces plasmas et les exploiter pour différentes applications. Ces sources ont été récemment utilisées pour le nettoyage de surfaces contaminées par des résidus organiques [37, 38], pour la stérilisation [39], pour l'assistance des dépôts chimiques en phase vapeur (couches minces), pour la production de poudre [40] et le dépôt de couches épaisses par projection thermique [41]. C'est cette dernière application qui est la plus développée et depuis de nombreuses années.

Comme nous venons de le voir les sources plasmas utilisables à pression atmosphérique sont nombreuses, la plupart de ces configurations moyennant éventuellement quelques modifications, peuvent être utilisées pour la réalisation de couches minces par dépôt

chimique en phase vapeur.

Dans le cas du dépôt de couches minces, ce sont les plasmas hors équilibres (froids comparativement à des plasmas utilisés pour la projection thermique) qui sont utilisés. Ainsi, le chapitre suivant détaille l'utilisation des techniques plasma à pression atmosphérique pour la réalisation de couches minces par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

1.3 PECVD à pression atmosphérique

Dans les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un précurseur volatil est décomposé sur une surface à une température donnée pour réaliser la couche désirée. Etant donné les températures mises en jeu pour décomposer le précurseur, ces procédés ne sont pas adaptés pour réaliser des couches sur des substrats sensibles à la chaleur comme les polymères ou le silicium dopé. Pour réduire la température de dépôt, les procédés PECVD utilisant les plasmas froids ou hors équilibre comme source d'énergie pour décomposer le précurseur ont été développés. L'énergie permettant la décomposition du précurseur est l'énergie électrique apportée aux espèces excitées comme les électrons et les radicaux [42].

Les procédés PECVD sont utilisés pour la réalisation de couches minces pour diverses applications comme la protection contre la corrosion [43], la résistance à l'usure [44], les barrières de diffusion [45], les couches hydrophiles et hydrophobes [46], les matériaux à faibles ou fortes constantes diélectriques [47], les semiconducteurs [24] etc. Traditionnellement, les systèmes utilisés fonctionnent sous une pression réduite comprise entre 10^{-1} Pa et 7×10^2 Pa [48], et sont donc souvent appelés systèmes LPPECVD (Low Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Pour éviter les inconvénients liés à la mise sous vide, des dispositifs PECVD à pression atmosphérique dits APPECVD ont été développés. Ces systèmes utilisent les sources de plasmas atmosphériques décrites dans le chapitre précédent.

Cette partie présente les procédés actuellement développés pour réaliser les couches minces à pression atmosphérique de façon à avoir une vue d'ensemble, à dégager leurs avantages et leurs inconvénients par rapport aux procédés basse pression. Des informations complémentaires comme les ordres de grandeur des paramètres utilisés pour obtenir les films, le mode d'injection de précurseur ainsi que son débit, la vitesse de dépôt et la qualité des films obtenus sont aussi apportées. Ces informations serviront de base

pour la conception et le développement du système de dépôt qui fait l'objet de cette étude.

De nombreux travaux sur l'exploitation des sources à pression atmosphérique pour la réalisation de dépôts sont présents dans la littérature. Par souci de simplification, une présentation selon la composition des dépôts a été adoptée. Les couches minces sont réparties en trois grandes familles : les films non oxydes, les oxydes métalliques et les couches de type SiO_x .

Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les principales difficultés rapportées dans la littérature pour l'obtention de films de qualité contrôlée.

1.3.1 Films non oxydes

La présentation des films non oxydes est divisée en trois parties : les films polymériques, les films carbonés et les couches base silicium. Toutes les couches ont été réalisées dans des systèmes fermés pour contrôler l'atmosphère.

1.3.1.1 Films polymériques

Les matériaux organiques sous forme de polymères sont déposés pour différentes applications telles que la lubrification et la protection contre la corrosion. Les polymères se forment dans le plasma par un mécanisme dit de "polymérisation plasma" à partir de précurseurs hydrocarbonés [4]. A pression atmosphérique, le plasma généré par DBD est bien adapté pour la formation des couches polymériques.

Reitz et Schwarz [49] ont déposé des films de polymères adhérents sur des substrats de verre à partir d'acétylène et d'éthylène comme précurseur en utilisant un système de DBD pulsé dans un régime filamentaire. Au début du traitement, la surface du substrat a été activée par un plasma d'argon (débit de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant quelques minutes. Le précurseur est alors introduit avec un débit de $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le régime pulsé correspond à des pulses de potentiel (20 kV) de quelques millisecondes et des "temps morts" entre les pulses de l'ordre d'une seconde. Quelques minutes ont été nécessaires pour obtenir une couche de 120 nm d'épaisseur. En ne prenant en compte que le temps où la puissance est délivrée, une vitesse très élevée de $40 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ est obtenue. Des films uniformes et épais ne sont obtenus que pour de longs temps morts.

Des couches de polyéthylène ont été déposées par Goossens et al [50, 51] avec un système de DBD classique. La distance entre les électrodes est de quelques millimètres pour avoir un plasma stable. Le plasma est généré et entretenu par application d'un

potentiel de 20 kV, un courant alternatif de 200 mA, pour une fréquence comprise entre 1 et 4 kHz. Le mélange de gaz est constitué d'éthylène et d'hélium, ou d'éthylène et d'argon, avec un débit total compris entre 1 et 20 L·min⁻¹, pour une quantité de précurseur de 5%. Ces films ont été déposés sur différents substrats comme le verre, le silicium et l'acier inoxydable. Les couches obtenues à partir du mélange contenant l'hélium sont peu denses, opaques, collantes et solubles dans du chloroforme. En revanche, celles déposées à partir du mélange avec l'argon sont dures, adhérentes au substrat et insolubles dans le chloroforme. Ces différences peuvent être attribuées à la différence de degré de polymérisation et de réticulation, en liaison avec la nature du plasma.

Récemment, en utilisant un système classique de DBD, des couches minces organiques ont été déposées à partir d'une faible densité de puissance pour éviter des réactions autres que la polymérisation dans le but d'obtenir des couches bioactives ou biocompatibles [52]. Un plasma constitué d'un mélange d'hélium et d'azote a été utilisé et 22 types différents de monomères ont été injectés. La quantité de précurseur est constante et égale à 5%. La puissance sur les électrodes a varié de 0,03 W cm⁻² à 2 kHz jusqu'à 1,2 W cm⁻² à 6 kHz. Parmi les précurseurs utilisés, seuls l'acétylène (C₂H₂) et le pyrrole (aromatique C₄H₅N) ont conduit à des couches homogènes et sans poudre. Les films déposés à partir de pyrrole ont un bon état de surface (faible rugosité) comparativement à des couches déposées à partir d'acétylène, grâce à une polymérisation lente du pyrrole dans le plasma, avec une vitesse de croissance de couche de 1,7 nm·min⁻¹ contre 2,7 nm·min⁻¹ pour l'autre précurseur.

Quelques procédés particuliers dérivés des configurations DBD et corona sont utilisés pour déposer des couches polymériques à l'intérieur de tubes de polychlorure de vinyle (PVC) [53, 54]. L'appareillage utilisé est décrit sur la Figure 18. Les électrodes utilisées pour obtenir la décharge luminescente sont isolées. Elles sont en cuivre sous forme de plaques parallèles, chacune de largeur inférieure à 3 mm et enroulées en hélice autour du verre cylindrique. Ces électrodes ont été enfermées dans une chemise en plastique étanche et seuls les fils de connexion en cuivre sont apparents. L'espace entre le plastique et le tube en verre est rempli par une huile de silicone qui est un isolant. Une des électrodes est mise à la masse et l'autre est connectée à un potentiel d'environ 5 kV à 20 kHz. Le tube de PVC a été inséré dans le tube en verre. Le gaz porteur est l'hélium saturé en Tetrafluoroéthylène (TFE) ou bien un mélange hélium/hexafluoropropylène (HFP) introduit à pression atmosphérique à l'intérieur du tube PVC où la décharge se forme. La concentration idéale de HFP est de 0,2% dans le plasma, soit 2×10^{-3} L·min⁻¹ pour 1 L·min⁻¹ d'hélium et de 0,4% pour le TFE, soit $2,5 \times 10^{-3}$ L·min⁻¹ pour 0,6 L·min⁻¹

d'hélium.

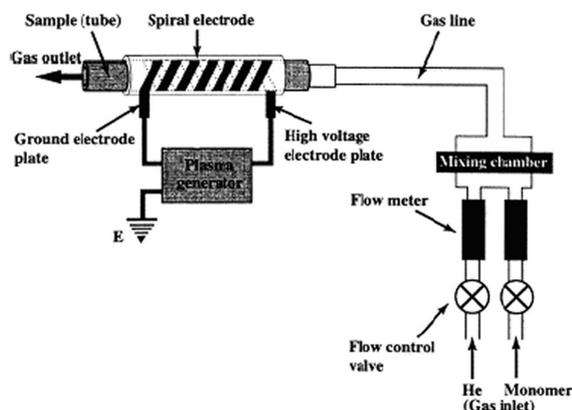


FIG. 18 Schéma du système utilisé pour réaliser des couches à l'intérieur de tubes [53]

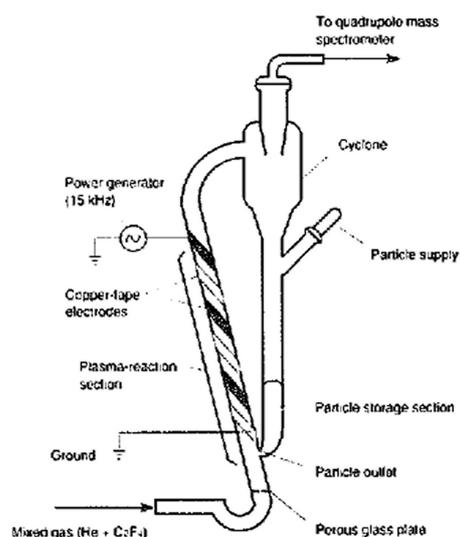


FIG. 19 Schéma du système de dépôt sur des poudres [55]

Y. Sawada et al [55] ont utilisé un système basse fréquence (15 kHz) et basse puissance (10 W) pour réaliser des dépôts de tétrafluoroéthylène sur des particules de silice (Figure 19). L'hélium de débit de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisé comme gaz plasmagène et la concentration de monomère (TFE) injecté dans le plasma est de $0,03 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ soit 1% du débit total de gaz. Grâce à cette couche de polymère, le module d'Young des poudres augmente de $2,21 \times 10^5 \text{ Pa}$ à $3,44 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Les résultats de ces études ont montré que les films de polymères réalisés par APPECVD ont des propriétés comparables à celles des couches obtenues par LPPECVD.

Les avantages associés aux procédés à pression atmosphérique par rapport à ceux à basse pression leur confèrent un futur prometteur.

1.3.1.2 Films à base de carbone

En 1988, Kanazawa et al [56] ont publié leurs résultats de dépôt de couches de carbone à partir d'une décharge corona fonctionnant à une fréquence de 13,56 MHz et une puissance de 200 W. Les couches ont été déposées sur des substrats de Pyrex ou de quartz. Des films noirs uniformes de graphite ont été obtenus avec un mélange d'hélium à $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, de méthane à $0,13 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, d'hydrogène à $0,07 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et de tétrafluorocarbure à $0,07$ ou $0,04 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La vitesse de croissance du film est de $6,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $22,3 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement pour $0,07 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0,04 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de tétrafluorocarbure.

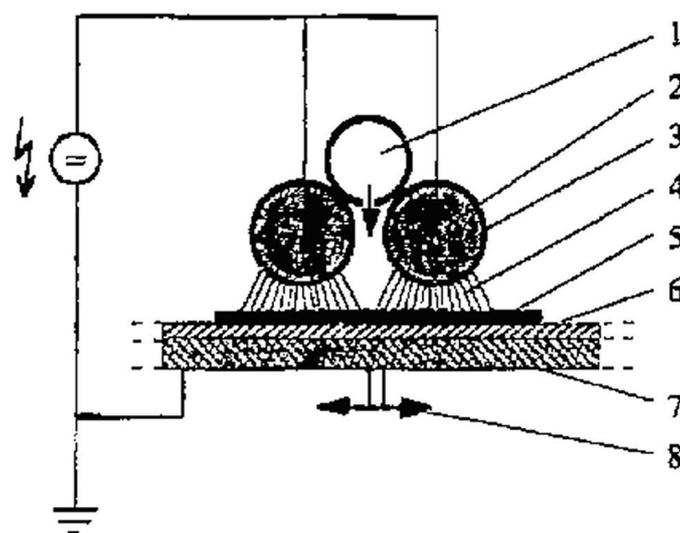


FIG. 20 Schéma d'un dispositif de dépôt corona : 1. injecteur de gaz, 2. électrodes à haut potentiel, 3. tube en alumine, 4. espace pour les microdécharges, 5. substrat, 6. PTFE, 7. électrode à la masse, 8. substrat en mouvement [57]

En 1997, Thyne et al [57] ont exploité cette même technique pour élaborer différents types de films comme le carbone amorphe hydrogéné, ou fluoré. Le système utilisé est présenté par la Figure 20. Il contient plusieurs électrodes métalliques couvertes d'alumine, avec une distance entre ces électrodes et la plaque d'aluminium couverte de PTFE de 2 mm. Le plasma se forme entre les électrodes et cette plaque. Le système fonctionne dans la gamme 10 - 20 kV et entre 20 - 50 kHz. Le substrat est mis en mouvement pour homogénéiser l'épaisseur et éviter la formation de poudre sous les tubes d'alumine. Les

couches de carbone ont été déposées en utilisant différents mélanges de CH_4 et C_2H_2 dans un plasma d'azote ou d'un mélange d'azote et d'argon. Les vitesses de dépôt atteintes sont de $2000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ mais les couches sont polymériques. Les seules couches adhérentes ont été obtenues à partir de méthane, avec une vitesse de dépôt faible (1 à $10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). Les proportions des gaz dans le système ne sont pas détaillées.

Plus récemment, une cavité (Figure 21) pour réaliser les dépôts avec une double source micro-onde, l'une continue et l'autre pulsée, a été exploitée par Peelamedu et al [44]. Ce système, étanche pour éviter toute trace d'oxygène dans le système, a été utilisé pour obtenir des couches dures de carbures. La puissance générée par les deux sources continue et pulsée est respectivement de 6 kW et 2 kW . Des couches dures de carbure sur l'acier 304L ont été obtenues en deux étapes. Dans un premier temps, une couche de silicium a été déposée en variant la température du substrat de 673 à 823 K , à partir de tétraméthylsilane (TMS) comme précurseur ($5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon comme gaz plasmagène). Dans un deuxième temps, un dépôt de carbone a permis la formation d'une couche de carbures (de silicium, fer et chrome) à des températures comprises entre 870 et 975 K . Dans le plasma d'argon, CH_4 ou C_2H_2 ($5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz plasmagène) ont été utilisés comme précurseurs. Leurs concentrations respectives sont identiques à celles du TMS, mais dans le cas de C_2H_2 , $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote ont été ajoutés dans le plasma (la raison n'est pas détaillée). La dureté du dépôt dont l'épaisseur est de $25 \mu\text{m}$, est de l'ordre de 400 H_v avec C_2H_2 et de présentent une dureté de l'ordre de 200 H_v avec CH_4 . La durée de dépôt n'est pas mentionnée.

1.3.1.3 Couches à base de silicium

Nitrure de silicium

Un système de décharge capacitive RF représenté sur la Figure 22, avec des électrodes perforées très proches l'une de l'autre, a été développé par Hick et al. [48] et utilisé pour déposer ensuite du nitrure de silicium. L'électrode supérieure est connectée à une source RF et l'électrode inférieure à la masse. Ce système génère un plasma (He ou Ar) faiblement ionisé. Le précurseur est introduit au niveau de l'électrode inférieure, ce qui assure que celui-ci va réagir uniquement avec les espèces neutres comme dans une post-décharge. En effet, les ions dans les plasmas à pression atmosphérique ont une durée de vie très courte par rapport à des plasmas basse pression, tandis que, dans la post décharge, la durée de vie des métastables est assez longue [48].

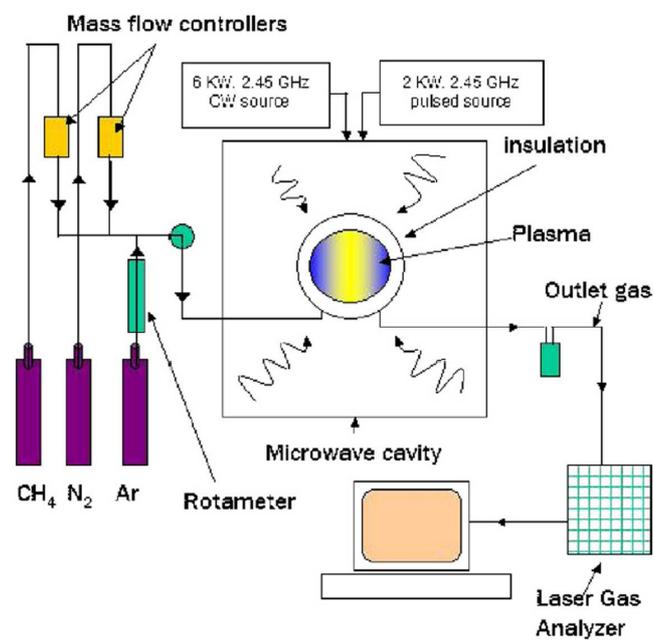


FIG. 21 Schéma de la cavité micro-onde utilisée par Peelamedu et al. [44]

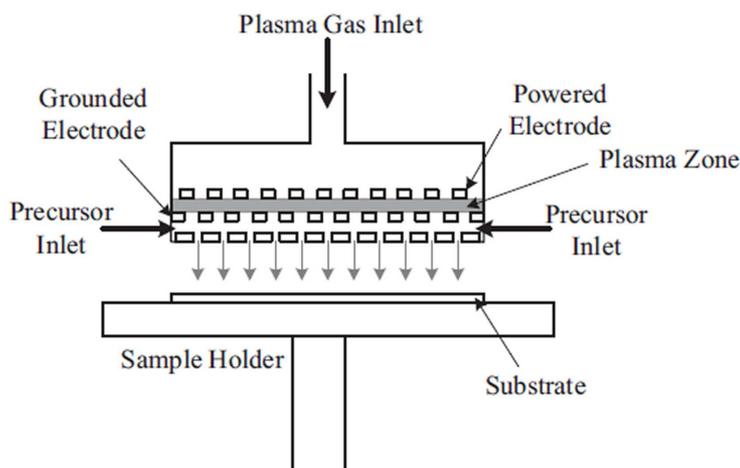


FIG. 22 Schéma d'un système de décharge capacitive avec des électrodes perforées pour APPECVD [48]

Pour déposer des couches de nitrure de silicium [58] sur un substrat de silicium, le précurseur utilisé est le silane (SiH_4) et le gaz plasmagène un mélange de He et N_2 , avec un débit total de $40,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Une vitesse de dépôt autour de $130 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ a été obtenue, ce qui constitue une vitesse trois fois plus élevée que dans le cas d'un procédé post-décharge à basse pression. La vitesse de dépôt augmente avec les pressions partielles de N_2 (étudiées jusqu'à 2400 Pa) et de précurseur. Elle croît rapidement en augmentant la quantité de précurseur jusqu'à une pression partielle de 9 Pa (estimation à 0,01% du débit total), mais au delà de cette valeur et jusqu'à 266 Pa (estimation à 0,25% du débit total), l'augmentation de la vitesse est modérée. Elle diminue par contre avec une augmentation de la distance entre le substrat et le plasma. La vitesse de dépôt est indépendante de la température du substrat dans la gamme 373 à 873 K. La qualité des films ainsi déposés est comparable à ceux déposés par LPPECVD, avec une vitesse de dépôt bien plus élevée et une meilleure conformité. La teneur en hydrogène est comprise entre 10 et 20%. Quelques traces de carbone ($< 0,2\%$) et d'oxygène ($\sim 5\%$) sont observées.

Des couches de SiN_x [59] ont également été déposées en utilisant des proportions de SiH_4 , N_2 , H_2 respectivement de 0,05%, 1% et 1% dans un plasma d'hélium utilisant un système RF à électrode tournante (Figure 14). Une puissance de 200 W, une distance inter-électrode de 0,8 mm, une électrode tournant à $5000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une température de substrat (silicium et verre) de 573 K ont été utilisés. Le débit de gaz dans le dispositif est de $1200 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La vitesse de dépôt obtenue est de $27 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les films sont sur-stoechiométriques en silicium avec un profil de composition inhomogène en profondeur. Ce résultat a été associé à un manque de décomposition de N_2 par rapport

à SiH_4 . Pour éviter ce problème, NH_3 a été utilisé car il a une énergie de dissociation similaire à SiH_4 . La concentration de NH_3 est alors fixée à 1% en gardant tous les autres gaz inchangés et en augmentant la puissance jusqu'à 400 W pour une vitesse de rotation de $5000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Les films obtenus sont de bonne qualité (pas de poudre et bonne conformité) et la vitesse de dépôt élevée ($100 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$). La formation de particules a été observée en cas de puissance élevée (supérieure à 600 W). Les auteurs considèrent que les couches obtenues dans les conditions optimisées sont adaptées pour des applications dans le domaine de l'électronique.

Carbure de silicium

Des films de SiC [60] ont été déposés sur silicium dans l'intervalle de température de substrat 470-1070 K, à partir du dispositif décrit par la Figure 14. Les concentrations de précurseurs utilisées sont respectivement de 0,05% et 0,5% pour SiH_4 et CH_4 et des concentrations d'hydrogène de 1 à 10%. La puissance est de 200 W pour une largeur de dépôt de 10 mm. La distance entre les électrodes est de 0,3 mm et la vitesse de l'électrode tournante est de $1000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit total de gaz n'est pas donné mais il peut être estimé à $240 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ en se basant sur le fait que le débit total de gaz est de $1200 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $5000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Une vitesse de dépôt de $7 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ a été obtenue à une température de substrat de 820 K et pour 10% de H_2 . Une augmentation de la concentration en hydrogène améliore la vitesse de dépôt.

Silicium amorphe ou épitaxié

La PECVD à pression atmosphérique a aussi été utilisée pour déposer des films de silicium amorphe.

Des films de silicium hydrogéné ont ainsi été réalisés avec une torche RF (Figure 22) [61] sur des substrats de verre à une température comprise entre 373 et 723 K. Le débit total du gaz est de $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Les conditions optimisées correspondent à une température de substrat de 723 K, une pression partielle de 840 Pa pour H_2 (teneur estimée à 0,8%), 40 Pa (teneur estimée à 0,03%) pour SiH_4 et 105 Pa (teneur estimée à 0,1%) pour He avec une puissance de 400 W (soit une densité de puissance de $32,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-3}$) et une distance électrode-substrat de 5 mm. La vitesse de dépôt augmente avec la pression partielle de silane et d'hydrogène et elle augmente aussi linéairement avec la température du substrat. Une augmentation de la distance torche-substrat résulte en une diminution exponentielle de la vitesse de dépôt. Celle-ci ($12 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) est plus

élevée que celle à basse pression, avec une incorporation d'hydrogène moindre.

Pour étudier la possibilité d'utilisation du procédé APPECVD pour les applications de cellules solaires, des couches de Si amorphe [24] (Figure 14) ont été déposées à partir du gaz SiH_4 avec une concentration volumique de 0,1% ou 0,5% dans un débit total de $1200 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La quantité d'hydrogène ajoutée est identique à celle de SiH_4 dans la décharge. La vitesse de rotation de l'électrode est de $1700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température du substrat est de 493 K. La puissance a été ajustée pour chaque quantité de précurseur de façon à minimiser les réactions en phase gazeuse et la formation de poudre. La puissance optimale est directement proportionnelle à la quantité de précurseur. Le dépôt multi-couches pour une cellule solaire est réalisé sur un substrat de verre. Il est constitué d'une couche texturée de SnO_2 , d'une couche Si dopée (type p), d'une couche intermédiaire de Si, d'une couche de Si dopée (type n) et finalement d'une électrode métallique. Seule la couche intermédiaire d'une épaisseur comprise entre 230 et 350 nm a été déposée par APPECVD. Les autres couches sont déposées par LPPECVD. La vitesse de dépôt augmente linéairement avec la concentration de précurseur sur l'intervalle 0,1% - 0,5% dans les conditions optimisées de puissance. Elle est de $336 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une concentration de 0,5%. Les propriétés électriques sont indépendantes de la vitesse de croissance. Les films sont de qualité suffisante pour être incorporés dans des panneaux solaires avec un rendement de 8% pour des films déposés à une vitesse $128 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

A l'aide du même dispositif, du silicium épitaxié [62] pour des applications dans les circuits intégrés a été déposé à des températures de 803, 883 et 963 K sur des wafers de silicium. En terme de composition volumique, le plasma comprend 0,1% de SiH_4 , 1% de H_2 dans de l'hélium (le débit n'est pas précisé). La vitesse de rotation de l'électrode est de $2000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. La distance inter électrodes est de 0,7 mm et la puissance varie entre 300 et 2000 W. Des films épitaxiés ont été déposés à une puissance de 2000 W et une température de substrat de 880 K. Il a été observé que si la température de substrat diminue (de 880 à 800 K) la puissance nécessaire augmente (de 1500 à 2000 W). Mais il a été observé aussi qu'une augmentation de puissance entraîne une décomposition excessive du précurseur et la formation de poudre qui joue un rôle négatif sur la cristallinité du film. La structure et les propriétés des films obtenus sont comparables à celles des couches déposées par CVD. La vitesse de dépôt est d'un ordre de grandeur plus élevée à 880 K et à 960 K ($\sim 1,2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) que celle ($0,2\text{-}0,3 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) obtenue par CVD thermique à 1373 K.

1.3.1.4 Bilan

Nous avons vu que plusieurs types de couches non-oxydes sont déposés par APPECVD sous une atmosphère contrôlée pour éviter la présence d'oxygène. Pour obtenir des couches polymériques, une quantité de précurseur organique élevée (0,5 à 5% du débit total) dans le plasma est nécessaire. Les techniques le plus souvent utilisées fonctionnent à basse fréquence et faible puissance. Pour obtenir des films inorganiques, la quantité de précurseur utilisée est plus faible (10^{-1} à $10^{-4}\%$) et la puissance dissipée dans le plasma plus élevée. Les couches obtenues à pression atmosphérique sont comparables à celles déposées à basse pression en terme de propriétés. Les vitesses de dépôt obtenues sont du même ordre de grandeur mais restent plus élevées à pression atmosphérique. La dépense en gaz est plus élevée à pression atmosphérique étant donné le fort débit de gaz plasmagène. Il existe également un problème de formation de poudre due à des réactions en phase homogène au sein du plasma en liaison avec son fort caractère énergétique. Enfin, il faut noter que la température de substrat joue un rôle important, tout comme en LPPECVD.

1.3.2 Films d'oxydes métalliques

Différents types de films d'oxydes ont été récemment déposés par PECVD à pression atmosphérique.

Ainsi, Y. Suzaki et al [63] ont réussi à déposer des films de ZnO à l'aide d'une torche RF à décharge capacitive similaire à celle de la Figure 22 dans des conditions ambiantes. Le substrat de verre est placé sur l'anode qui exécute un mouvement horizontal. La température du substrat pendant le dépôt est de 413 K. Une fente dans la cathode permet de faire entrer le gaz plasmagène (He) dans l'espace interélectrodes. Le précurseur bis(dipivaloylméthanato)zinc (DPM2Zn) maintenu à 383 K a été injecté directement dans le plasma. Dans les conditions optimisées, le débit total de gaz est de $2,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ avec comme gaz porteur l'hélium à $0,3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et l'oxygène à $0,02 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. La tension de travail est de 0,8 kV et la distance entre les électrodes de 0,5 mm. Un temps de dépôt de 60 min permet de déposer des films minces transparents (90% de transparence dans la gamme de longueur d'onde 400 à 600 nm) de 200 nm. Le pourcentage d'oxygène injecté dans le plasma a un rôle important sur les propriétés structurales et électriques du dépôt. Les auteurs n'ont pas discuté du rôle ou de la quantité d'oxygène susceptible d'entrer dans le plasma à partir de l'air ambiant.

Il est intéressant de noter qu'une torche RF où le mode d'injection du précurseur dépend de sa nature (liquide ou solide), a permis de déposer des films très différents

comme CeO_2 , SnO_2 et In_2O_3 .

Ainsi des films de CeO_2 (Figure 23) [64] ont été déposés à partir d'une solution d'eau et d'acétate de cérium transportée par le mélange air/hélium. La température de l'hélium dans le jet est de 800 K, la température rotationnelle de N_2 dans l'air est de 1600 K en présence du substrat. La température du substrat n'a jamais dépassé 525 K même pour une puissance RF de "valeur maximum" pour le système. Les conditions optimisées pour le dépôt des films d'oxyde de cérium à $8 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ sont : un débit total de $2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ dont $1,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'air (gaz porteur du précurseur) et $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium. Les films contiennent des impuretés de carbone et sont sur-stoechiométriques en oxygène.

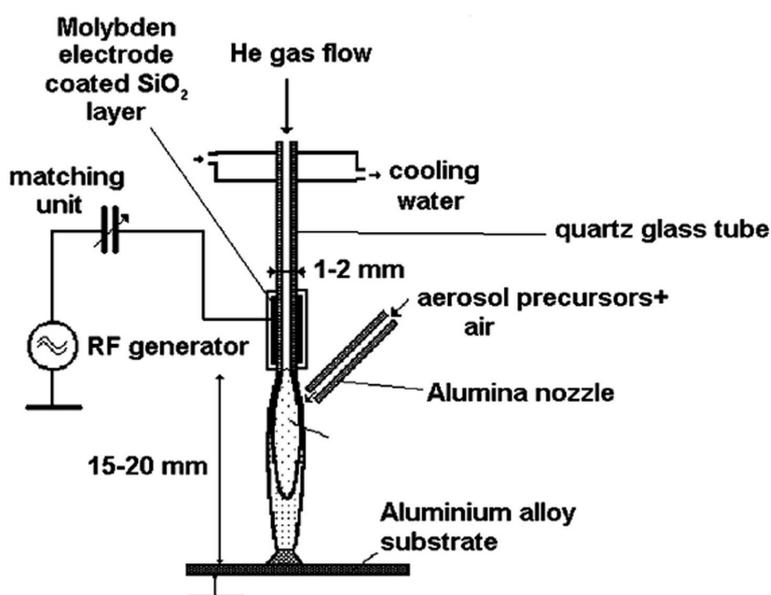


FIG. 23 Schéma du système utilisé pour réaliser des films de CeO_x [64]

La même torche a permis de déposer des films d'oxydes d'indium et d'étain [65] sur des substrats de polymères d'ADC (allyl-diglycol-carbonate) à partir des précurseurs solides In-acétylacétonate $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ et Sn-acétylacétonate $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ et d'un liquide In3-tetraméthylheptanedionate. Le plasma est contenu dans un tube de quartz de diamètre interne de 1,5 mm entouré par une électrode en acier. L'hélium a été utilisé comme gaz plasmagène. Deux configurations (Figure 24) ont été utilisées : une configuration basse puissance (100 W) où le plasma ne semble pas interagir (Figure 24a) avec le substrat et une configuration haute puissance (180 - 240 W) où le substrat interagit directement avec la partie lumineuse du plasma (Figure 24b). Comme cette dernière configuration chauffait trop le substrat, le mode pulsé a permis d'abaisser sa

température à 300 K. Les films déposés dans les deux modes sont transparents mais ceux déposés dans le deuxième mode sont néanmoins de meilleure qualité.

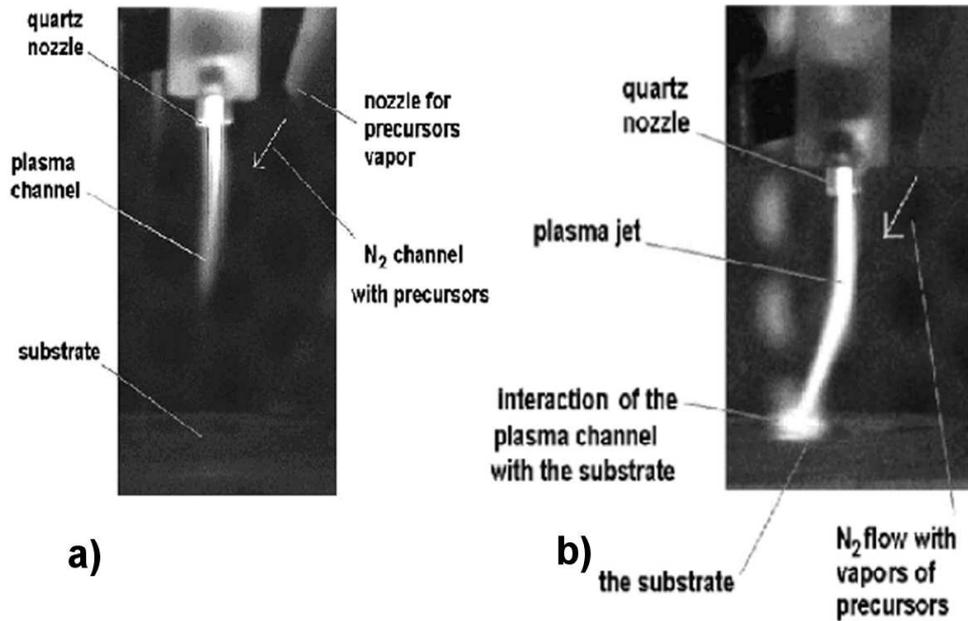


FIG. 24 Configurations de dépôt de In_2O_3 et SnO_2 a) Plasma ne touche visiblement pas le substrat b) Plasma en contact avec le substrat [65]

La configuration expérimentale utilisée pour les poudres solides d'In-acétylacétate, $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ et de Sn-acétylacétate $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ est décrite sur la Figure 25a. Les précurseurs ont été chauffés dans un conteneur à 423 K et 443 K, respectivement. L'azote a été utilisé comme gaz porteur avec un débit de $0,5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ($1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ correspond à peu près à $0,55 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 393 K) et il permet d'entraîner les vapeurs de précurseur (In and Sn) dans le jet plasma. Seul l'hélium avec un débit de $1,67 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ est acheminé dans la buse en quartz.

La deuxième configuration expérimentale est présentée dans la Figure 25b. Des vapeurs de solution liquide de In3-tétraméthylheptanedionate dans du n-octane ($1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ de In-tétraméthylheptanedionate dans chaque 30 cm^3 de n-octane) ont été utilisées pour déposer des films de In_xO_y . Les vapeurs ont été formées dans un flash évaporateur à une température de 523 K à partir d'un jet de liquide. Elles sont injectées via un flux d'azote de $1,2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. De l'oxygène est amené dans le jet plasma par une autre buse avec un flux de $0,3 - 1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. La distance a varié de 22 à 26 mm.

Une torche à plasma froid (RF) a été utilisée pour déposer des couches de TiO_2 [68]. Le tétraéthoxytitanate TEOT ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$) et le titane tétra-isopropoxide TTIP

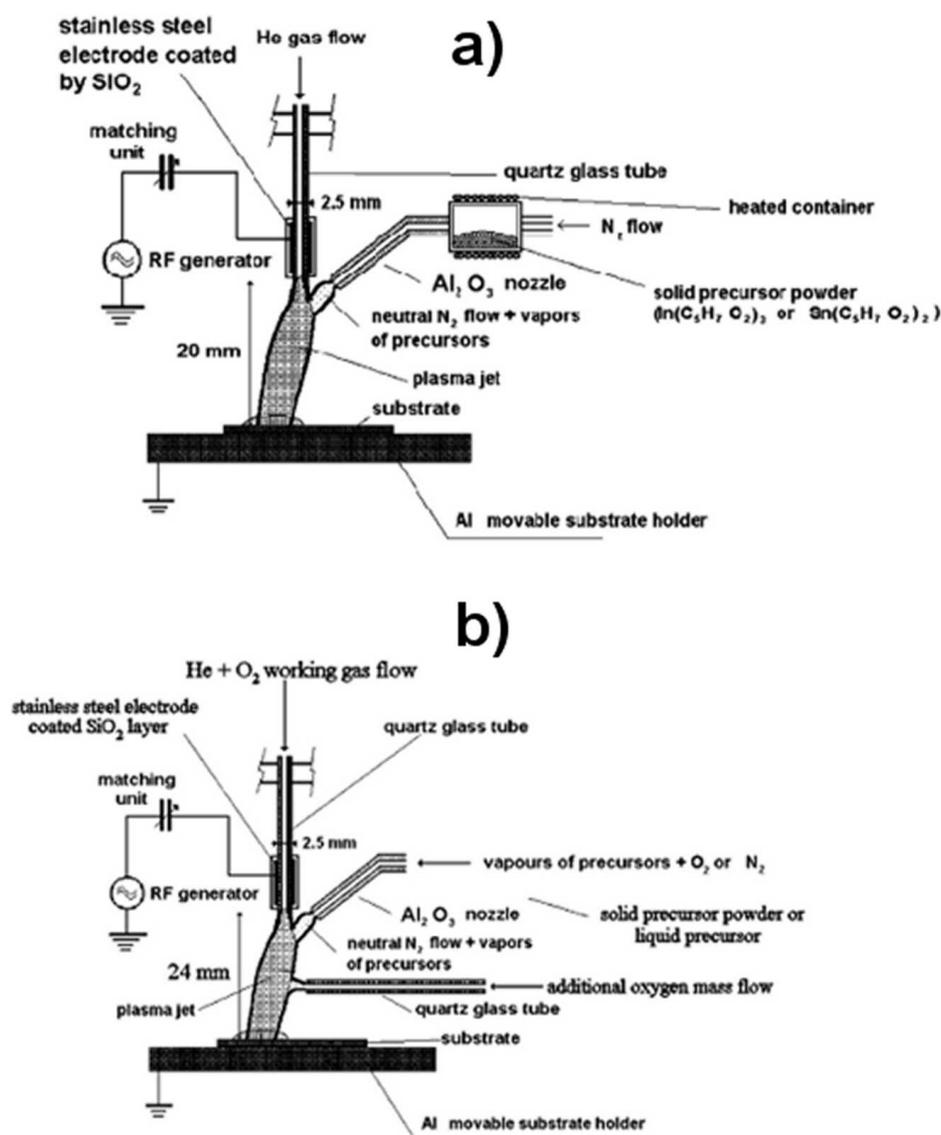


FIG. 25 Schéma du système utilisé pour a) les précurseurs solides [66] b) les précurseurs liquides [67]

(Ti(OiPr)₄) ont été employés comme précurseurs. Un mélange de 5×10^{-5} L·min⁻¹ de précurseur avec 0,02 L·min⁻¹ d'hélium et 0,025 L·min⁻¹ d'hydrogène a été introduit au niveau de la buse de la torche pour recouvrir un substrat de silicium à 773 K. Le gaz plasmagène est l'hélium avec un débit de 0,3 L·min⁻¹. La puissance RF est de 105 W. Dans les conditions optimisées, la vitesse de dépôt est très élevée de l'ordre de 1 $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ pour les deux précurseurs. Elle augmente avec la température du substrat. Les films sont amorphes mais un ordre à courte distance a été mis en évidence.

Enfin, un autre oxyde a été récemment déposé par DBD, sous une puissance de 200 W et un courant alternatif de 30 KHz [69] : il s'agit de films d'oxyde d'aluminium, à partir de tétraéthylaluminium, sur des substrats de verre et d'acier inoxydable. Le gaz plasmagène

est de l'azote dont le débit est de $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et le précurseur est à priori apporté par $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium, mais le reste des conditions n'est pas précisé. La température du substrat est de 473 K . Des couches transparentes d'oxyde d'aluminium ont été déposées avec une vitesse de $45 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.3.2.1 Bilan

Les couches oxydes obtenues par APPECVD ont des propriétés à nouveau tout à fait comparables à celles des couches obtenues à basse pression, en terme de qualité et de vitesse de dépôt. La plupart de ces couches sont déposées par des dispositifs RF. L'avantage du dépôt de couches d'oxydes à pression atmosphérique est qu'il n'est pas nécessaire de contrôler l'atmosphère pour éviter l'oxygène mais, assez souvent, il reste contrôlé pour maîtriser le procédé. La quantité de précurseur utilisé dans le plasma reste du même ordre de grandeur que dans le cas des couches inorganiques non-oxydes.

1.3.3 Oxyde de silicium

Le but final de ce travail de thèse étant la réalisation de dépôt de SiO_x , il semble donc intéressant de faire quelques rappels sur l'oxyde de silicium avant de discuter des procédés utilisés actuellement pour le déposer en couche minces à pression atmosphérique.

1.3.3.1 Cristallographie de la silice

En terme d'organisation des atomes, la silice existe sous forme amorphe ou bien sous plusieurs formes cristallines stables à pression atmosphérique et fonction de la température : quartz α , quartz β , tridymite, coesite et stishovite.

Toutes les structures hormis la stishovite (contenant des octaèdres de SiO_6 , structure rutile), sont basées sur des tétraèdres de SiO_4 reliés par les sommets. Dans un tétraèdre, chaque atome de silicium est relié à quatre atomes d'oxygène avec une liaison Si-O. La distance typique de la liaison Si-O est comprise entre $0,152 \text{ nm}$ et $0,169 \text{ nm}$ et l'angle de la liaison O-Si-O vaut autour de 109° . Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium, avec un angle de liaison Si-O-Si compris entre 120° et 180° selon la structure. Dans le cas du matériau amorphe, l'angle de liaison Si-O-Si varie dans toute la gamme ($120^\circ - 180^\circ$) avec une moyenne autour de 150° . Les liaisons sont covalentes et polarisées avec une charge électrique sur chaque atome d'oxygène de l'ordre d'un électron. Les études de diffraction ont montré la présence d'ordre à courte distance du même type que l'ordre présent à plus grande échelle dans les structures cristallines. Les longueurs des liaisons entre les atomes mesurées dans la structure amorphe sont similaires à celles des structures cristallisées : les liaisons Si-O, O-O et Si-Si ont une longueur respective de

0,16 nm, 0,26 nm et 0,13 nm.

Ainsi, les films de silice sont très couramment caractérisés par la technique FTIR. Les différents modes de type 'rocking', 'bending', et 'stretching' vibrent pour les longueurs d'onde indiquées dans le Tableau 1. Les variations qui peuvent être mises en évidence pour ces différentes bandes peuvent être utilisées pour caractériser les films, en terme de concentration relative d'un type de liaison dans le film.

Type de liaisons	Nombre d'onde(cm^{-1})	Mode
Si-O-Si	430-470	rocking
Si-O-Si	800	bending
Si-OH	945	
Si-O-Si	1060-1080	stretching
Si-O-Si	1200	stretching
Si-OH	1200	
OH	3000-3600	

TAB. 1 Bandes d'absorption caractéristiques (en nombres d'onde) des liaisons présentes dans les couches de SiO_x

1.3.3.2 Quelques propriétés de la silice

Le tableau 2 montre quelques propriétés de la silice massive sous forme de quartz et sous forme vitreuse : la forme vitreuse a des propriétés assez proches de celles de la phase cristalline.

Propriétés	Quartz	Vitreuse
Température de fusion (K)	1970	
Densité	2,2	1,18
Indice de réfraction	1,46	1,46
Coefficient de dilatation ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	0,54	0,75
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1,46	1,8
Constante diélectrique	3,8	3,8
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{14}	$5 \cdot 10^9$

TAB. 2 Quelques propriétés des silices massives [70,71]

1.3.3.3 La silice en couche mince

Les couches de SiO_2 , SiO_x et leurs dérivés ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, SiO_xF_y , etc.) sont utilisées à très grande échelle dans l'industrie pour leurs propriétés intéressantes en relation

avec leur structure. Leurs propriétés telles qu'une excellente dureté et rigidité, leurs faibles conductivités électrique et thermique, leur transparence dans le spectre visible avec un indice de réfraction autour de 1,43 à 632 nm, leur constante diélectrique élevée, leur résistance à la diffusion des espèces et la formation d'une interface propre avec les semiconducteurs, les rendent ainsi indispensables pour le développement industriel. En variant légèrement la nature des liaisons, leurs propriétés peuvent varier : par exemple, en ajoutant des atomes de carbone et en diminuant la polarité des liaisons, la valeur de la constante diélectrique chute de 4 à 2,3 ce qui rend le film utilisable comme matériau isolant à faible constante diélectrique.

Actuellement, les films de SiO_x sont couramment utilisés pour des applications liées à l'électronique, l'optoélectronique, la résistance à la corrosion et en tant que barrière de diffusion. Pour mettre en oeuvre ces matériaux sous forme de couches minces, différentes techniques sont utilisées telles que l'oxydation thermique, l'oxydation par plasma, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par laser. Mais, étant donné son importance dans l'industrie, seules les techniques permettant des vitesses importantes et des coûts réduits sont intéressantes.

Ainsi l'utilisation de la PECVD à basse pression (LPPECVD) est largement répandue et qui a fait l'objet de nombreuses études largement publiées [72, 73]. Les films de SiO_x optimisés sont réalisés généralement à partir des précurseurs SiH_4 (silane), tétraéthoxysilane (TEOS) et hexamethyldisiloxane (HMDSO) avec des vitesses de dépôt qui peuvent varier de la dizaine de nanomètres par minute au micromètre par minute [73] selon les conditions et les sources utilisées. Les couches optimisées présentent généralement les caractéristiques mentionnées dans le Tableau 3.

Propriétés	Valeurs	Références
Densité	2200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	[74]
Indice de Réfraction	1,4- 1,5	[75]
Constante diélectrique	4	[76]
Vitesse d'attaque (BOE)	0,2-30 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$	[77]

TAB. 3 Quelques propriétés des couches optimisées de SiO_x obtenues par PECVD basse pression

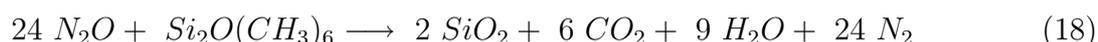
Suite à ces rappels, nous allons maintenant faire un point bibliographique sur les études visant à obtenir des films de SiO_x par APPECVD. Par souci de simplification, ces études sont classées en fonction de la fréquence d'excitation plasma des dispositifs utilisés.

1.3.3.4 Procédés utilisant une décharge basse fréquence

La technique DBD est la plus étudiée pour le dépôt d'oxyde de silicium. Les précurseurs les plus souvent étudiés pour déposer ces films sont le tétraéthoxysilane (TEOS), l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) et l'hexamethyldisilazane (HMDSN), mais SiH_4 a également été utilisé [42].

Par exemple, des systèmes DBD classiques (électrodes parallèles) avec un mélange de N_2 , SiH_4 et N_2O sont utilisés pour déposer SiO_2 [78]. La puissance appliquée est de 10 W cm^{-3} , le débit de gaz plasmagène, l'azote, est de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, le ratio $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$ est de 16 et les pressions partielles des gaz réactifs sont inférieures à 100 Pa ($3 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces valeurs sont comparables à celle utilisées dans les procédés basse pression. La durée de traitement est comprise entre 0,2 et 60 s. Les couches déposées sont hydrogénées mais proches de la stoechiométrie.

Récemment, le même groupe [79] a déposé des films de SiO_2 à partir de HMDSO dans un système travaillant entre 0 et 20 kV et de 20 à 200 Hz. Les conditions typiques utilisées sont de $20 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de HMDSO et $4,8 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2O dans $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 pour obtenir un ratio $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{HMDSO}]$ de 24, qui correspond à la stoechiométrie pour obtenir SiO_2 par la réaction suivante (équation 18) :



La puissance dissipée dans la décharge est de $0,5 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un potentiel de 14 kV et une fréquence de 2 kHz. Le temps de dépôt est de 20 minutes. Le film déposé est uniforme en épaisseur et avec un taux de densification entre 96 et 97% (estimé par ellipsométrie). Cette densité élevée implique un taux faible de poudres incorporées dans le dépôt. Il apparaît par ailleurs que les films déposés à partir de HMDSO contiennent moins de poudre que ceux déposés à partir de SiH_4 . Si le temps de séjour du SiH_4 dans le plasma est de plus de 1 ms, il se transforme en poudre. La durée de vie des radicaux HMDSO est plus élevée, puisqu'une couche de silice a été obtenue en dehors de la décharge, avec une formation de poudre limitée. Enfin, des films inorganiques sans carbone peuvent être déposés même dans le cas où le taux d'oxygène est inférieur au taux nécessaire pour avoir la stoechiométrie.

T. Opalinska et al [80] ont utilisé le TEOS comme précurseur pour déposer des couches minces de forme SiO_xC_y sur des substrats de polymères. Le plasma utilisé est un mélange composé de 0,03% TEOS, 85% He et 15% O_2 avec un débit total de $1,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

La vitesse de dépôt croît extrêmement rapidement avec l'augmentation de puissance dans la décharge : elle vaut $5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une puissance appliquée de 6,2 mJ et $37 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une puissance de 9,1 mJ. Les couches ainsi déposées contiennent du carbone comme impureté.

A une concentration de l'ordre de 0,025% de HMDSO dans un plasma d'un dispositif DBD, la vitesse est de l'ordre de $12 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les films inorganiques [81] obtenus à partir d'un mélange d'hélium $0,03 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et HMDSO $7,5 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La puissance varie de 1 à 4 W à 100 KHz. Le taux de dépôt obtenu est comparable aux valeurs obtenues à basse pression, bien que la quantité de précurseur soit faible du fait que le plasma fonctionne à la pression atmosphérique.

Le dépôt de SiO_x à partir de HMDSN s'avère sous-stoechiométrique en oxygène [82] et contient une grande quantité d'azote. Ce précurseur paraît plus adapté pour déposer des films de nitrure de silicium [42]. Les résultats de Z. Rymuza et al [83] montrent qu'ils ont déposé malgré tout de l'oxyde ou de l'oxynitrure de silicium en utilisant HMDSN à une température de substrat comprise entre 573K et 673K. Les couches ont de bonnes propriétés mécaniques, une dureté jusqu'à 10 GPa et un module d'Young de 150 GPa. Plusieurs mélanges gazeux et plusieurs conditions de dépôt ont été étudiées, mais, dans tous les cas, la concentration de précurseur dans le plasma varie de 0,4% à 0,6 %.

Debourg et al [84] ont déposé les couches minces d'oxyde de silicium à partir de HMDSN injecté en post-décharge avec le dispositif AcXys (Figure 7). La vitesse de dépôt obtenue est de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ sur un substrat de silicium de diamètre 30 mm. Le but était d'obtenir des dépôts localisés pour des applications industrielles. Les films obtenus contiennent des liaisons SiOH, SiCH₃, C, SiH, CH_x (x = 2, 3), OH et NH, en plus des liaisons SiO₂. Il semble intéressant de savoir que le plasma est un plasma d'azote et que le réacteur ne contenait essentiellement que de l'azote. L'explication de cette formation d'oxyde est la présence d'une très faible quantité d'oxygène dans l'environnement. Enfin, une quantité de moins de 1% de précurseur a été utilisée dans le gaz plasmagène. Les paramètres de procédé ne sont pas connus car ils sont protégés par le secret industriel.

X. Zhu et al [85], à l'aide d'un système similaire, ont obtenu des couches de qualité comparable à celles obtenues à basse pression, avec peu de carbone et sur des surfaces relativement grandes (jusqu'à $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ pour un substrat en mouvement). Le précurseur HMDSO est transporté par de l'azote avec un rapport $1,5 \times 10^{-4} : 1$ et ces gaz sont mélangés avec N₂ ou N₂ + O₂. La concentration de HMDSO est de $6,6 \times 10^{-5} \%$ du mélange total dont le débit est de $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Différentes configurations ont été testées

mais, dans tous les cas, des couches stoechiométriques ont été obtenues avec très peu de poudres sur la surface. La vitesse de dépôt augmente en fonction du débit d'oxygène dans le plasma (de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ sans oxygène à $70 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour $0,15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) mais la surface devient plus en plus rugueuse avec incorporation de poudres dans les couches par réaction homogène dans le plasma.

A. Kuwabara et al [86] ont déposé des couches de SiO_x à partir de HMDSO en utilisant une torche à décharge plasma capacitive. Cette torche est assez similaire à des torches RF APPJ et CPT (Figure 10,11) mais elle fonctionne à basse fréquence. Elle comporte deux électrodes : l'électrode interne d'acier inoxydable couverte de silicone et l'électrode externe également en acier inoxydable. L'électrode interne est connectée à l'alimentation électrique (sinusoïdale à 60 kHz) et l'électrode externe reliée à la masse. De l'hélium avec un débit de $17 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est utilisé comme gaz plasmagène. De l'argon avec un débit de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ passe dans un bulleur contenant l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) et est introduit dans le jet plasma. Dans les conditions indiquées, et considérant une pression de 1 bar dans le bulleur à 293 K, le pourcentage de précurseur entraîné peut être estimé à 0.05%. Ces résultats montrent la capacité de cette torche à déposer des films de SiO_x , mais leur composition est sensible aux paramètres du procédé.

Thyne et al [57] ont obtenu des dépôts de SiO_x à partir du système corona décrit en Figure 20. Les précurseurs TMS et TEOS ont été utilisés. La concentration idéale de précurseur pour obtenir des couches à haute résistance à l'usure est autour de 0,1% du volume total de gaz. En augmentant la quantité de précurseur et la puissance, la vitesse de dépôt peut atteindre $500 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ mais les films deviennent mous et polymériques. La vitesse maximum pour l'obtention d'une couche inorganique se situe autour de $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Le pourcentage d'hydrogène incorporé dans les films est estimé entre 20 et 30% et ces valeurs sont invariantes en fonction du gaz plasmagène $\text{Ar}+\text{O}_2$, N_2+O_2 ou O_2 . Les couches sont sur-stoechiométrique ($x= 2.2 - 2.5$), cette sur-stoechiometrie serait attribuée à la présence d'une grande quantité d'oxygène par rapport au précurseur dans le plasma (rapport précurseur : oxygène de 1 : 1000). Les couches déposés à partir de TEOS et TMS présentent les mêmes caractéristiques sauf que celles obtenues avec le TMS présentent une énergie de surface plus basse que celles obtenues avec le TEOS mais cette observation n'a pas été expliquée.

1.3.3.5 Procédés utilisant une décharge radio-fréquence

Une des premières études sur le dépôt de SiO_x par plasma RF a été réalisée par Ha et al. [87] [88] qui ont utilisé une torche à plasma froid (principe décrit Figure 11). Le plasma est généré par $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'un mélange argon et d'une très petite quantité de tétraméthoxyxilane (TMOS)(débit de l'ordre de $10^{-3} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) transportée par de l'Ar et de l' H_2 . La puissance appliquée est de 80 à 100 W, la fréquence de 13,56 MHz. Des films d'oxyde de silicium ont été déposés à une vitesse de l'ordre de $1000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. La présence de H_2 a permis d'améliorer la qualité des films en favorisant l'élimination du carbone.

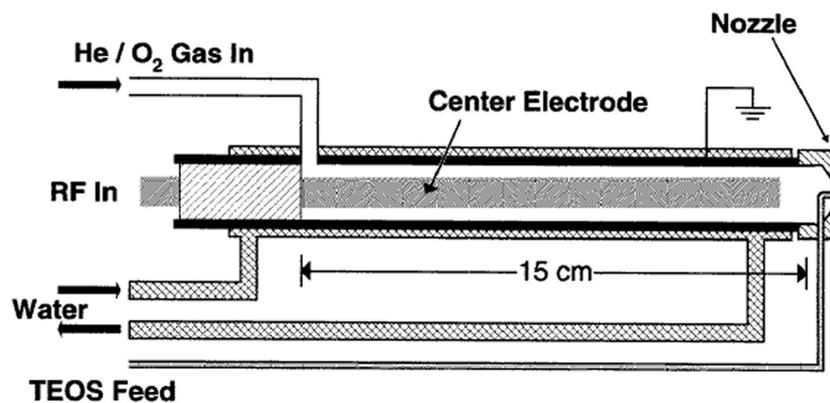


FIG. 26 Représentation schématique du dispositif APPJ [89, 90]

Le système de la Figure 26 a été développé et exploité par Babayan et al. [89, 90] pour déposer SiO_x . La torche est une configuration APPJ (Figure 10) modifiée avec un tube d'acheminement du précurseur. Pour déposer SiO_x , le débit total de gaz est de $49 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une pression partielle d'hélium de 10^5 Pa (débit estimé à $\sim 49 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), celle d'oxygène de $1,5 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($0,013 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) et celle du tétraéthoxyxilane (TEOS) de $0,1 \text{ Pa}$ ($\sim 5 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). La vitesse de dépôt augmente avec l'augmentation de la pression partielle de TEOS et de O_2 mais diminue avec la température de substrat par effet d'Arrhénius inverse. La qualité des films est comparable à celle des couches d'oxyde thermique. Les couches obtenues à une température de 675 K montrent l'absence de liaisons OH contrairement à celles déposées à 450 K.

Des films d'oxyde de silicium [17] ont également été déposés sur des substrats polymériques en post-décharge dans une torche rectangulaire (Figure 22), avec une température de substrat inférieure à 373 K. Le débit total de gaz est de $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, il s'agit d'hélium contenant 2% d'oxygène. La puissance utilisée est de 100 W à 27,5 MHz. Différents précurseurs ont été étudiés, comme l'hexaméthylidisilazane (HMDSN),

l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), le tétraméthylsiloxane (TMDSO), le tétraméthylcyclotetrasiloxane (TMCTS) et le tétraéthoxysilane (TEOS). Cette étude a montré que la vitesse de dépôt dépend de la nature du précurseur et de sa quantité (Figure 27). En augmentant le débit, la vitesse de dépôt augmente, mais au delà d'une valeur limite, elle diminue. Cette chute est due au fait que la grande quantité de précurseur dans le plasma favorise les réactions homogènes en phase gazeuse qui conduisent à la formation de poudre au lieu de la croissance d'un film.

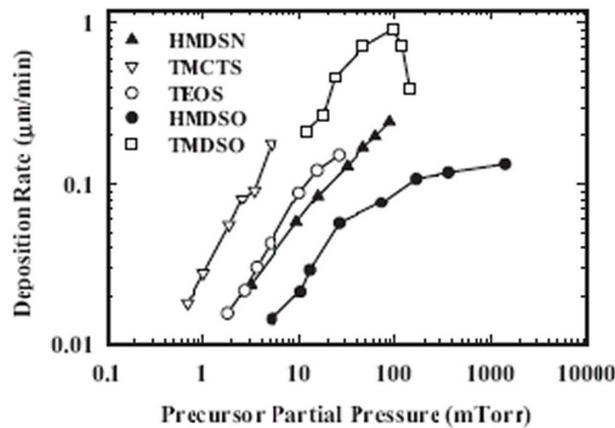


FIG. 27 Vitesse de dépôt en fonction des pressions partielles des précurseurs [17]

1.3.3.6 Procédés utilisant une décharge micro-onde

Une cavité micro-onde résonante [91] a été utilisée pour déposer des films de SiO_x sur des fibres de carbone, en continu. Une puissance de 2 kW est dissipée dans 1 à 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote. Le précurseur est HMDSN transporté par de l'azote. Pour un débit de 156 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ de HMDSO avec 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'azote sans oxygène ou avec un débit additionnel d'oxygène de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le même type de dépôt est obtenu ce qui indique qu'une pression partielle très faible d'oxygène suffit à obtenir des couches de SiO_2 à 1100 K. Ces films ont permis d'améliorer l'adhésion de fibres de carbone dans des matrices d'aluminium.

CYRANNUS I (Figure 17) est utilisée par Pfuch et Cihar [92] pour obtenir des couches d'oxyde de silicium. La puissance micro-onde est de 6 kW. Dans le cas où le précurseur est injecté avec le gaz plasmagène, il n'y a pas de croissance de couche parce que le précurseur est consommé en phase homogène par la formation de poudre. Pour obtenir un dépôt avec un minimum de poudre, les conditions optimales correspondent

à un débit de gaz plasmagène Ar + O₂ de 6 L·min⁻¹ et un mélange Ar + HMDSO de 1,707 L·min⁻¹ (seulement 0,07 L·min⁻¹ passe par le bulleur contenant le précurseur) introduit en post décharge. Quelques centimètres carrés ont été recouverts à une vitesse de 150 nm·min⁻¹. Un co-produit d'oxyde d'azote, susceptible de se transformer en acide en présence d'humidité et de dégrader la chambre en acier est formé. Ce procédé n'est pas exploitable pour déposer des couches sur des polymères qui se dégradent sous l'effet de la température du plasma (quelques centaines de degrés Celcius).

Un système similaire a été utilisé par Hopfe et al. [93] pour obtenir des dépôts sur de grandes surfaces en utilisant le TEOS comme précurseur. Leurs résultats montrent que les dépôts obtenus sur acier inoxydable sont rugueux et la vitesse de dépôt obtenue sur l'acier est bien plus élevée que sur le verre.

Récemment des travaux ont été effectués au LSGS de Nancy par l'équipe de T. Belmonte pour déposer des couches de SiO_x utilisant HMDSO comme précurseur par un système microonde, mais ces travaux ne sont pas publiés pour l'instant.

Enfin il faut noter que nous n'avons pas trouvé de travaux concernant l'utilisation de la TIA pour la réalisation de dépôts de SiO_x ou d'autre nature, or c'est cette configuration que nous avons choisie de développer.

1.3.4 Bilan et principales difficultés liées au procédé

A partir de ces études bibliographiques nous avons identifié, les paramètres-clés qui jouent un rôle important dans les procédés APPECVD. La nature du précurseur, sa quantité, la température du substrat, la puissance absorbée dans le système et le mode d'injection du précurseur sont apparemment des paramètres importants. Hormis la quantité de précurseur par rapport au débit total de gaz, les autres paramètres ne sont pas facilement comparables étant donné qu'ils dépendent en particulier du volume du plasma mais aussi du dispositif de dépôt.

De ce fait, un bilan de la quantité de précurseur par rapport au gaz plasmagène (pourcentage) dans les différents systèmes de dépôt à pression atmosphérique est donné dans le Tableau 4. Globalement le pourcentage de précurseur varie de 0,5 à 5% du débit total pour les couches organiques et de 10⁻¹ à 10⁻⁴% pour les films inorganiques.

A partir de la bibliographie effectuée sur les procédés APPECVD, des points importants peuvent être dégagés :

Source plasma	Gaz plasmagène	Précurseur	Référence
DBD	N ₂ , SiH ₄ , N ₂ O	0,006% SiH ₄ , 0,094%N ₂ O	[78]
	N ₂ , HMDSO, N ₂ O	0,004% HMDSO, 0,096%N ₂ O	[9]
	He, TEOS, O ₂ ,	0,032% TEOS	[80]
	He+HMDSO	0,025% HMDSO	[81]
	NH ₃ ,N ₂ ,HMDSN	0,455% HMDSN	[83]
Dérivé de DBD	NH ₃ ,N ₂ ,HMDSN	0,455% HMDSN	[83]
	N ₂	< 1% HMDS	[84]
	N ₂	7 × 10 ⁻⁵ % HMDSO	[85]
	N ₂ +O ₂	7 × 10 ⁻⁵ % HMDSO	[85]
Torche barrière	He, Ar, HMDSO	0,05% HMDSO	[86]
Décharge corona	Ar,O ₂ ,TMS	0,1% TMS	[57]
	O ₂ ,TMS	0,1% TMS	[57]
	N ₂ ,O ₂ ,TMS	0,1% TMS	[57]
	N ₂ ,O ₂ , TEOS	0,1% TEOS	[57]
Torche à plasma froid	He, O ₂ ,(Ar, H ₂), TMOS	0,003%TMOS	[87]
Torche RF	He,O ₂	0,001%TEOS	[17]
Torche rectangulaire		0,011% HMDSN	[17]
		0,008% HMDSO	[17]
		0,005% TEOS	[17]
		0,0016% TMDSO	[17]
		0,012% TMCTS	[17]
Cavité résonante	N ₂ , HMDSN	0,0003% HMDSN	[91]
CYRANNUS I	Ar,HMDSO	0,02% HMDSO	[92]

TAB. 4 Systèmes de dépôt APPECVD et quantités et natures de précurseur les paramètres utilisés pour déposer des couches de SiO_x

- les pressions partielles des gaz sont au moins de trois ordres de grandeur plus élevées en APPECVD par rapport aux procédés LPPECVD ce qui augmente le taux de réactions homogènes dans le plasma et contribue à la formation de poudres puis leur incorporation dans la couche en croissance [94],
- une grande vitesse de dépôt peut être atteinte grâce à la forte pression partielle de précurseur, mais une trop forte consommation du précurseur dans la zone de dépôt rend difficile le contrôle de l'épaisseur de la couche [94],
- à cause de la pression élevée, le transport de masse est réduit ce qui tend à favoriser une uniformité médiocre en épaisseur [94],
- un bon mélange du précurseur avec le plasma est difficile à obtenir à cause de la pression élevée ce qui peut aussi affecter l'uniformité en l'épaisseur [94],
- une pression élevée engendre un grand nombre de collisions dans le plasma ce qui accroît sa température. Dans la plupart des cas, cette température reste bien plus élevée que la température ambiante et donc ceci peut modifier la température du substrat en cours de dépôt.

Sur la base de ces remarques, pour développer un système APPECVD, le choix du précurseur et son débit sont extrêmement importants. Il doit aussi être relativement stable pour éviter la formation de poudre. Mais, malgré ces inconvénients, les procédés APPECVD ont un potentiel énorme pour être exploités dans l'industrie grâce à leur simplicité et leur bas coût de production.

1.3.5 Conclusion

Par rapport à l'étude bibliographique, il est possible de constater que les paramètres à optimiser dans un système APPECVD pour obtenir des films de bonne qualité sont :

- la quantité de précurseur par rapport au gaz plasma,
- la distance entre le substrat et la source plasma,
- la puissance dissipée dans le système,
- la composition et les propriétés des gaz utilisés.

La quantité de précurseur à pression atmosphérique est faible comparée à la quantité totale de gaz : autour de 0,0001% à 1% pour former des couches inorganiques. Pour, une quantité plus élevée, il y a une tendance à la formation de poudre. En revanche, une quantité de précurseur de l'ordre de 10% semble nécessaire à l'obtention de couches organiques.

La puissance dissipée dans le système joue un rôle important et il faut l'optimiser pour une quantité de précurseur donnée, de façon à obtenir des couches de bonne qualité et en évitant les réactions de nucléation homogène. Une puissance plus élevée est nécessaire

pour une concentration de précurseur plus élevée. Il semble que ces deux paramètres jouent le rôle le plus important sur les propriétés des couches.

Le paramètre empirique, P_{emp} qui définit la nature de la couche déposée est donné par l'équation 19 :

$$P_{emp} = \frac{W}{FM} \quad (19)$$

où W est la puissance, F le débit de précurseur et M la masse moléculaire du monomère. Ce paramètre détermine la nature de couche, organique ou inorganique. Les couches organiques sont formées dans la zone "haute concentration de précurseur/ basse puissance" et les couches inorganiques sont formées dans les conditions "faible concentration de précurseur/ haute puissance" [43]. A haute puissance et/ou grande concentration de précurseur, à pression atmosphérique, la formation de poudre est favorisée au lieu de la croissance de film, à cause d'un taux de réaction élevé et des collisions excessives.

La distance du substrat par rapport au plasma est variable selon le dispositif de dépôt utilisé. La température du substrat joue un rôle important sur la qualité des films. Enfin, la vitesse de dépôt est généralement plus élevée à pression atmosphérique qu'à basse pression mais les ordres de grandeurs restent les mêmes.

Différentes géométries d'injection de précurseur sont utilisées : la co-injection avec le gaz plasmagène, l'injection directe dans le plasma ou l'injection dans la zone de post-décharge. L'injection dans la post-décharge semble favorable car, en minimisant l'interaction du précurseur avec le plasma, il est possible de diminuer la formation de poudre. Un autre avantage est l'abaissement de la température de dépôt et la minimisation de défauts dans les films car l'interaction du film avec le plasma est moindre.

Pour finir, il semble que les couches déposées par APPECVD ont des caractéristiques comparables à celles déposées par LPPECVD et les rendements sont similaires.

L'avantage de ces procédés réside en une réduction du temps de réalisation (depuis l'introduction du substrat dans le réacteur de dépôt jusqu'à sa sortie) des films, des coûts de production moindre et leur intégrabilité sur les lignes de production, ce qui est plus favorable pour leur industrialisation. Cependant, il reste le problème du traitement de grandes surfaces et de formation de la poudre.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. La première partie est consacrée à la description du dispositif de dépôt mis en place pendant cette thèse et des matériaux utilisés. La deuxième partie décrit les techniques utilisées pour caractériser le dispositif de dépôt et le plasma et celles dédiées à la caractérisation des films.

2.1 Dispositif expérimental et matériaux

2.1.1 Dispositif de dépôt

Le système de dépôt développé au cours de cette thèse a pour but la réalisation de dépôts de couches minces par voie chimique en phase vapeur à l'aide d'une torche à injection axiale (TIA, voir Figure 15, Chapitre 1) mise à notre disposition par le LPGP. Le dispositif a été conçu pour réaliser des couches minces d'oxyde, en particulier celles de SiO_x . Le montage expérimental peut être divisé en plusieurs parties (Figure 28) :

- une source micro-onde : l'alimentation, le magnétron et le circulateur,¹
- un système de guidage d'onde : guides rectangulaires et coaxiaux,
- une torche à injection axiale avec un système d'accord : court circuit axial et court circuit longitudinal,
- un système d'injection : le plasma peut être alimenté par des gaz industriels, argon ou azote,¹
- un système de bullage pour le précurseur du silicium,¹
- un réacteur : un cylindre métallique contenant le porte-substrat mobile selon deux axes (x et y), équipé des hublots et des ouvertures nécessaires.¹

¹Les éléments ont été conçus et installés lors de ce travail

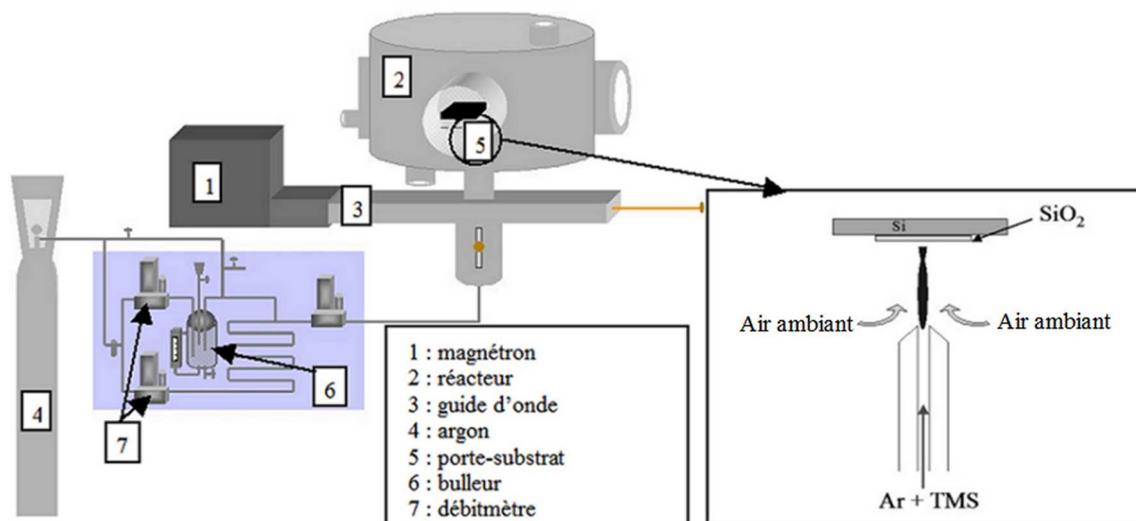


FIG. 28 Schéma du système mise en place pour les dépôt

2.1.1.1 Torche, source micro-onde et système de guidage

La torche, la source micro-onde et le guide étaient déjà installés avant le début de ce travail, mais la torche fonctionnait à l'air libre sans être fermée dans un réacteur. Le porte-substrat était un cylindrique placé à une distance de 27 mm de la torche. Il était entraîné par deux moteurs. Le premier assurait sa rotation, alors que le second permettait sa translation. Le mouvement conjugué des 2 moteurs permettait aux échantillons d'être traités sur toute leur surface (Annexe I). Cette configuration a permis de faire des études sur le nettoyage et le dégraissage de surfaces métalliques couvertes d'une couche épaisse d'une graisse industrielle. Les différents mécanismes d'interaction entre le plasma et la graisse ont été identifiés pour expliquer la sublimation et la polymérisation de la graisse. Ces travaux qui faisaient suite aux travaux de Claire Tendero [95] ont été réalisés en début de thèse en parallèle de la conception du réacteur et ont été publiés [37]. Ils sont reportés dans l'Annexe I.

Un telle configuration ne semblait pas appropriée pour réaliser des dépôts. Pour des raisons de sécurité du personnel et environnementales, il a été décidé d'incorporer la torche dans un réacteur. L'environnement de la torche pour son utilisation en configuration de dépôt, comprenant le réacteur et le système d'injection, a été conçu et installé dans le cadre de cette thèse après étude bibliographique et modélisation électromagnétique.

Les micro-ondes sont générées par la tête magnétron à des fréquences de la gamme 2,425–2,475 GHz et centrées sur 2,45 GHz pour un fonctionnement à la puissance maximale, cette gamme se décale sur l'intervalle 2,405– 2,455 GHz quand la puissance de

fonctionnement est comprise entre 500 et 700 W. Ces micro-ondes sont alors guidées par un circuit composé de guides rectangulaires et coaxiaux. Ces ondes sont ainsi amenées jusqu'à l'extrémité de la buse où s'écoule le gaz qui passe à l'état plasma grâce à l'énergie transmise aux électrons. L'amorçage du plasma se fait à l'aide d'une tige conductrice qui joue le rôle d'antenne. L'injection des gaz se fait au niveau de la ligne coaxiale. Celle-ci possède une double paroi qui permet d'obtenir deux flux de gaz séparés : un au centre destiné à entretenir le plasma et l'autre en périphérie pour contrôler l'environnement du jet plasma. Dans notre étude, seul le système d'injection centrale a été utilisé pour acheminer le gaz plasmagène qui sera l'argon.

L'énergie micro-onde générée par le magnétron est délivrée au plasma, mais ce processus, toute l'énergie n'est pas transmise au plasma. En effet, une partie est perdue soit sous forme d'onde réfléchi vers le circuit micro-onde, soit dans l'atmosphère ambiante. Le schéma de transfert d'énergie est décrit sur la Figure 29.

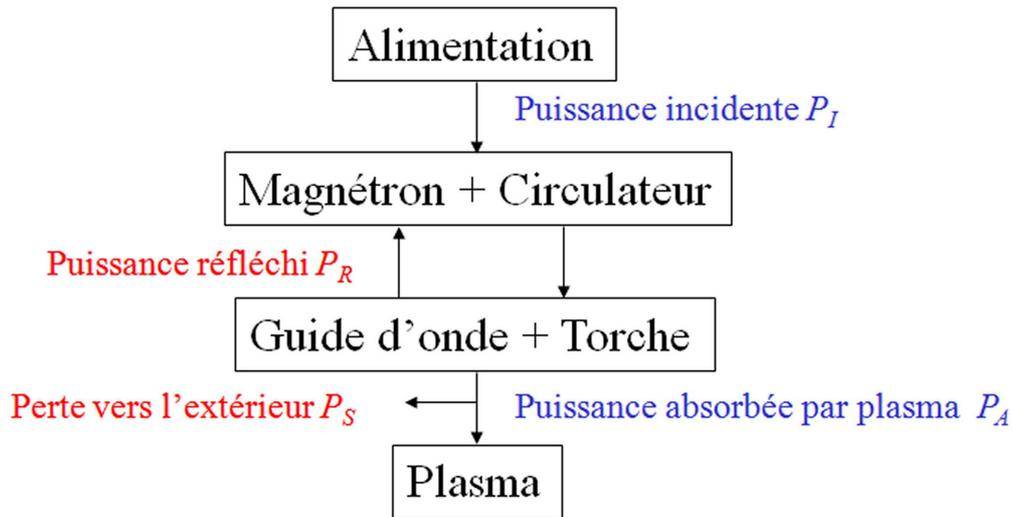


FIG. 29 Schéma du transfert d'énergie, à partir de l'alimentation micro-onde, au dispositif de dépôt

Le rendement peut être décrit par l'équation 20 :

$$\frac{P_A}{P_I} = \frac{P_I - P_R - P_S}{P_I} \quad (20)$$

où P_I , P_R , P_S , P_A sont explicités sur la Figure 29. Donc, pour optimiser le dispositif de dépôt, il faut minimiser P_S et P_R pour maximiser P_A .

La puissance réfléchi est surtout dangereuse parce qu'elle est récupérée directement

par les éléments du montage, notamment le magnétron, ce qui peut avoir des conséquences indésirables telles qu'une altération de son fonctionnement. Pour éviter d'endommager l'appareil, la tête du magnétron est munie d'un circulateur qui joue le rôle de "tampon" de protection et absorbe la puissance réfléchie. Néanmoins, cette puissance réfléchie ne doit pas dépasser un certain seuil. Elle peut alors être minimisée jusqu'à quelques pourcents de la puissance injectée en optimisant les positions des courts-circuits (longueur du guide d'onde et profondeur de la cavité), afin d'assurer un bon transfert des micro-ondes vers la buse de la torche. En sortie de cette buse, l'énergie est transmise au plasma. Dans un premier temps, cette énergie est transmise aux électrons qui s'excitent augmentant alors leur énergie cinétique et, dans un deuxième temps, les électrons transfèrent leur énergie, au bout de plusieurs collisions, aux espèces lourdes telles que les atomes et les molécules.

La torche est une torche métallique TIA qui fonctionne à la pression atmosphérique. Le principe de fonctionnement de cette torche est déjà décrit dans le Chapitre 1. Concernant le système d'accord, nécessaire pour optimiser le transfert électromagnétique, une étude détaillée sur son réglage est effectuée dans le Chapitre 3.

2.1.1.2 Injection des gaz

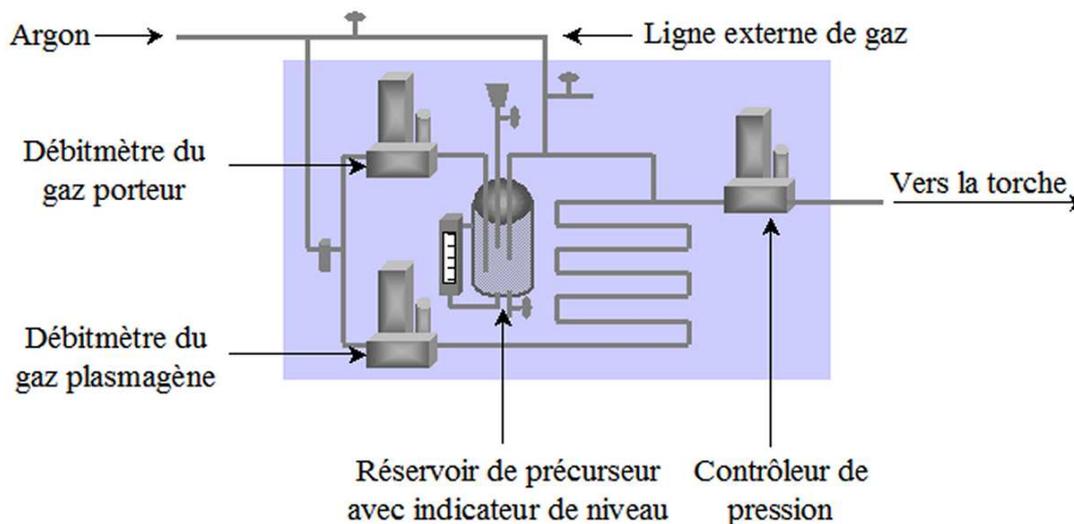


FIG. 30 Schéma du système d'injection

L'argon est acheminé depuis la bouteille jusqu'à la torche via un système d'injection. Le système d'injection² comprend deux circuits : un circuit primaire qui alimente directement la torche en gaz plasmagène et un circuit secondaire qui passe par le bulleur

²Avec le support technique de M. H. Pirotais de la société Serv' Instrumentation

métallique contenant le précurseur (Figure 30). Un débitmètre (Brooks Smart Flow 5850 S) est installé sur chacun des deux circuits : le débit du gaz plasmagène peut varier de 0 à $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ tandis que le débit du gaz porteur peut être réglé entre 0 et $0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Le choix des gammes des débits a été réalisé sur la base de l'étude bibliographique (Chapitre 1).

Comme dans cette étude l'injection du précurseur se fait directement dans le plasma, les deux circuits se rejoignent et les gaz sont mélangés avant l'entrée de la torche. Sur la ligne après ce point de mélange et avant l'entrée dans la torche, se trouve un régulateur de pression (Brooks Pressure Controller 5866) travaillant sur la plage $10^5 - 4 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Pour éviter que le gaz plasmagène, venant du circuit primaire et de débit plus important, ne rentre dans le bulleur ou dans le circuit secondaire, une vanne différentielle de pression est placée au point où se fait le mélange entre les gaz. Le problème technique dans ce système est qu'il faut mélanger deux débits de gaz d'un ordre de grandeur différents. Pour résoudre ce problème, les circuits sont mis, avant la phase dépôt, sous une pression plus élevée que la pression de travail (déterminée par le régulateur de pression), en amenant le gaz argon directement dans le bulleur à partir d'une ligne externe de gaz. De façon à assurer la reproductibilité de l'injection des gaz, il a été nécessaire de mettre en place un protocole expérimental précis.

En fonctionnement classique, la pression imposée est de $3,4 \times 10^5 \text{ Pa}$. L'intérêt de ce régulateur de pression est, entre autre, d'éviter qu'un changement de pression dans le bulleur modifie la pression partielle du précurseur par rapport au gaz porteur. Ainsi la quantité de précurseur injectée dans le plasma peut être modifiée et contrôlée plus facilement. Il faut savoir qu'un volume minimum de gaz est nécessaire pour que le contrôleur de pression arrive à fonctionner, c'est pourquoi la ligne de gaz est plus longue que nécessaire entre le débitmètre et le régulateur de pression. Les valeurs de consigne des débitmètres et du régulateur de pression sont réglées à partir d'un boîtier de commande.

2.1.2 Le réacteur et le porte-substrat

Le réacteur est un cylindre métallique de 334 mm de diamètre et de 211 mm de hauteur (Figure 31). Ses deux fonctions principales sont la protection du manipulateur vis-à-vis des contaminations et co-produits tels que les gaz et la poudre éventuellement produite durant le dépôt. Il est actuellement ouvert à l'environnement. La partie haute du réacteur est connectée à un système d'extraction classique pour faire circuler l'air et

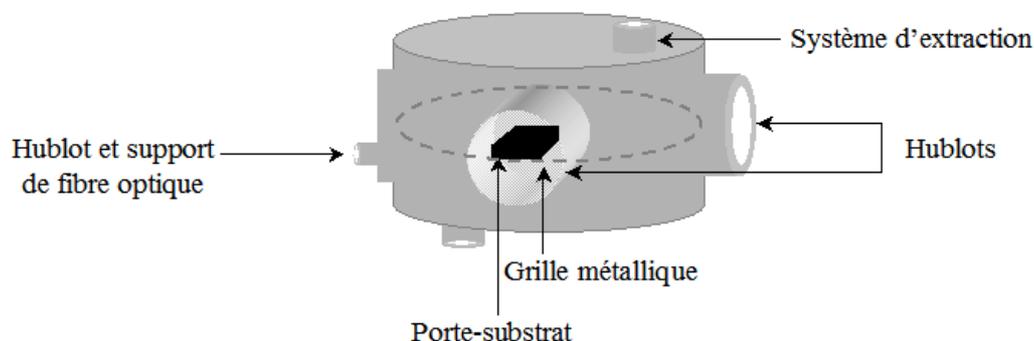


FIG. 31 Schéma du réacteur métallique contenant le porte-substrat

pour évacuer les sous-produits de réaction. Par ailleurs, il contient le porte-substrat et une grille métallique. Son diamètre a été choisi le plus petit possible en tenant compte de l'encombrement du porte-substrat en mouvement et des vérins de déplacement. Le réacteur comporte trois hublots en quartz, deux d'entre eux sont circulaires permettant l'accès au porte-substrat, le réglage de la position de la grille métallique et l'observation du dispositif en fonctionnement. Le troisième hublot sert au positionnement d'une fibre optique à différentes hauteurs pour observer le plasma.

Le porte-substrat métallique a une taille de 110 mm × 120 mm. Les substrats sont maintenus sur le porte-substrat par des vis. Ils sont donc positionnés au-dessus de la torche, la surface à recouvrir orientée vers le bas en vis à vis de celle-ci. L'ensemble substrat/porte-substrat peut être déplacé manuellement selon la verticale pour régler la distance torche-substrat. Afin de déposer sur des surfaces plus grandes, il est équipé d'un mouvement x-y dont le parcours maximum est un carré de surface 50 mm × 50 mm, ce mouvement est contrôlé par des platines Micro-contrôle (SMC-100). La température du substrat n'est pas contrôlée donc le substrat est susceptible de chauffer au cours du dépôt. Pour évaluer l'effet de chauffage du substrat par le plasma, nous avons évalué la température en fonction du temps. Pour cela des bandes thermiques commerciales (thermax) ont été collées sur la face avant d'un substrat silicium en contact avec le plasma et des relevés ont été effectués en fonction du temps. Des mesures par thermocouples ne sont pas possibles car elles seraient très perturbées par les micro-ondes. En face du plasma, pour un débit d'argon de 15 L·min⁻¹, une puissance micro-onde de 500 W et une distance torche-substrat de 30 mm, la température du substrat augmente rapidement de 290 à 380 K dans les premières 30 s, puis une augmentation linéaire jusqu'à 430 K est observée (Figure 32). Après 3 minutes, la température locale du substrat reste quasi constante jusqu'à 15 minutes (temps maximum étudié).

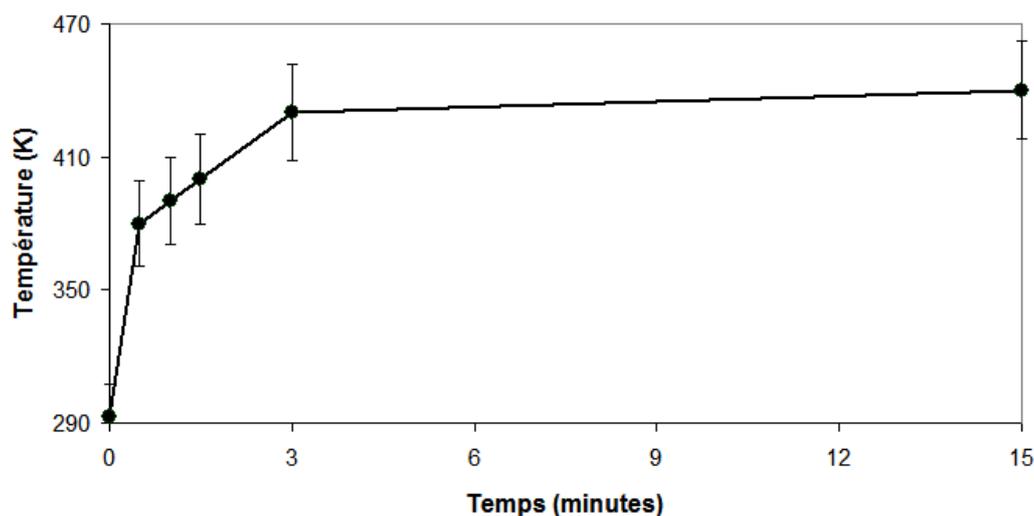


FIG. 32 Evolution de la température de la surface du substrat silicium en face du plasma en fonction du temps d'exposition au plasma

Une grille métallique rigide percée en son centre d'un trou du diamètre 10 mm se trouve juste en dessous du porte-substrat afin d'améliorer le couplage de l'énergie micro-onde au plasma et minimiser l'effet du mouvement du porte-substrat sur le plasma en terme de couplage énergétique. Les études détaillées sur les avantages et la nécessité de cette grille se trouvent dans le chapitre III.

2.1.2.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental mis en place pour la réalisation d'un dépôt est le suivant :

- nettoyage du substrat à l'acétone et à l'éthanol, suivi par un séchage à l'argon,
- mise en route de la ventilation du système d'évacuation,
- vérification de la position de la grille,
- mise sous pression du système d'injection à la valeur de 4×10^5 Pa avec la vanne du régulateur de pression fermée,
- ouverture du hublot et positionnement du substrat face à la buse de la torche et à la hauteur voulue,
- ouverture des vannes dans l'ordre suivant : débitmètre de gaz porteur (pour amener le précurseur), régulateur de pression ($3,4 \times 10^5$ Pa) et débitmètre de gaz plasma-gène,
- mise en route du générateur micro-onde et allumage du plasma à l'aide d'une tige métallique,
- fermeture du hublot,
- phase de dépôt (temps variable),

- arrêt du plasma (générateur micro-onde),
- arrêt de toutes les vannes du système d'injection dans l'ordre suivant : régulateur de pression, débitmètre de gaz porteur et débitmètre de gaz plasmagène,
- refroidissement du substrat (en fonction du temps de dépôt)

2.1.2.2 Caractéristiques géométriques du plasma

Dans les conditions standard de fonctionnement (débit d'argon de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, puissance micro-onde de 500 W) le plasma à l'intérieur du réacteur fait entre 25 et 30 mm de hauteur et un diamètre entre 2 et 3 mm.

2.1.3 Matériaux et gaz

2.1.3.1 Substrat

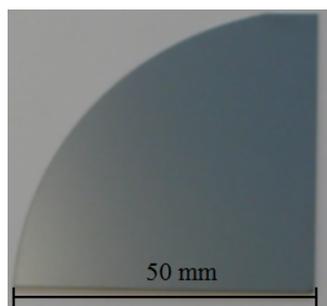


FIG. 33 Photographie d'un substrat utilisé pendant cette étude

Le substrat utilisé est du silicium monocristallin orienté (100) d'épaisseur $500 \mu\text{m}$ poli sur une face. C'est un mauvais conducteur électrique mais relativement bon conducteur thermique ($150 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ à 300 K). Ce substrat est utilisé car l'adhérence de l'oxyde de silicium sur silicium est très bonne. Par ailleurs, un des avantages de déposer des films sur les substrats de silicium est sa relative transparence dans la gamme infra-rouge. Cette transparence permet d'évaluer les liaisons présentes dans les couches déposées en transmission par FTIR (Tableau 1, Chapitre 1).

Un quart de wafer de diamètre 100 mm (Figure 33) a été utilisé pour chaque essai. Cette grande taille d'échantillon comparativement au diamètre du plasma permet de récupérer le maximum de matière déposable et de déterminer ainsi la surface sur laquelle le dépôt se fait.

2.1.3.2 Gaz Plasmagène

Le gaz plasmagène utilisé est de l'argon industriel (pureté : 99%, contenant des impuretés comme O_2 et H_2O). L'avantage de l'argon est son coût peu élevé mais aussi le fait qu'il soit un gaz inerte qui se transforme en plasma assez facilement. Le plasma d'argon est très connu dans le milieu scientifique mais il est important de noter que dans notre cas, ce gaz sort de la torche à grande vitesse ($\sim 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et rencontre l'air ambiant au repos : cette différence de vitesses engendre la formation de turbulences en périphérie du plasma et donc l'introduction d'espèces provenant de l'air ambiant telles que l'oxygène et l'azote [96]. Ceci permet d'utiliser le plasma tel quel sans avoir à ajouter de l'oxygène. Par ailleurs, les études précédentes [95] et des expériences complémentaires ont montré que le plasma n'est pas stable avec la torche TIA si plus de 2% en volume d'oxygène est injecté avec le gaz plasmagène.

2.1.3.3 Précurseur du silicium

Dans cette étude, deux types de précurseurs contenant du silicium ont été utilisés pour former des couches de SiO_x : le tétraméthylsilane (TMS) et l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO).

Les critères de choix ont été leur facilité d'utilisation et leur pression de vapeur à température ambiante. Etant donné que le dispositif de dépôt comprend un système de bullage utilisant un gaz porteur, la quantité de précurseur peut être estimée par l'équation 21 :

$$\frac{Q_{pre}}{Q_{tot}} = \frac{P_{pre}}{P_{tot}} \quad (21)$$

où Q_{pre} , Q_{tot} , P_{pre} et P_{tot} sont respectivement : le débit de précurseur, le débit total passant par le bulleur, la pression partielle de précurseur et la pression totale dans le bulleur. Donc, pour maîtriser la quantité de précurseur, il faut maîtriser le débit de gaz porteur mais aussi la pression totale et la pression partielle de précurseur.

Le tétraméthylsilane

Le tétraméthylsilane est un liquide organique transparent, dans lequel chaque molécule est composée d'un atome de silicium liée à quatre entités CH_3 donnant une formule chimique de $Si(CH_3)_4$. Le TMS est souvent utilisé comme précurseur du silicium pour former des couches de SiC [97, 98]. Mais plusieurs études font mention de son utilisation pour réaliser des films d'oxyde de silicium [57]. Comme la molécule de TMS ne contient pas d'oxygène, il est nécessaire d'apporter de l'oxygène par ailleurs pour obtenir un dépôt

de SiO_x ou SiO_2 .

L'avantage d'utiliser du TMS vient du fait qu'il est relativement stable donc non dangereux pour être utilisé dans un dispositif de dépôt fonctionnant à la pression atmosphérique. Sa température d'ébullition est autour de 300 K (Figure 34) et sa pression partielle est très élevée à température ambiante. Ceci peut poser des problèmes technologiques dans le cas où une diminution de quantité de précurseur est recherchée. Ainsi, il a été nécessaire d'abaisser la température à 280 K dans le bulleur à l'aide d'un bac contenant des glaçons. La pression partielle de TMS étant relativement stable à cette température, elle permet une meilleure maîtrise de la quantité de précurseur injectée.

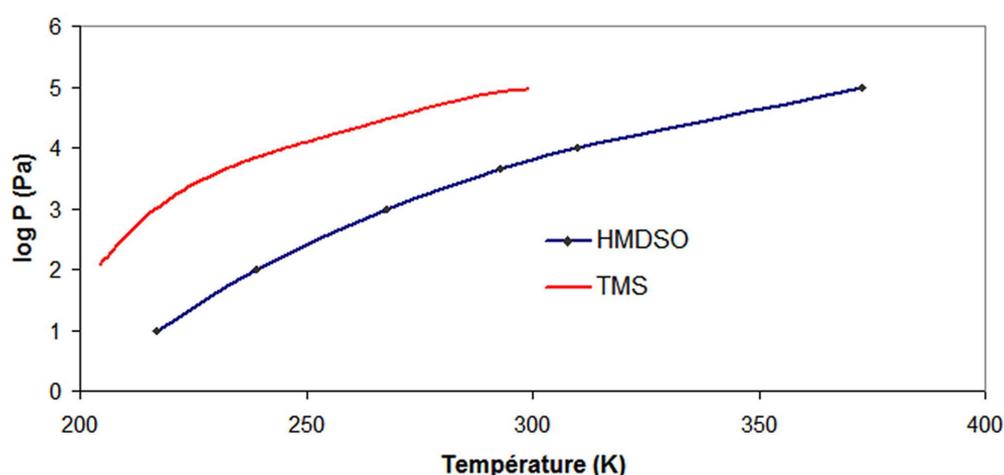


FIG. 34 Courbes de la pression partielle des précurseurs en fonction de la température

L'hexaméthylsiloxane

L'avantage de l'hexaméthylsiloxane est sa température d'ébullition élevée comparativement au TMS et donc sa pression partielle plus faible (Figure 34) dans la gamme de température de fonctionnement du procédé. Ceci rend la quantité de précurseur injecté dans le plasma plus facile à maîtriser.

L'hexaméthylsiloxane est un liquide transparent assez souvent utilisé pour réaliser des couches minces de type SiO_x par PECVD, surtout à haute pression. Une molécule de HMDSO contient 2 atomes de silicium, chacun lié à trois entités CH_3 et ils sont liés entre eux par un atome d'oxygène. La molécule, symétrique autour de l'atome d'oxygène, semble bien adaptée à l'obtention de SiO_x , car la liaison Si-O-Si est déjà présente dans la molécule du précurseur. Par rapport au TMS, la quantité de carbone vis-à-vis du Si

est plus faible. Pour réaliser des couches minces de SiO_2 , la molécule de HMDSO est sous-stoechiométrique en oxygène puisqu'elle ne contient qu'un atome d'oxygène pour deux atomes de silicium. Il faut alors un apport supplémentaire d'oxygène pour obtenir ce dépôt.

2.2 Techniques de caractérisations

Au cours de cette thèse, différentes techniques ont été utilisées pour caractériser le dispositif de dépôt de façon à l'optimiser mais aussi pour mieux comprendre les phénomènes se déroulant dans le plasma. La caractérisation des films obtenus a été réalisée d'un point de vue épaisseur, morphologie et composition.

2.2.1 Techniques de caractérisation du dispositif

Les deux techniques principales utilisées pour caractériser le dispositif de dépôt sont les suivantes :

- l'analyseur de réseau pour étudier sa réponse électrique,
- la spectroscopie d'émission optique du plasma pour identifier les espèces radiatives présentes.

2.2.1.1 Réponse électrique par analyseur de réseau

Un analyseur de réseau est un appareil électronique utilisé pour obtenir la réponse électrique, surtout la réflexion et la transmission, d'un système par rapport à des signaux incidents.

Dans cette étude, un appareil de type HP 8712ET a été utilisé dans le but de caractériser l'ensemble torche - réacteur et étudier la possibilité d'auto-allumage du plasma. Cet analyseur de réseau hautes fréquences est simple d'emploi et optimisé pour réaliser des mesures de paramètres de réflexion et de transmission. L'instrument comprend une source RF/micro-onde, un dispositif de mesure de transmission/réflexion et des récepteurs à modes multiples (sur une gamme de fréquences donnée). La source présente une résolution de 1 Hz, un temps de balayage de 40 ms (ou plus rapide). Le détecteur comprend un système de traitement numérique du signal et une commande par microprocesseur pour accélérer les opérations et le débit des mesures.

Dans notre étude, le comportement du dispositif pour l'auto-amorçage du plasma a été étudié sur une gamme de fréquence entre 2 et 2,45 GHz. Pour cela, l'analyseur de

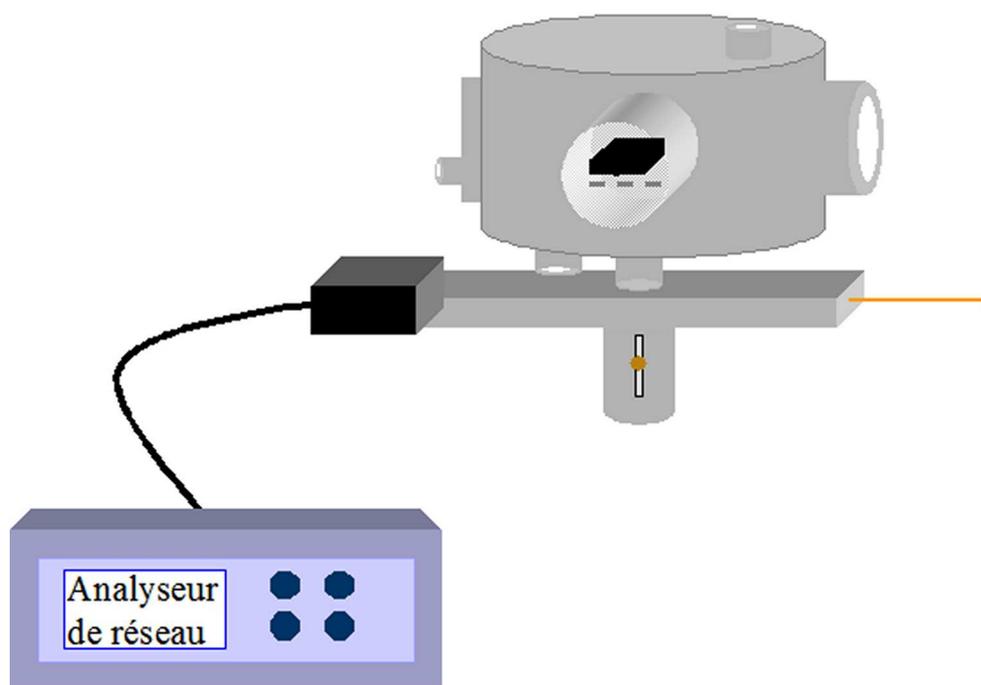


FIG. 35 Description schématique du branchement de l'analyseur de réseau

réseau a été substitué au magnétron pour recueillir la réponse du dispositif (Figure 35). En cas d'absorption dans le dispositif, un pic d'absorption est obtenu sur la gamme de fréquence. Une courbe typique est montrée dans la Figure 59 du Chapitre 3. Pour l'auto-allumage, il faut que le dispositif absorbe l'énergie dans la gamme de fréquence délivrée par le magnétron, c'est à dire dans la gamme de 2,4 à 2,5 GHz.

2.2.1.2 Spectroscopie d'émission optique

Le plasma est un état de la matière dans lequel les atomes et les molécules peuvent être sous forme de radicaux. Dans ces états excités, les électrons atteignent un niveau d'énergie supérieur à leur niveau d'énergie minimum. Quand ils se dés excitent en revenant dans leur état d'énergie minimum, la différence d'énergie entre les deux niveaux est émise sous forme de photons. Donc un photon d'une énergie donnée, qui correspond à une longueur d'onde donnée, est une signature d'une transition particulière dans un atome ou une molécule donnée. En se basant sur ce principe, les espèces peuvent être identifiées, si les ondes émises sont collectées et discriminées en terme de longueur d'onde. Leur intensité peut être une indication de leur présence relative par rapport aux autres espèces et une indication des températures dans le plasma.

Un spectromètre a été utilisé pour analyser le plasma. Il comporte les éléments suivants :

- un monochromateur (Jobin Yvon THR 1000) de focale égale à 1 m, équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm, de pouvoir de résolution $\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = 10^5$ à 500 nm,
- un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide (133 K) constitué d'une matrice de 1024×250 photodiodes permettant l'analyse de toute une plage spectrale de 300 à 900 nm,
- un système optique (miroirs et lentilles) d'acquisition d'images du plasma sur la fente d'ouverture du monochromateur pour obtenir un spectre à une hauteur donnée.

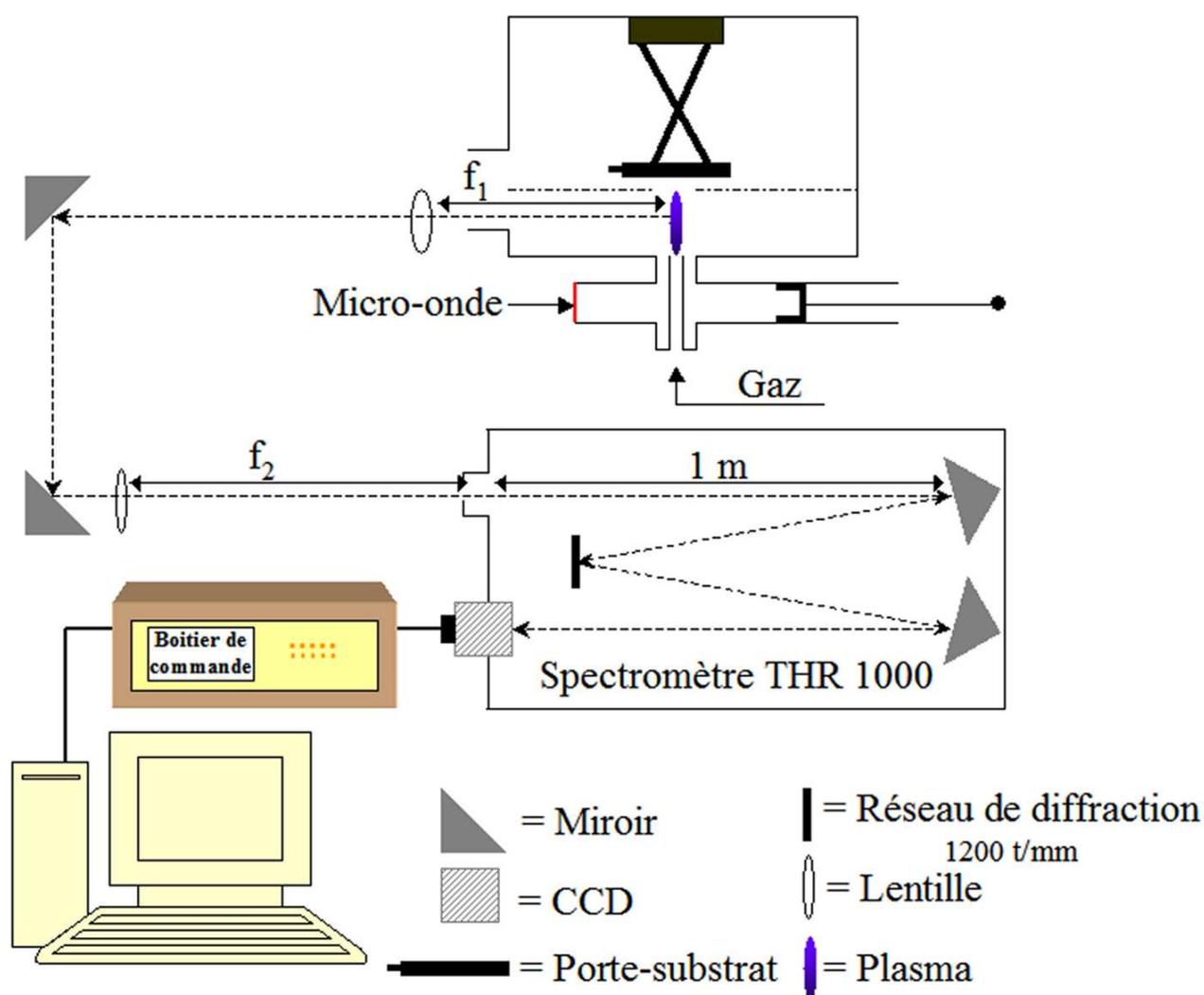


FIG. 36 Description schématique du système mis en place pour les analyses spectroscopiques

Dans notre dispositif, un jeu de miroirs a été mis en place pour obtenir l'information (Figure 36). Il permet de donner une image horizontale sur la fente d'entrée du spectromètre du plasma qui lui est verticale. Un premier miroir est placé à une distance de 1 m de la buse de la torche, incliné à 45° par rapport à la vertical, ce miroir projette une image

sur un autre miroir placé perpendiculairement qui envoie l'image sur le spectromètre. Différentes hauteurs peuvent être analysées en déplaçant le miroir dans l'axe du plasma. Le système de déplacement des miroirs est adapté à balayer une zone de 5 à 16 mm en hauteur par rapport à la buse. Dans la configuration actuelle, il est délicat de placer les miroirs à une hauteur plus élevée au niveau du substrat. Deux lentilles sont aussi présentes dans le dispositif : une ayant une focale de f_1 se trouve à une distance f_1 du plasma vers le miroir et l'autre entre le miroir et le monochromateur à une distance f_2 (la distance focale de la lentille) du monochromateur. Le grandissement, M , de l'image par rapport à l'objet est donné par le rapport des distances focales comme le montre l'équation 22 :

$$M = \frac{f_2}{f_1} \quad (22)$$

Dans notre cas, nous avons choisi $f_1 = 0,5$ m et $f_2 = 1$ m, ce qui donne un grandissement d'image de 2.

Le système a été calibré par un laser YAG 632 nm. Ceci nous a permis d'obtenir la fonction d'appareil qui correspond à la largeur à mi hauteur du pic du laser (Figure 37) et sa forme pour l'ouverture de la fente utilisée.

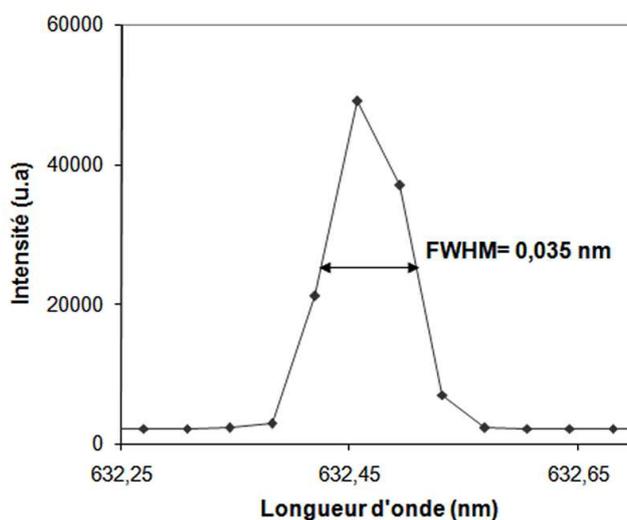


FIG. 37 Pic spectroscopique du laser YAG à 632 nm : la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspond à la fonction d'appareil

Ces informations sont nécessaires pour soustraire cet élargissement lors de la détermination des élargissements des pics d'émission des espèces dus à des phénomènes physiques.

Pour estimer les erreurs dues aux positionnement des miroirs, différents spectres du

laser ont été réalisés à différentes hauteurs. Une erreur de $\pm 5\%$ sur l'intensité a été obtenue. Donc les mesures obtenues, pour une hauteur donnée, peuvent être considérées comme fiables et les résultats obtenus à différentes hauteurs du plasma peuvent être comparés puisque les temps d'acquisition des spectres et l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre sont exactement les mêmes. Une étude préliminaire sur l'influence de l'ouverture de cette fente d'entrée et du temps d'acquisition a été réalisée. Cette étude a permis de sélectionner les valeurs permettant d'obtenir un spectre le plus intense possible tout en évitant la saturation des raies les plus intenses. Ces valeurs retenues sont les suivantes : $30 \mu\text{m}$ pour l'ouverture de fente et $100 \mu\text{s}$ pour le temps d'acquisition. Les spectres sont le résultat de 5 acquisitions moyennées. Chaque spectre a été répété 3 fois et l'erreur déduite est alors de moins de 1% quelle que soit la hauteur.

Etant donné que le facteur de grandissement est de 2 et que le cylindre de la fente du spectromètre est de $30 \mu\text{m}$, l'information acquise provient d'un disque d'épaisseur $15 \mu\text{m}$ et de diamètre 2 mm, qui est le diamètre du plasma. Donc l'information acquise pour chaque spectre correspond à une intégration de la lumière émise par un cylindre de plasma à une hauteur donnée. Les études détaillées de spectroscopie sur le plasma avec et sans précurseur sont présentées dans le Chapitre 4.

2.2.2 Techniques de caractérisation des couches

Maintenant, nous allons présenter les techniques de caractérisation utilisées pour connaître l'épaisseur (profilométrie), la composition chimique (FTIR, XPS, NRA, ERDA) et la morphologie superficielle (MEB) des couches minces réalisées.

2.2.2.1 Profilométrie de surface

Les mesures d'épaisseur des films ont été réalisées avec un profilomètre DEKTAK 6M Stylus Profiler. La pointe de l'appareil, de rayon $12,5 \mu\text{m}$, se déplace sur la surface de l'échantillon et en révèle toutes les dénivellations.

Si la position du dépôt est repérée précisément, le profilomètre peut mesurer la hauteur de la marche entre la surface du substrat et celle du dépôt. Il donne alors la valeur de l'épaisseur du film sur le substrat. Pour obtenir la marche, la moitié de la zone déposée est protégée par une couche de résine (apiézon) et la partie non masquée est attaquée par une solution BOE. La solution BOE, composée de 15 parts de HF à 49% en masse, 10 parts de HNO_3 à 70% en masse et 300 parts de H_2O , attaque le film SiO_x mais pas le silicium. Une fois l'apiézon enlevé, la marche est mesurée.

Classiquement, les dépôts étudiés dans ces travaux ont une épaisseur comprise entre 500 et 1000 nm voire 2000 nm, mais certains dépôts réalisés sur des temps très courts ont des épaisseurs de l'ordre de 200 à 300 nm.

2.2.2.2 Spectroscopie Infrarouge à 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 vibrationnels 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, les bandes d'absorption peuvent être observées à certaines longueurs d'onde caractéristiques des liaisons présentes dans le matériau. Les études de spectroscopie infrarouge ont été menées en transmission dans la gamme de fréquence 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un appareil FTIR de marque Varian (modèle Scimtar 800).

Les bandes attendues dans un film d'oxyde de silicium sont reportées dans le Tableau 1 du Chapitre 1. Quelques bandes d'impuretés susceptibles d'apparaître comme les bandes OH y sont également reportées. Un spectre de référence est donné sur la Figure 38 [99].

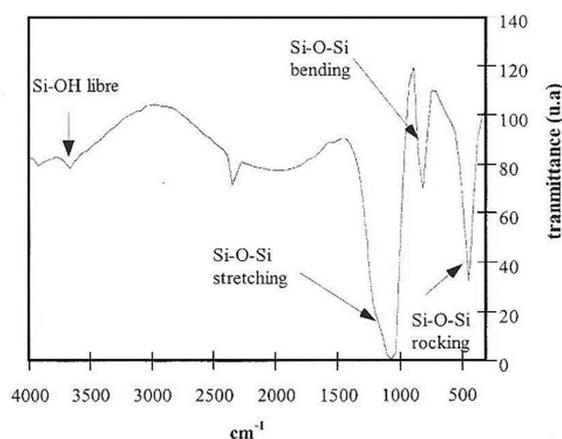


FIG. 38 Spectre FTIR obtenu sur une couche d'oxyde de silicium sur silicium à basse pression (puissance micro-onde = 1600 W, pression = 12 Pa, température du substrat = 623 K) [99]

2.2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisant un faisceau électronique très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image sur

un écran.

L'information reçue des électrons secondaires ou retrodiffusés fournit des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les études de l'émission X issue de l'échantillon permet de réaliser une analyse élémentaire de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice, comme c'est le cas pour nos échantillons, alors il est nécessaire de le métalliser en le couvrant d'un film d'or/platine d'épaisseur de 30 nm pour évacuer les charges créées par le bombardement électronique. Un microscope Phillips XL 30 a été utilisé pour obtenir les images des films déposés.

2.2.2.4 Analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

La technique XPS permet d'obtenir la composition chimique de surface, en déterminant l'énergie des électrons dans la bande de valence. Un faisceau de rayons X bombarde la surface, lorsque l'énergie de photons incidents est plus élevée que l'énergie de liaison des électrons, les électrons sont émis par l'effet photoélectrique. Leur énergie cinétique est la différence d'énergie du photon incident et de l'énergie de liaison de l'électron (équation 23).

$$E_l = E_p - E_k \quad (23)$$

où E_l , E_p et E_k sont respectivement l'énergie de liaison de l'électron, l'énergie des photons incidents et l'énergie cinétique de l'électron.

En général, les électrons sont émis à partir des atomes présents sur la surface. L'énergie des électrons émis donne leur énergie de liaison et à partir de cette valeur sont déduites la nature des éléments et les liaisons existant à la surface. Etant donné que les photoélectrons sont très vite arrêtés par la matière, les analyses XPS donnent la composition de quelques couches atomiques superficielles de la surface des échantillons. L'analyse XPS fournit principalement trois types d'information :

- nature des atomes sur la surface,
- la composition chimique de par la mesure de l'intensité des pics, après acquisition et traitement des spectres (soustraction du fond continu sous-jacent au spectre considéré, puis mesure de son aire en considérant le facteur de sensibilité qui lui est attribué),
- l'état des liaisons chimiques dans un film qui est obtenu après décomposition du

spectre d'un élément, en plusieurs composantes, centrées à différentes énergies suivant les liaisons existantes ou supposées exister.

L'appareil Axis Ultra DLD Kratos du laboratoire a été utilisé. Dans cette étude le rayonnement $K\alpha$ de l'aluminium a été utilisé, les analyses larges ont duré 15 minutes entre 0 et 1100 eV d'énergie de liaison sous une pression de l'ordre de 10^{-7} Pa.

2.2.2.5 Analyses par faisceaux d'ions

Trois types de techniques qui utilisent un faisceau d'ions ont été utilisées pour analyser la composition chimique des couches déposées.

La méthode RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur la diffusion élastique d'un ion incident de haute énergie (interaction coulombienne électrostatique) sur l'atome cible au repos, avec conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile - cible (Figure 39). On détermine le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés après l'interaction avec l'échantillon. On peut ainsi remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'échantillon sondée.

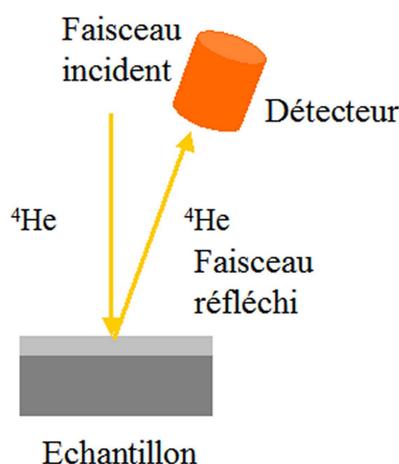


FIG. 39 Schéma de principe de la méthode RBS

En pratique les échantillons analysés ont été placés dans la chambre d'analyse sous un vide de 2×10^{-6} torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué d'un flux d'ions He^+ délivré par un accélérateur électrostatique de type Singletron qui forme sur la cible un courant incident de 20 nA pour une surface

d'analyse de quelques mm^2 .

Les particules incidentes rétro-diffusées par les noyaux des atomes cibles ont été détectées à 160° par rapport à la direction initiale. Le spectre obtenu après traitement par la chaîne d'acquisition, transcrit l'énergie des particules en fonction du nombre de particules. Ainsi apparaît sur le spectre la réponse des constituants principaux de l'échantillon, qui forme des paliers dans le cas des matériaux massifs et des pics dans le cas des couches minces. Cette technique est utilisée pour identifier et quantifier Si et O.

La méthode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Lors de l'interaction entre un ion de haute énergie et le noyau d'un atome au repos, les trajectoires des particules après le choc sont définies par les lois de collision élastique. Ainsi, lors d'une analyse RBS, on détecte les particules incidentes légères (He^+) après leur rétrodiffusion vers l'arrière par les atomes plus lourds de la cible, alors que, dans une analyse ERDA, on s'intéresse à l'atome cible (l'hydrogène de masse plus faible que les ions incidents), qui est diffusé vers l'avant (Figure 40).

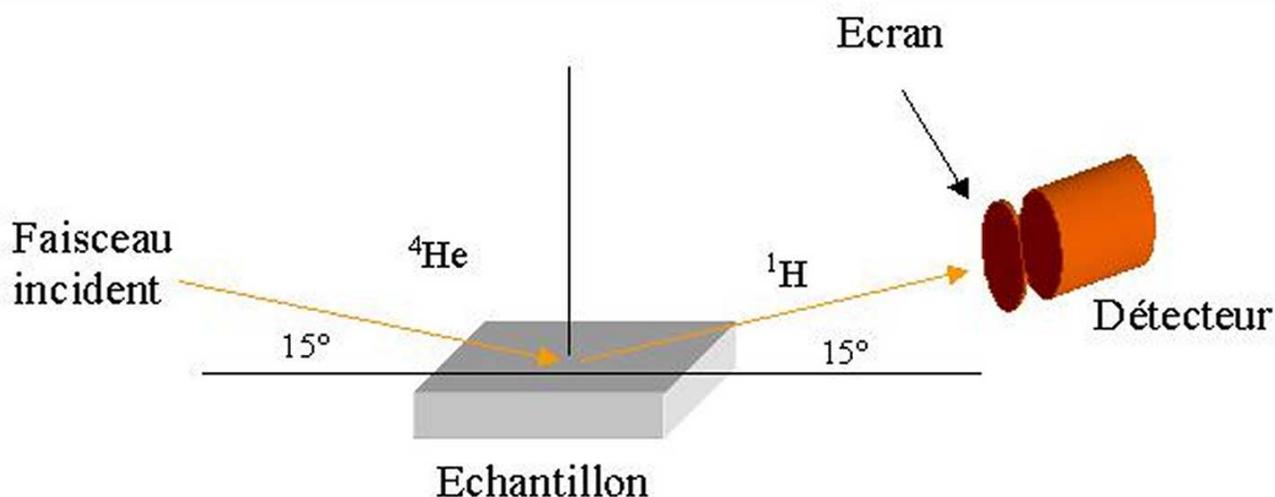


FIG. 40 Schéma de principe de l'ERDA

Si la surface de la cible est orientée en incidence rasante par rapport au faisceau initial, une partie des atomes d'hydrogène aura suffisamment d'énergie pour en ressortir et être vue par un détecteur. Devant celui-ci, on place un absorbant de façon à arrêter les ions hélium diffusés vers l'avant et à ne laisser passer que les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon.

On obtient alors un spectre en énergie pour les atomes d'hydrogène qui vont directement traduire la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur de matériau analysée. Les conditions expérimentales ont été les suivantes : mise en œuvre d'un faisceau He^+ d'énergie égale à 2,0 MeV formant sur la cible un courant incident de 4 nA pour une surface d'étude elliptique de dimensions $1 \times 3 \text{ mm}$, la profondeur de matière analysée étant de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$.

Le résultat obtenu lors du dépouillement du spectre donnera accès au pourcentage atomique de l'élément hydrogène dans la couche à l'aide de la composition en éléments majeurs obtenue par technique RBS.

La méthode NRA (Nuclear Reaction Analysis)

Lorsque l'énergie d'un ion incident est plus forte que celle de la barrière de répulsion coulombienne existant avec le noyau de l'atome cible, le premier peut s'approcher suffisamment près du second de telle façon qu'entrent en jeu des forces nucléaires attractives. Il se forme alors un noyau composé, dont la durée de vie est très courte, et qui produira en se désexcitant des particules légères dont la détection permettra l'identification et la quantification des atomes initiaux. Dans le cas du carbone, un faisceau de deutrons (un atome d'hydrogène associé à un neutron) est envoyé sur la cible et les protons émis lors de la réaction sont détectés. La réaction utilisée se note comme suit : $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$.

L'énergie du faisceau incident était de 1050 KeV, faisant un spot de 3 mm. La détection a été effectuée à 150° pour un courant incident de 50 nA et une charge intégrée de $30 \mu\text{Cb}$. Compte tenu de l'épaisseur des couches et de la forme de la section efficace de réaction à cette énergie, l'intensité du pic de protons issus de la réaction traduit directement la quantité de carbone présente dans le dépôt par comparaison à une référence de silicium implanté de carbone à une dose de $6,15 \times 10^{17}$ atomes par cm^2 .

Chapitre 3

Etude du Transfert Electromagnétique

Etude du Transfert Electromagnétique

Dans ce chapitre, nous allons présenter les études effectuées¹ pour optimiser le transfert d'énergie électromagnétique lors du développement du procédé de dépôt de couches minces par une torche à injection axiale. Les deux premières parties de ce chapitre sont consacrées à des études de modélisation du dispositif de dépôt pour trouver la configuration idéale au maintien du plasma, en relation avec la géométrie du réacteur et les paramètres de fonctionnement de la torche. La dernière partie de ce chapitre présente les études expérimentales effectuées pour trouver des paramètres favorables à l'allumage du plasma dans le réacteur sans une aide externe.

3.1 Méthodologie

3.1.1 Introduction

Pour réaliser le dispositif de dépôt, il fallait incorporer la torche dans un réacteur métallique. Comme déjà précisé, ceci permet de protéger le manipulateur du rayonnement électromagnétique (micro-ondes et autres) et d'éventuels dangereux co-produits générés pendant le dépôt. Cette incorporation de la torche dans un réacteur conduit à un changement d'environnement externe du plasma par rapport à la configuration utilisée pour le dégraissage d'échantillons (cf. Chapitre 2). En modifiant l'environnement, le transfert d'énergie micro-onde au sein du plasma peut être perturbé. Il a donc été nécessaire de retrouver les bons positionnements des deux courts-circuits (la cavité coaxiale de base et la longueur de guide) permettant le réglage de la torche. Dans le cas d'une conception mal dimensionnée, le transfert d'énergie peut être perturbé à un niveau tel que le maintien d'un plasma stable soit impossible. En se basant sur ces remarques, une étude a été menée pour concevoir une géométrie de réacteur et trouver des positionnements de courts-circuits permettant un bon couplage énergétique des micro-ondes dans le plasma. Une démarche similaire a déjà été utilisée pour résoudre un cas de plasma relativement plus simple par Engenmann et al. [100] dans la conception

¹En collaboration avec M. O. Leroy et M. P. Leprince du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasma (LPGP) de l'Université d'Orsay

et l'optimisation du dispositif CYRANNUS et également l'optimisation d'un plasma micro-onde utilisé pour neutraliser un faisceau d'ions [101].

En principe, l'énergie micro-onde est transférée aux électrons dans le plasma qui suivent le champ électromagnétique au contraire des lourds (atomes, ions) qui ne peuvent pas le suivre. Donc les lourds sont excités par l'interaction avec les électrons. Au bout de plusieurs collisions, les lourds voient alors leur énergie cinétique augmentée, autrement dit leur température augmentée. Mais malgré le fait que le nombre de collisions reste élevé, le plasma n'atteint pas l'état d'équilibre. Pour garder un plasma stable, il faut que le plasma continue à absorber l'énergie externe du champ électrique délivrée par les micro-ondes. Le plasma peut être considéré comme un milieu diélectrique dans lequel le transfert d'énergie électromagnétique se fait classiquement, comme défini par les solutions des équations de Maxwell dans les milieux en question et en imposant les conditions limites sur l'interface.

Une onde électromagnétique peut être décrite par l'équation 24 :

$$E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t - \gamma z} \quad (24)$$

avec E_0 module du champ électrique et γ constante de propagation donnée par

$$\gamma = \alpha + i\beta \quad (25)$$

où α est la constante d'atténuation et β le nombre d'onde.

Les équations de Maxwell peuvent être écrites soit dans la forme différentielle classique, ou dans la forme intégrale. Elles peuvent être décrites dans la forme intégrale par les équations 26, 27, 28 et 29 :

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = - \int \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{A} \quad (26)$$

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{S} = \int \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \right) \cdot d\vec{A} \quad (27)$$

$$\oint \vec{D} \cdot d\vec{A} = \int \rho dV \quad (28)$$

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{A} = 0 \quad (29)$$

où \vec{E} est le vecteur de champ électrique exprimé en $V \cdot m^{-1}$, \vec{H} est le vecteur de champ magnétique $A \cdot m^{-1}$, \vec{D} est la densité de flux électrique exprimée en $C \cdot m^{-2}$ et \vec{B} est la densité de flux magnétique exprimée en $V \cdot s \cdot m^{-2}$ ou T (Tesla), \vec{A} est le vecteur de surface A exprimé en m^2 et \vec{S} le vecteur linéaire de tangente à la courbe exprimée en m .

L'équation 26 montre la relation entre le champ électrique et le flux magnétique. L'intégrale du champ électrique sur un contour fermé est égale à l'opposé du flux magnétique passant par la surface fermée sur le contour (Loi de Faraday). L'équation 27 est la description de l'intégrale du champ magnétique sur un contour fermé. Elle est égale au courant qui passe par le contour (Loi d'Ampère). L'équation 28 démontre que la densité de flux du champ électrique à travers une surface fermée est égale à la charge intérieure à cette surface (Loi de Gauss). Enfin, l'équation 29 décrit que le flux du champ magnétique à travers une surface fermée est toujours nul (Loi de Gauss pour le magnétisme).

L'intérêt d'écrire les équations de cette façon réside dans le fait qu'elles peuvent être discrétisées facilement, sans approximation, par la technique d'intégration finie ou "Finite Integration Technique" (FIT). Cette façon de traiter les équations de Maxwell dans les milieux et géométries complexes a été développée par Weiland en 1977 [102]. L'avantage de ce genre de traitement est qu'il est efficace et précis car l'erreur due à la discrétisation est limitée et cette discrétisation est compatible avec plusieurs types de maillage [103].

Bien que les espèces dans le plasma subissent un mouvement diffusionnel et fluide, dans le flux de gaz, à un endroit donné, la moyenne des propriétés du plasma ne change pas en fonction de temps. Autrement dit, le plasma généré par la TIA est considéré comme stable en fonction du temps.

Donc l'idée est de considérer le milieu plasma comme un milieu stationnaire. Un tel traitement du plasma facilite la modélisation du système sinon très difficile à étudier, en prenant en compte tous les phénomènes physiques, à cause de très longs temps de calcul, des difficultés de convergence numérique et des phénomènes physiques impliqués dans le système. L'efficacité et la simplicité de cette façon d'étudier le transfert électromagnétique a déjà été établie [100, 101].

Pour traiter le système comme un système stationnaire, il faut :

- trouver un code capable de résoudre les équations dans des milieux et des géométries complexes : CST microwave studio [®] a été retenu,
- décrire le plasma par sa géométrie et ses propriétés diélectriques,
- définir la géométrie du réacteur,
- définir la géométrie de la torche, à savoir la structure métallique (fixe) avec les deux courts-circuits (variables).

3.1.2 Code de Calcul CST Microwave Studio [®]

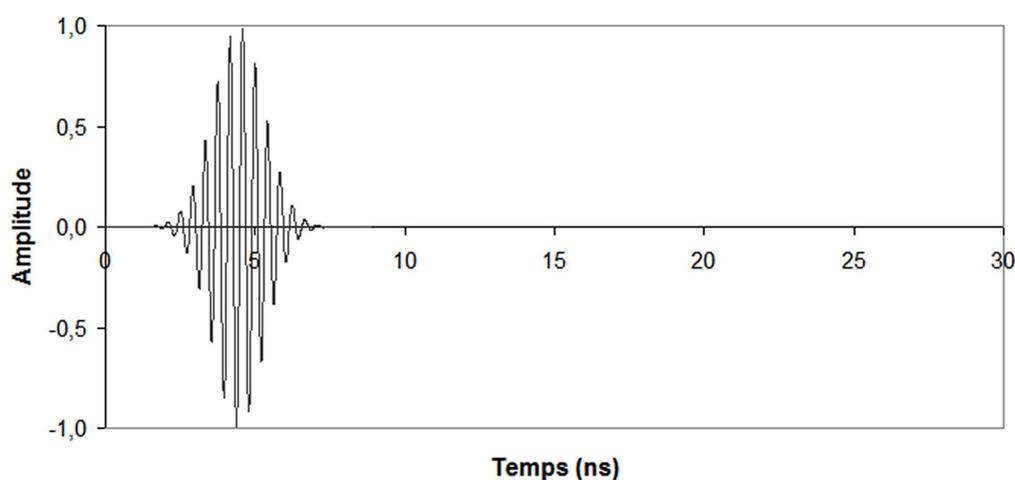


FIG. 41 Signal d'excitation injecté au sein de la structure (signal d'entrée)

Pour réaliser cette étude, le code commercial CST microwave studio [®] a été utilisé. Ce code permet la résolution en trois dimensions des équations de Maxwell dans le milieu et pour des géométries complexes, en utilisant la technique FIT [104].

Il calcule le développement au cours du temps du champ électromagnétique au sein du système. Le signal d'excitation, une impulsion gaussienne temporelle obtenue par transformée de Fourier d'un signal de 1 W sur la gamme de fréquence 2 à 2,8 GHz (Figure 41), est injecté via un port d'entrée. Ce signal se propage dans le système et il est récolté au niveau du port d'entrée (signal de sortie). L'avantage de ce genre de signal d'excitation est que la réponse du système en fonction de la fréquence est obtenue en simultanée. Le code calcule l'évolution au cours du temps de ce signal récolté au niveau du port d'entrée (Figure 42). Quand ce signal se rapproche de zéro (il ne contient plus que les parasites numériques), il est alors possible de calculer la fonction de transfert S , définie comme le quotient entre le signal de sortie et le signal d'entrée. Cette fonction de transfert est une réponse en fréquence du système obtenue à partir de la transformée de Fourier de

la réponse en temps. Dans ce cas précis, comme il y a un seul port, cette fonction de transfert est appelée S_{11} qui signifie que l'entrée d'énergie se fait au niveau du port 1 et l'énergie récoltée est sur le même port. Ce paramètre S_{11} est utile parce qu'il permet de calculer la puissance délivrée au système, P_{sys} , cette quantité correspond à la puissance en Watt absorbée par le réacteur, c'est-à-dire la puissance qui n'est pas réfléchiée par le réacteur pour une fréquence donnée, elle est décrite par l'équation 30 :

$$P_{sys} = 1 - S_{11}^2 \quad (30)$$

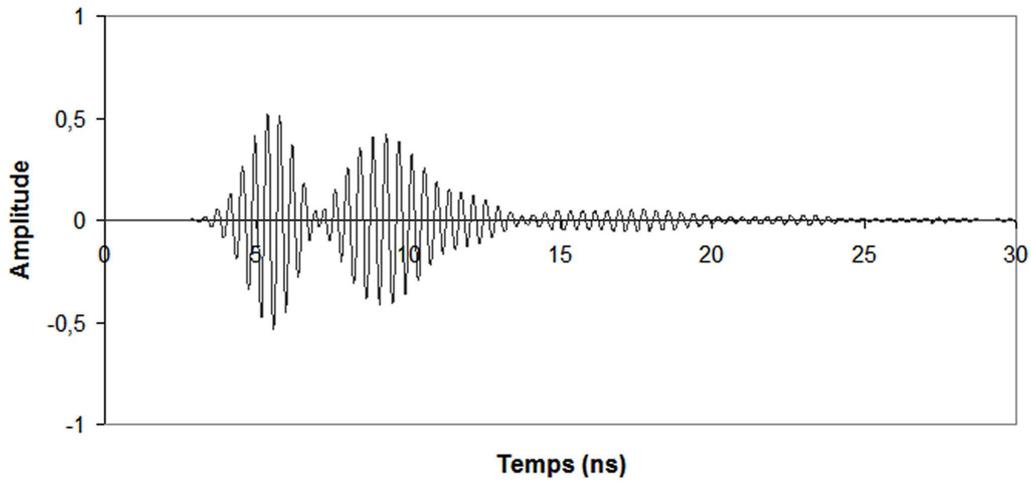


FIG. 42 Amortissement du signal récolté par le port d'entrée après propagation au sein de la structure (signal de sortie)

La convergence du calcul est définie par l'énergie totale (Figure 43) restant dans la structure, elle doit être suffisamment basse pour permettre l'amortissement au voisinage de zéro du signal de sortie : dans cette étude, le seuil d'énergie est fixé à -30 dB. Ceci implique que le calcul est considéré convergent quand l'énergie restant dans le domaine de calcul est égale au millièème de l'énergie fournie par le port d'entrée comme le montre l'équation 31.

$$E(dB) = 10 \log \left(\frac{E_{ent}}{E_{res}} \right) \quad (31)$$

où $E(dB)$ est la ratio d'énergie exprimé en dB, E_{ent} est l'énergie fournie au système et E_{res} l'énergie restant dans le système.

Le réacteur et la torche ont été dessinés en utilisant ce code et comme ils sont

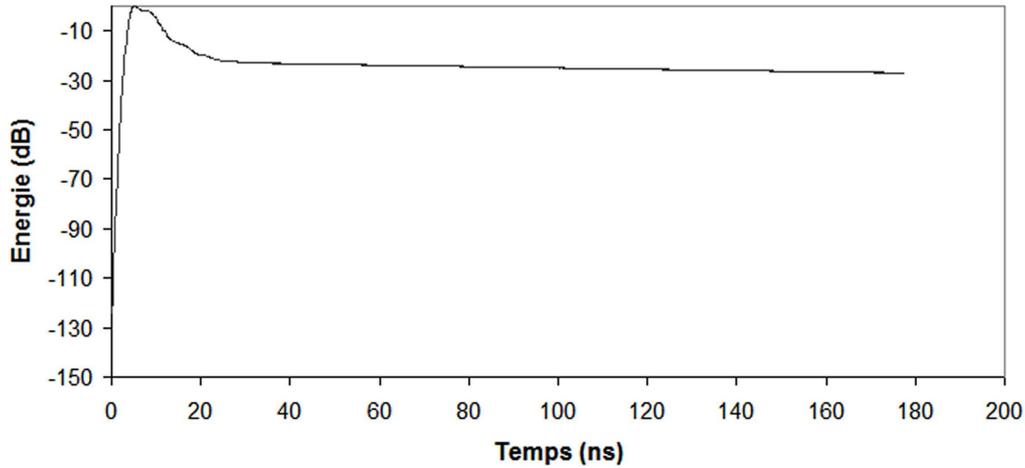


FIG. 43 Evolution temporelle de l'énergie totale au sein de la structure

totalemet métalliques, la condition limite $\vec{E}_{\perp} = \vec{0}$ a été imposée sur toutes les parois métalliques.

La technique de maillage utilisée est appelée PBA (Perfect Boundary Approximation). Ce genre de maillage pour les méthodes FIT a tous les avantages associés à une grille cartésienne. En plus, il permet de modéliser avec précision les conditions limites ayant des formes courbes. De récentes études ont montré que ce type de maillage permet une vitesse de calcul élevée tout en utilisant une quantité de mémoire d'ordinateur assez limitée comparativement à d'autres méthodes de maillage connues comme les maillages tétragonal et hexagonal. Ceci est d'autant plus vrai pour les calculs avec des structures complexes beaucoup plus grandes que la longueur d'onde de l'onde électromagnétique étudiée ($\lambda = 122$ mm à 2,45 GHz) [105]. Un exemple de maillage obtenu pour notre dispositif est donné par la Figure 44. Comme le système modélisé est assez complexe et fin, il a fallu un maillage assez raffiné avec un nombre de mailles dans les systèmes modélisés de l'ordre de 320000.

3.1.3 Description spatiale et discrétisation du plasma

En réalité, le plasma d'argon généré par la torche à injection axiale fonctionnant à l'air libre n'est pas un plasma d'argon pur indépendamment des impuretés présentes dans le gaz plasmagène. A cause du fonctionnement à l'air libre, des espèces venant de l'atmosphère (O_2 , N_2 , H_2O ,...) sont incorporées au plasma par des phénomènes de turbulence et de diffusion. La taille du plasma généré par la torche dépend alors de l'environnement gazeux et ces impuretés sont susceptibles de changer ses propriétés. Cependant, la

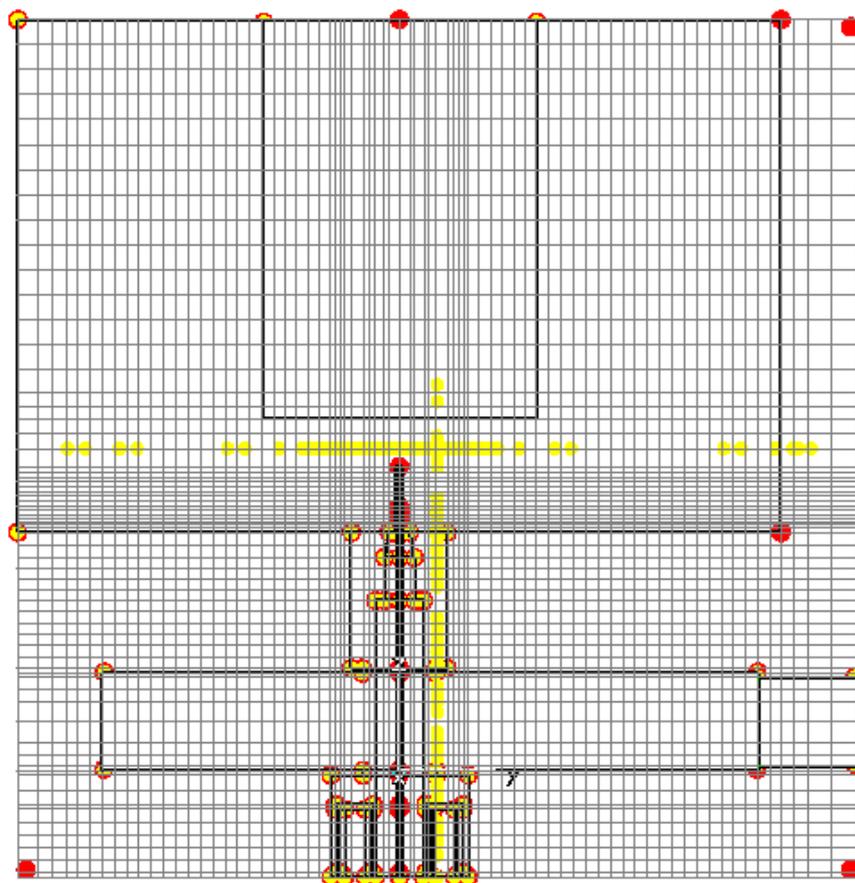


FIG. 44 Le maillage du système de dépôt (TIA, réacteur, porte substrat)

quantification de l'effet de ces espèces est extrêmement difficile sans une étude très approfondie du plasma, soit par des analyses in situ, soit par une modélisation détaillée de dynamique des fluides. Néanmoins, dans tous les cas, des approximations inévitables feraient que les résultats ne seraient pas parfaitement représentatifs du système réel. Il faut aussi prendre en compte le fait que les propriétés du plasma varient en fonction des différents paramètres de fonctionnement tels que le flux gazeux et la puissance micro-onde.

Le plasma a été considéré comme un milieu contenant des électrons chauds et mobiles et des particules lourdes relativement froides et immobiles. Cette approximation est valable pour les plasmas hors équilibre, où la température électronique est de quelques ordres de grandeur plus élevée que la température des lourds. L'hypothèse d'un état stationnaire du plasma en fonction du temps est valable pour des durées relativement longues étant donné que les valeurs moyennes des propriétés du plasma ne changent pas en fonction du temps. Comme il a déjà été établi que la distribution en vitesse des particules dans un plasma généré par TIA est maxwellienne pour chaque espèce [106], la vitesse

moyenne des électrons est donnée par l'équation 7 (cf. Chapitre 1). Pour une température électronique de 17000 K (soit 1,7 eV) [107], une valeur de section efficace de collision électronique, σ , dans le plasma d'argon, de l'ordre de $2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (Figure 45) est obtenue.

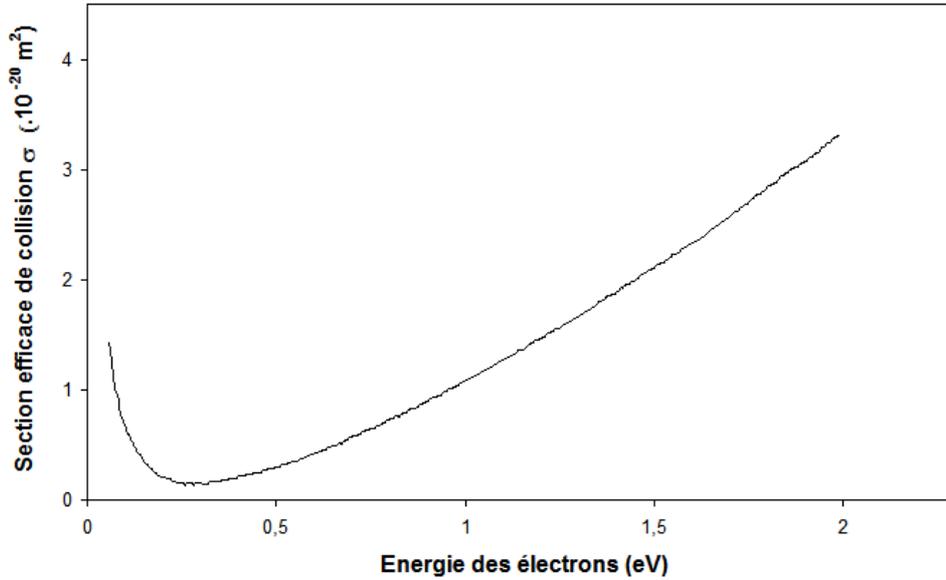


FIG. 45 Valeurs de la section efficace de collision e-Ar en fonction de la température électronique [95]

La fréquence de collision électron-neutre, ν , dépend de la température électronique, de la densité électronique du milieu et de la température des lourds. Comme le système en question est censé fonctionner à pression atmosphérique, la valeur calculée de ν avec les données disponibles est de $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ utilisant les équations 6,32,33 (l'équation 6 Chapitre 1).

$$\nu = \frac{v_i}{\lambda_{e-Ar}} \quad (32)$$

avec

$$\lambda_{e-Ar}(cm) = \frac{10^{-19} \cdot T_{Ar}(K)}{P(Torr) \cdot \sigma(cm^2)} \quad (33)$$

où λ_{e-Ar} est le libre parcours moyen électron-neutre, T_{Ar} (3000K) est la température estimée pour l'argon neutre, $P(760 \text{ Torr})$ est la pression et σ la section efficace de collision.

Cette valeur de fréquence de collision a été gardée constante dans le plasma, en considérant que la pression est la même en tout point du plasma.

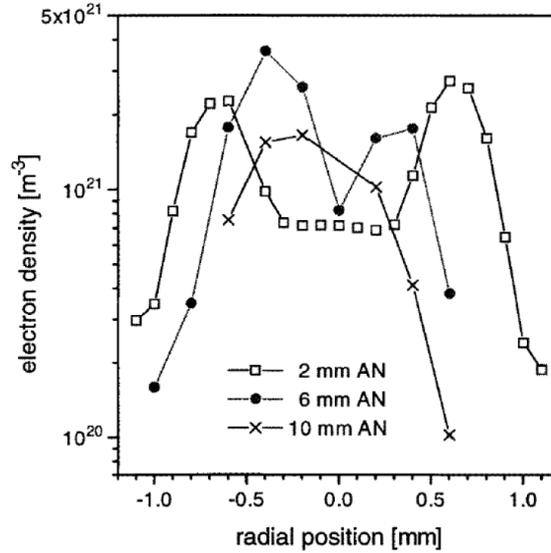


FIG. 46 Gradient de densité électronique observé pour un plasma d'argon généré dans une TIA par Jonkers et al. [107]

Dans des travaux similaires [100, 101], la densité électronique ou autrement dit la fréquence plasma ω_p a été considérée constante ce qui ne représente pas la réalité surtout dans le cas de la TIA. En effet, sur la base des résultats présentés par Jonkers et al. [107], la densité électronique varie de 2×10^{21} à 10^{20} m^{-3} (Figure 46) dans un plasma cylindrique, avec une hauteur de 30 mm et diamètre de 3 mm. La distribution spatiale de la densité électronique présentée [107] est obtenue par la méthode de diffusion Thomson (diffusion de photons de basse énergie par des particules chargées). Cette utilisation de gradients est justifiée étant donné que d'autres études ont montré que les plasmas micro-ondes à pression atmosphérique ont une densité électronique qui varie de 10^{20} à 10^{21} m^{-3} [108]. Étant donné cette inhomogénéité du plasma généré par la TIA et la limitation du code CST microwave studio [®] qui impose de définir un milieu avec des propriétés homogènes, il a fallu décrire le milieu comme composé de plusieurs milieux homogènes. Pour rendre le milieu continu, une discrétisation du plasma en 200 milieux homogènes différents (40 disques sur la hauteur et 5 anneaux concentriques sur le diamètre) a été considérée comme raisonnable. La densité électronique a été fixée à 10^{21} m^{-3} juste au dessus de la buse au centre du plasma et elle décroît axialement et radialement jusqu'à 10^{20} m^{-3} . La densité électronique en dehors du plasma est considérée comme nulle. Cette discrétisation a été réalisée en utilisant le langage VBA et le fichier a été importé sous CST pour effectuer les calculs de dissipation d'énergie électromagnétique (Annexe II). La description spatiale du

plasma est illustrée par la Figure 47. Grâce à cette discrétisation, le plasma est devenu un milieu contenant plusieurs domaines dont les constantes diélectriques sont données par l'équation 34 :

$$\epsilon_{pl} = 1 - \left(\frac{\omega_{pe}}{\omega}\right)^2 \frac{1}{1 - i\left(\frac{\nu}{\omega}\right)} \quad (34)$$

avec ω_{pe} et la pulsation plasma, et ω et la pulsation de l'onde incidente.

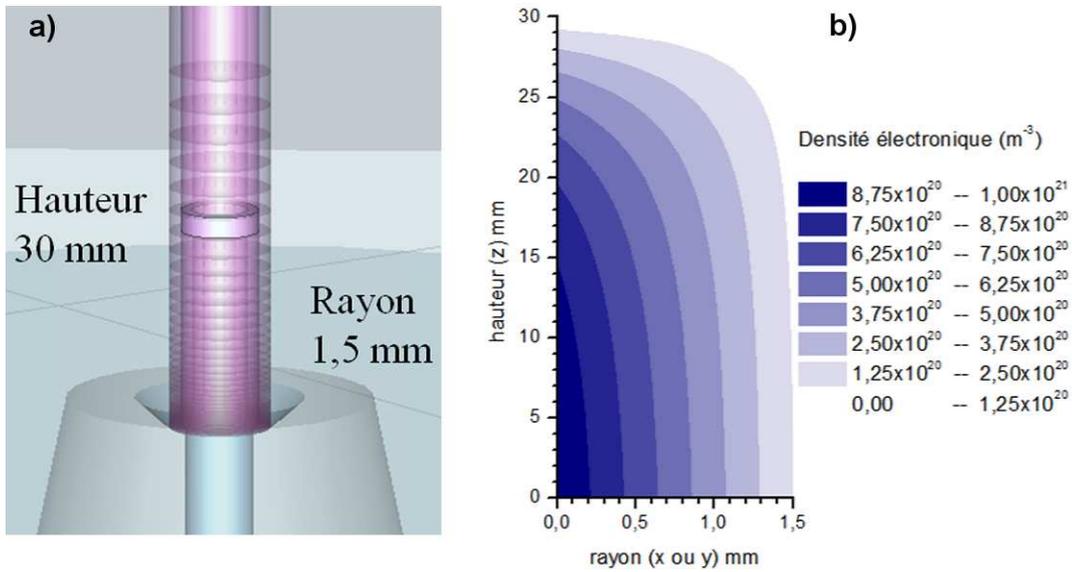


FIG. 47 Cartographie de la densité électronique axisymétrique dans le plasma : a) visualisation des différents milieux homogènes, b) vue en coupe du gradient imposé pour n_e selon la hauteur et le rayon

Les résultats de Jonkers et al. [107](Figure 46) montrent aussi que la densité électronique est moins élevée juste au dessus de buse de la torche au centre du plasma. Néanmoins, cette différence au centre n'est pas censée jouer un rôle majeur sur la propagation d'onde. En effet, le champ électromagnétique ne pénètre pas le plasma jusqu'au centre et donc il n'interagit pas avec cette zone. Sa pénétration dans le plasma est en effet limitée par le fait que la densité électronique, n_e , du plasma est plus élevée que la densité critique, n_c (équation 35) de $6-8 \times 10^{16} m^{-3}$ dans la gamme 2,42–2,45 GHz.

$$n_c = \frac{\epsilon_0 m_e \omega^2}{e^2} \quad (35)$$

Cette densité critique correspond à la densité pour laquelle la pulsation plasma, ω_p devient égale à la pulsation de l'onde incidente, ω . Sachant qu'une onde peut se propager

dans le milieu si $\omega < \omega_p$, les micro-ondes restent donc dans la périphérie du plasma, c'est ce qu'on appelle l'effet de peau ou effet Kelvin, où se fait le transfert d'énergie. Etant donné le gradient de densité électronique au sein du plasma, le champ électrique décroît vers l'intérieur avec une zone de champ nul dans la zone centrale. Dans notre étude, par simplification, cette variation de densité électronique n'a pas été prise en compte.

3.1.4 Description de la torche et du réacteur

La torche et le réacteur ont été dessinés à l'aide du code CST microwave studio [®]. Comme le langage VBA a dû être utilisé pour incorporer les gradients dans le plasma, la torche et le réacteur ont été également définis dans ce même langage.

Les dimensions de la torche prises en compte sont les plus proches possibles des valeurs réelles (Figure 48). La partie correspondant à la torche contient le guide d'onde rectangulaire de longueur variable, la partie de transition coaxiale avec une cavité variable en profondeur, un tube qui sert d'antenne et qui achemine le gaz et un tube coaxial qui entoure l'antenne pour aider à concentrer le champ électrique dans le plasma. Sur une extrémité du guide d'onde, il y a un port d'excitation (port d'entrée) qui représente le magnétron et à l'autre bout se trouve un court-circuit permettant d'ajuster la longueur du guide d'onde. Le magnétron génère les micro-ondes dans une gamme de fréquences allant de 2,425 à 2,475 GHz centrées sur 2,45 GHz. Mais dans le cas présent, comme il fonctionne sur une gamme de puissances délivrées plus basses que la puissance maximale, la fréquence des ondes générées diminue. Elle est estimée pour un fonctionnement entre 500 et 600 W dans la gamme 2,405-2,455 GHz, centrée autour de 2,43 GHz. Cette différence peut suffire à modifier le fonctionnement de la torche. C'est donc cette gamme de fréquences estimée qui sera utilisée pour l'optimisation du dispositif.

Comme la géométrie du dispositif autour du plasma joue un rôle sur le couplage énergétique, dans un premier temps, une optimisation de la longueur du guide d'onde et de la profondeur de la cavité (partie basse de la torche) a été réalisée.

Le réacteur est composé d'un cylindre métallique de diamètre 334 mm et de hauteur 211 mm contenant un porte-substrat de surface 120 mm \times 70 mm représenté sous la forme d'un bloc fixé sur le haut du réacteur au dessus de la torche (Figure 48). Cette approximation de la géométrie du porte-substrat sous forme de bloc métallique est tout à fait justifiée puisque les ouvertures qui existent dans la structure réelle sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde des micro-ondes. Dans un second temps, l'effet du

déplacement du porte substrat est présenté.

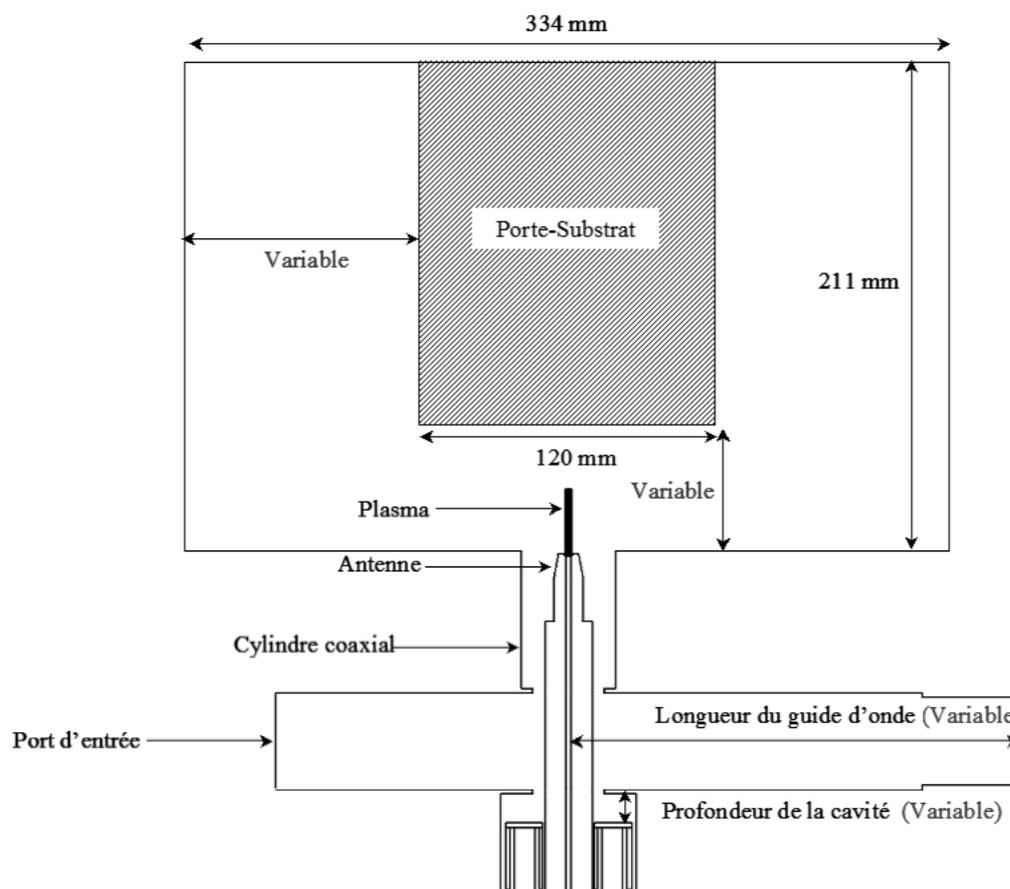


FIG. 48 Schéma du système avec les paramètres géométriques utilisés pour la simulation

3.1.5 Etude du transfert d'énergie dans le système en fonction des caractéristiques de la torche

Les valeurs des paramètres (longueur de guide d'onde et profondeur de la cavité) permettant d'optimiser le transfert énergétique au plasma ont été recherchés.

Dans un premier temps, le plasma a été considéré comme un milieu homogène (un seul domaine) ayant une densité électronique de 10^{21} m^{-3} . La fréquence de collision électrons-neutres a été gardée constante dans tout le plasma avec une valeur de $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Les résultats de la modélisation ont montré que le champ électrique ne pénètre pas dans le plasma et que le plasma se comporte comme un conducteur. Il n'a pas été possible d'obtenir une absorption de puissance pour les fréquences situées dans la zone

de fonctionnement du générateur micro-onde. Dans un second temps, pour se rapprocher du cas réel, des gradients ont été utilisés comme expliqué au paragraphe 3.1.3.

Dans ces conditions, la distribution décrite par la Figure 47 a été utilisée. Une fois ce plasma introduit dans le milieu et décrit par ses propriétés diélectriques, l'influence de la longueur du guide d'onde (180 à 220 mm) et de la profondeur de la cavité (10 à 20 mm) de base de la torche ont été étudiées en vue d'optimiser le transfert d'énergie.

La Figure 49 présente la puissance absorbée en fonction de la fréquence entre 2 et 2,8 GHz pour une longueur du guide d'onde de 200 mm et une profondeur de cavité de 13 mm. Pour rappel, la puissance du signal envoyé dans la structure est de 1 Watt. Le premier pic obtenu autour de 2,018 GHz (Figure 49) est un pic de résonance de la structure dû à sa géométrie (pic de Dirac), indépendant des paramètres de la torche plasma. Ce type de pic n'est pas un pic d'absorption dans le plasma, il s'agit d'un mode de cavité. En revanche, les pics centrés sur 2,165 et 2,42 GHz sont des pics d'absorption dans un milieu diélectrique dispersif comme le plasma, sensibles à des variations des paramètres de la torche. Les pics présents à des fréquences plus élevées sont plutôt des faibles pics d'absorption perturbés par des modes de cavité.

Pour que le transfert d'énergie soit efficace, le pic de puissance absorbée (ou le couplage énergétique) doit être le plus grand possible (proche de 1 Watt) centré dans la gamme de fréquences micro-ondes délivrées par le magnétron (partie grisée sur la Figure 49). Dans le cas présent, des pics d'absorption plasma sont bien présents mais ils ne sont pas centrés sur la fréquence de fonctionnement du magnétron.

Sur l'ensemble des possibilités étudiées, les meilleurs résultats ont été obtenus pour une longueur de guide d'onde de 200 mm et une profondeur de cavité de base de 14 ± 1 mm. D'un point de vue des résultats du modèle, la structure ne semble pas être parfaitement adaptée pour maintenir le plasma parce que le pic de puissance absorbée ne se trouve pas parfaitement dans la zone de fréquence délivrée par le magnétron. Cependant, d'un point de vue expérimental et en supposant que le plasma s'adapte à son environnement, la fréquence de couplage maximum d'énergie n'étant pas loin de la gamme de fréquence opérationnelle du magnétron, cette configuration pourrait permettre de maintenir un plasma.

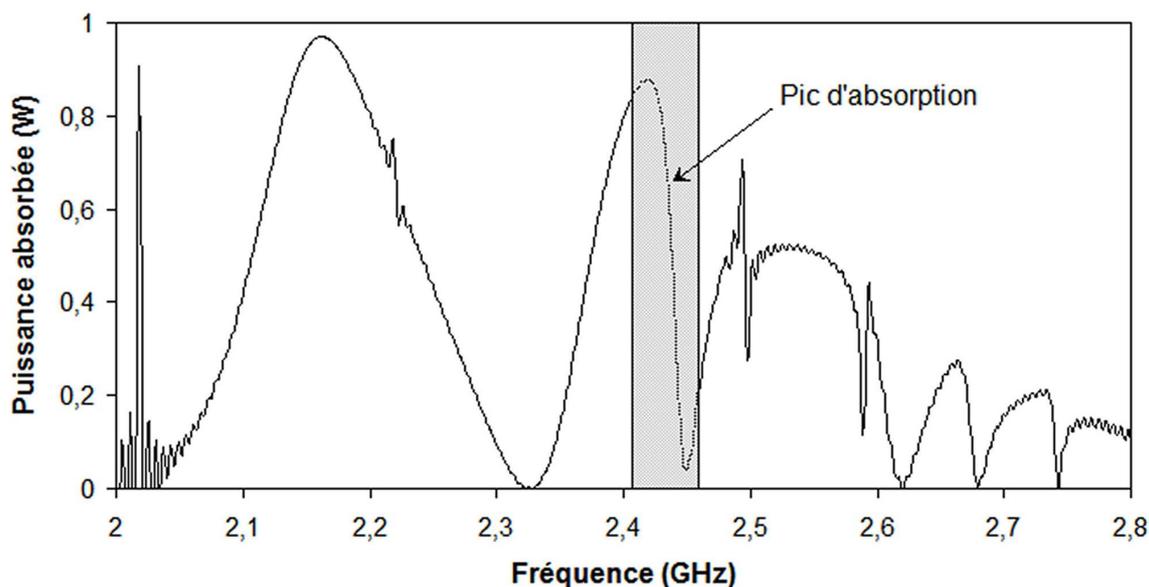


FIG. 49 Puissance absorbée en fonction de la fréquence pour les conditions optimisées (longueur du guide d'onde = 200 mm et profondeur de la cavité = 13 mm)

3.1.6 Effet du déplacement du porte-substrat

Le dispositif utilisé a été conçu pour réaliser des films avec un porte-substrat mobile, ce qui implique que la cavité au dessus de la torche ne serait pas la même en fonction du mouvement du porte-substrat ou dans le cas d'un changement de la hauteur du substrat par rapport à la torche. Le porte-substrat peut se déplacer horizontalement au maximum de 50 mm en x et 50 mm en y (ou de 25 mm en x et 25 mm en y à partir de la position centrale). Pour simplifier le problème, au lieu d'étudier tous les points sur la trajectoire du porte-substrat, seule la position extrême du porte-substrat (centre décalé de 25 mm en x et de 25 mm en y) a été étudiée. Dans le cas d'une similitude des résultats entre cette position et la position centrale du porte-substrat, il serait nécessaire d'étudier d'autres positions pour vérifier si le couplage énergétique dans le plasma varie pour certaines positions.

Les résultats obtenus (Figure 50) montrent une variation du couplage puisque le pic de couplage énergétique est positionné à 2,4 GHz au lieu de 2,42 GHz lorsque le porte-substrat est décalé. Ceci implique que la nature du plasma va être modifiée par rapport au cas où la table est centrée perpendiculairement au dessus de la torche. Par ailleurs, l'allure du pic d'absorption n'est pas tout à fait celle d'un pic d'absorption dans un milieu dispersif parce qu'il interfère avec des pics de résonance. Ceci peut également contribuer à perturber le transfert énergétique au plasma.

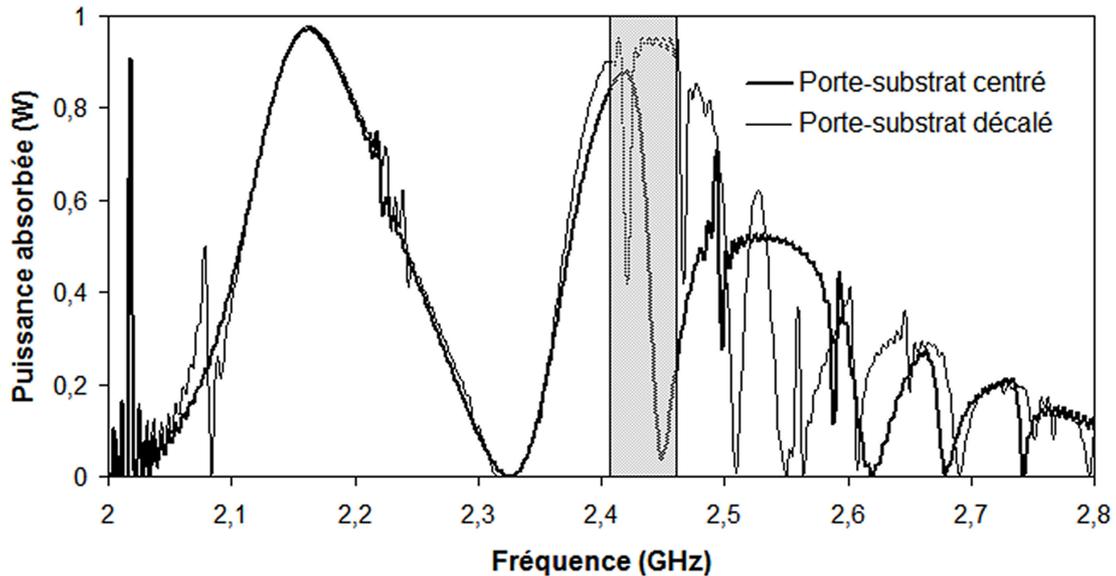


FIG. 50 Puissance absorbée en fonction de la fréquence pour les conditions optimisées (longueur de guide d'onde = 200 mm et profondeur de la cavité = 13 mm)

Après avoir observé la modification du couplage énergétique, nous nous sommes intéressés à la distribution du champ électrique dans le plasma. La Figure 51 montre une différence de la distribution spatiale de ce champ en fonction de la position du porte-substrat. Dans le cas où le porte-substrat est centré, le champ électrique est plus intense sur la buse de la torche comparativement au cas où le porte-substrat est déplacé. La présence d'un champ asymétrique relativement intense dans le réacteur est évidente dans le cas où le porte-substrat est déporté. L'énergie correspondante n'est pas dissipée dans le plasma ce qui n'est pas favorable à son maintien. Cette présence de champ électrique dans le réacteur pour 2,43 GHz est due à la géométrie. Par ailleurs, le fait qu'il soit mis en évidence pour une fréquence de 2,43 GHz explique la perturbation du pic d'absorption illustrée par la Figure 50, autour de cette fréquence. Etant donné que le champ est faible autour de la buse, le plasma risque d'être moins bien fourni en énergie micro-onde. Donc pour avoir un plasma de mêmes caractéristiques que dans le cas du porte-substrat centré, il faudra apporter plus d'énergie. Le déplacement du porte-substrat peut donc rendre le plasma instable ou même l'éteindre. Expérimentalement, pour une puissance de 500 W, une extinction du plasma a été effectivement observée dans le cas où le porte-substrat a été déplacé.

3.1.7 Bilan

Il a été établi, à partir de l'étude préliminaire, que le dispositif est susceptible de maintenir un plasma généré par une TIA en considérant des gradients de propriétés au

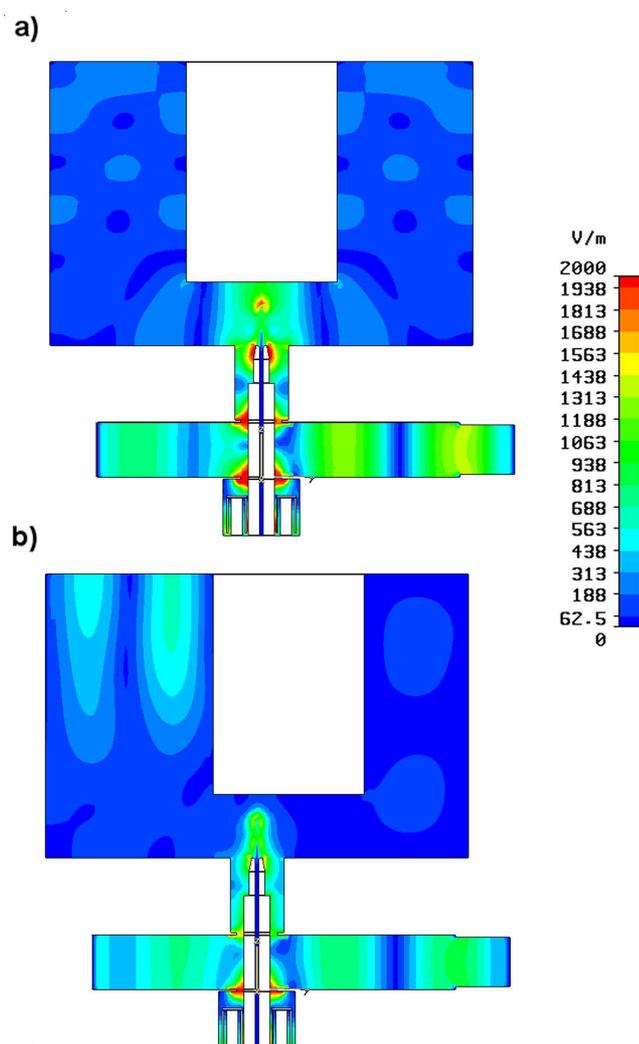


FIG. 51 Distribution du champ électrique à 2,43 GHz dans le cas où a) le porte-substrat est centré b) le porte substrat est positionné à 25 mm en x et 25 mm en y par rapport à son centre

sein de celui-ci. Mais, l'existence d'un mode de cavité dans la zone proche de la zone d'intérêt et l'incapacité à obtenir un maximum autour de 2,43 GHz est un handicap pour l'exploitation d'une telle configuration. Par ailleurs, il a été établi qu'il paraît difficile de concevoir un réacteur fermé avec un porte-substrat exécutant un mouvement en 2-D, autrement dit, un système fermé dans lequel l'environnement autour de la torche impose un changement de propriétés du plasma dans le temps. Le réacteur tel quel n'est pas adapté à la réalisation de dépôts par PECVD. Ces résultats ont donc conduit à chercher une nouvelle configuration géométrique permettant de remédier à ce problème.

3.2 Optimisation du couplage micro-ondes-plasma

Comme nous l'avons déjà détaillé dans le paragraphe précédent, les problèmes de stabilité liés au couplage énergétique du plasma rendent nécessaire une modification de la géométrie du réacteur. Dans un premier temps, une solution a été recherchée pour le modifier de telle façon que la géométrie autour de la torche ne change pas si le porte-substrat est en mouvement. La solution a donc été de limiter la hauteur du réacteur et de le ramener à la forme d'un cylindre. Cette modification présente également l'avantage de diminuer la possibilité de présence d'ondes stationnaires dans le réacteur par l'absence de points de concentration du champ électrique. En pratique, la mise en oeuvre de cette solution a consisté à introduire une grille métallique au niveau du porte-substrat (Figure 52). Une telle modification est susceptible de modifier le flux du gaz dans le réacteur. Pour minimiser cet effet, cette grille métallique doit être suffisamment perforée pour ne pas perturber la circulation des gaz dans le réacteur, tout en jouant le rôle d'écran pour les micro-ondes en imposant la condition limite de $\vec{E} = \vec{0}$.

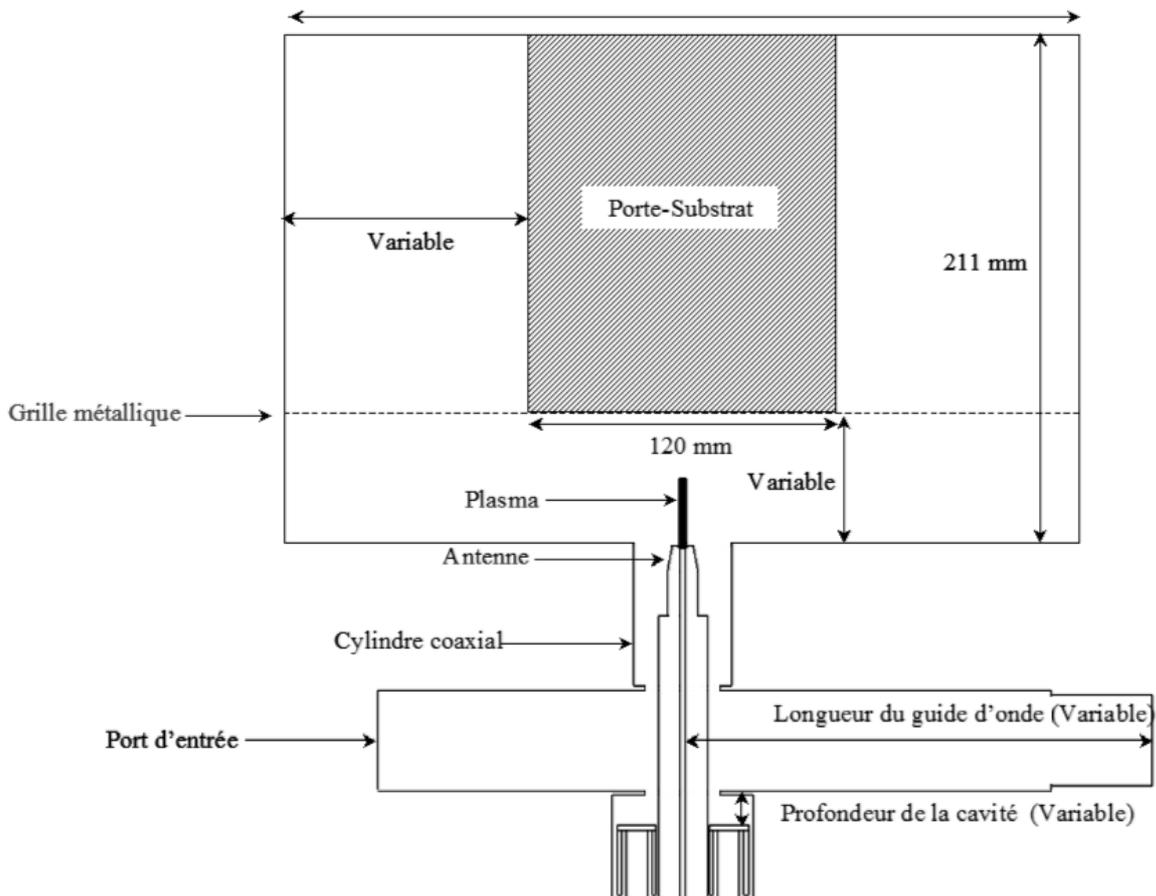


FIG. 52 Schéma du système après positionnement d'une grille métallique au niveau du porte-substrat

Le réacteur a été redessiné en VBA sous la forme d'un cylindre de même diamètre que dans la première partie de l'étude mais avec la grille métallique qui réduit le volume étudié. Une étude détaillée de cette configuration a été menée pour un plasma d'argon en considérant la discrétisation du plasma présentée au début de ce chapitre. Grâce à cette modification, la géométrie à modéliser est réduite, d'où un nombre de mailles de 230000 au lieu de 320000 et un temps de calcul réduit de 50 à 35 minutes. La comparaison des résultats obtenus avec et sans grille montre surtout une différence dans l'allure et l'amplitude du pic de puissance absorbée dans la gamme de fonctionnement du générateur (Figure 53). Ce premier résultat met en évidence l'effet positif de cette modification de structure. L'étude du couplage peut donc être affiné pour comprendre le comportement de la torche avec cette nouvelle géométrie et définir si elle peut permettre de réaliser des dépôts à pression atmosphérique. Une étude détaillée de l'effet de la longueur du guide d'onde et de la profondeur de la cavité a été à nouveau menée pour rechercher les valeurs optimales des paramètres de la torche de façon à optimiser le transfert d'énergie électromagnétique.

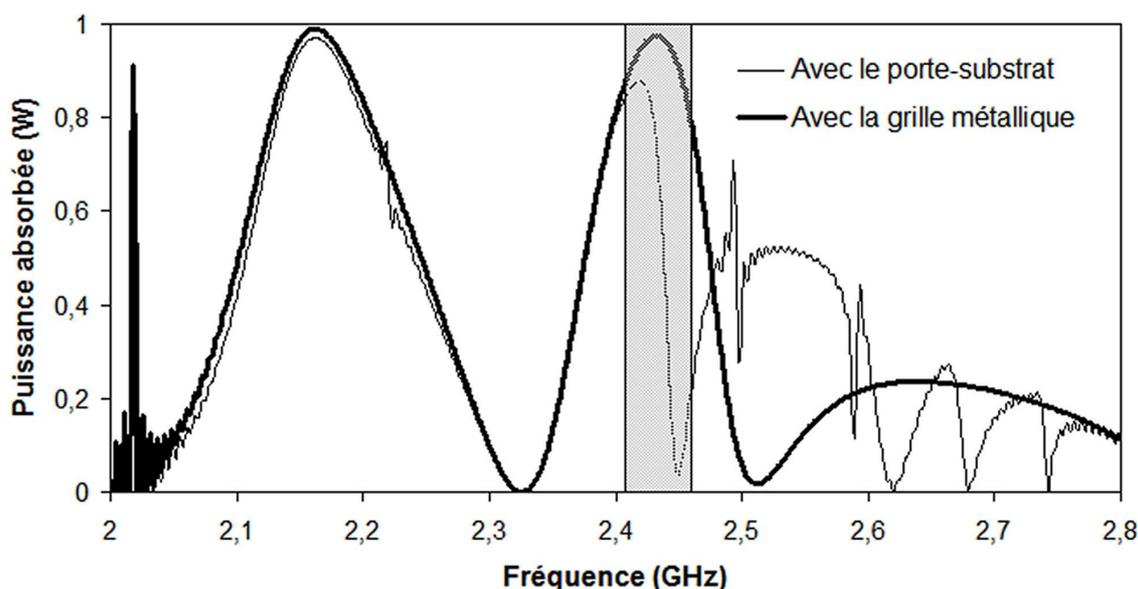


FIG. 53 Comparaison de la puissance absorbée en fonction de la fréquence avec et sans la grille métallique (longueur de guide d'onde = 200 mm, profondeur de la cavité = 13 mm)

3.2.1 Optimisation de la longueur du guide d'onde

Quelles que soient les conditions de calcul, les pics de résonance et d'absorption présents au paragraphe 1.1.5 sont visibles. L'évolution de la position et de l'intensité des trois pics cités précédemment a été étudiée en fonction de la longueur du guide d'onde, en fixant la profondeur de la cavité à 13 mm à partir de la partie basse du guide d'onde.

La longueur du guide d'onde varie de 180 mm à 220 mm, avec des intervalles de 5 mm. La hauteur du réacteur est fixée à 50 mm car cette valeur semblait être une valeur raisonnablement proche de celle envisagée pour le positionnement du porte-substrat lors de la réalisation d'un dépôt.

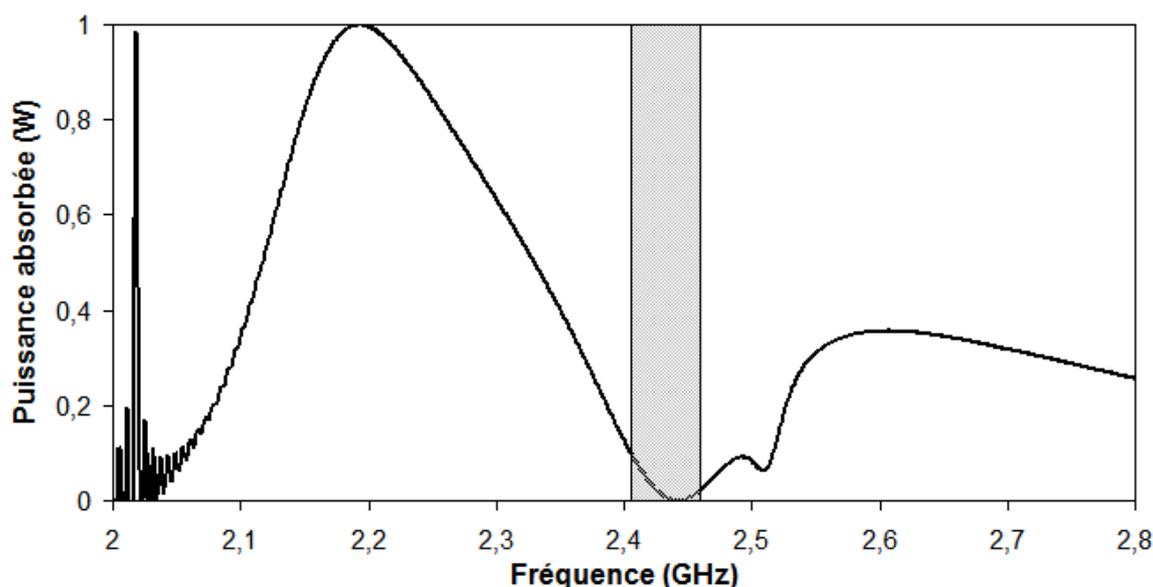


FIG. 54 Une courbe de puissance absorbée en fonction de la fréquence (longueur de guide d'onde = 180 mm, profondeur de la cavité = 13 mm)

Pour une longueur de guide d'onde de 180 mm, le premier pic centré sur la fréquence de 2,018 GHz correspond à un pic de résonance de la cavité, qui ne se déplace pas en fonction du changement des paramètres de la torche. Le deuxième pic est centré sur la valeur de 2,193 GHz mais il s'étale de 2,05 à 2,436 GHz. Il est couplé à environ 100%. Ce pic est large, sans oscillation, il pourrait donc théoriquement maintenir un plasma (Figure 54). En revanche, le générateur micro-ondes utilisé ne fonctionne pas dans cette gamme de fréquence. La puissance absorbée dans le système est donc inférieure à 10%. Le troisième pic intéressant, dans notre cas par rapport aux caractéristiques du générateur, est centré sur 2,49 GHz avec un couplage de 9% maximum. Donc, une telle configuration n'est pas intéressante car un plasma d'argon ne peut pas être maintenu avec un couplage aussi faible.

En augmentant la longueur du guide d'onde, les deux pics d'absorption se décalent vers les basses fréquences. En terme d'amplitude de couplage, il n'y a aucun effet sur le premier de ces deux pics. Par contre pour le deuxième, le couplage s'améliore : ce pic se décale vers la zone de fonctionnement du générateur et il devient plus large. Il se déplace

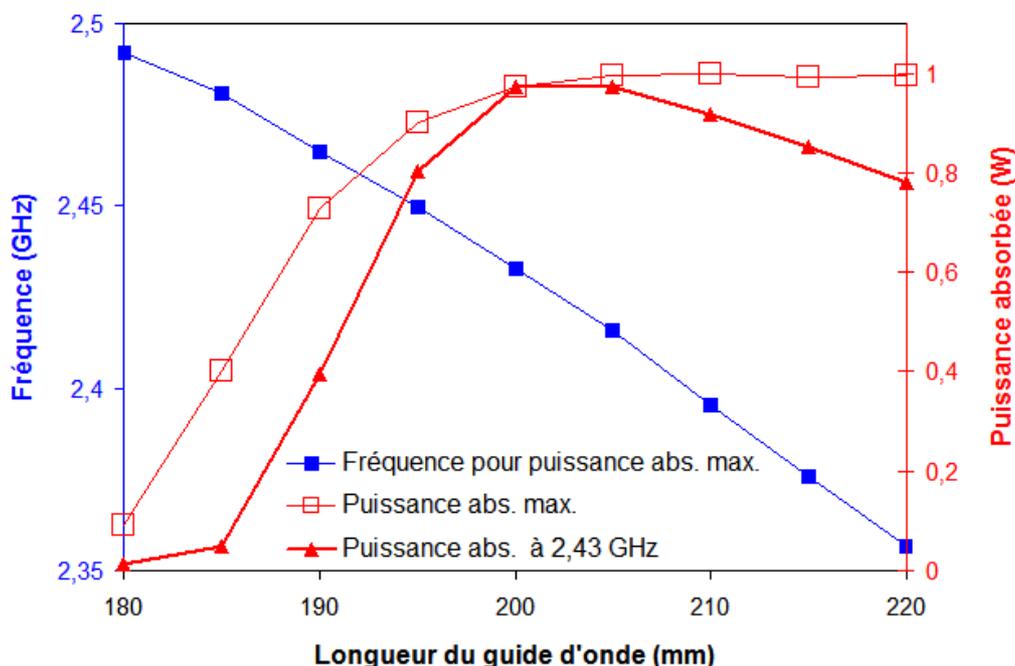


FIG. 55 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 50 mm)

vers une fréquence plus basse, selon une variation d'allure linéaire, de 0,017 GHz à chaque variation de 5 mm de la longueur du guide d'onde (Figure 55). Pour une longueur de guide d'onde de 195 mm, il est centré autour de 2,45 GHz et l'amplitude de couplage s'élève à 90%, cette condition semble convenable pour maintenir un plasma d'argon. La position et l'amplitude de ce pic s'améliorent quand la longueur du guide d'onde atteint 200 mm. Il est alors centré sur 2,43 GHz avec une amplitude de couplage de plus de 97%.

En augmentant encore la longueur du guide d'onde, le pic de couplage se décale vers les basses fréquences sans grande variation d'amplitude. En pratique, quand la torche fonctionne à une puissance comprise entre 500 et 600 W, la fréquence est centrée autour de 2,43 GHz dans la gamme 2,405 à 2,455 GHz. Il semble donc que, pour une longueur de guide d'onde comprise entre 197 mm et 205 mm, le transfert énergétique dans le système est favorable au maintien d'un plasma d'argon.

Dans un deuxième temps, la profondeur de la cavité a été modifiée de 8 à 18 mm en gardant la longueur de guide d'onde à 200 mm (Figure 56). La puissance absorbée dans la gamme de fonctionnement du générateur est extrêmement sensible à ce paramètre. Le pic de couplage se déplace vers les fréquences inférieures lorsque la profondeur de la cavité croît alors que la puissance absorbée augmente. La profondeur qui donne des

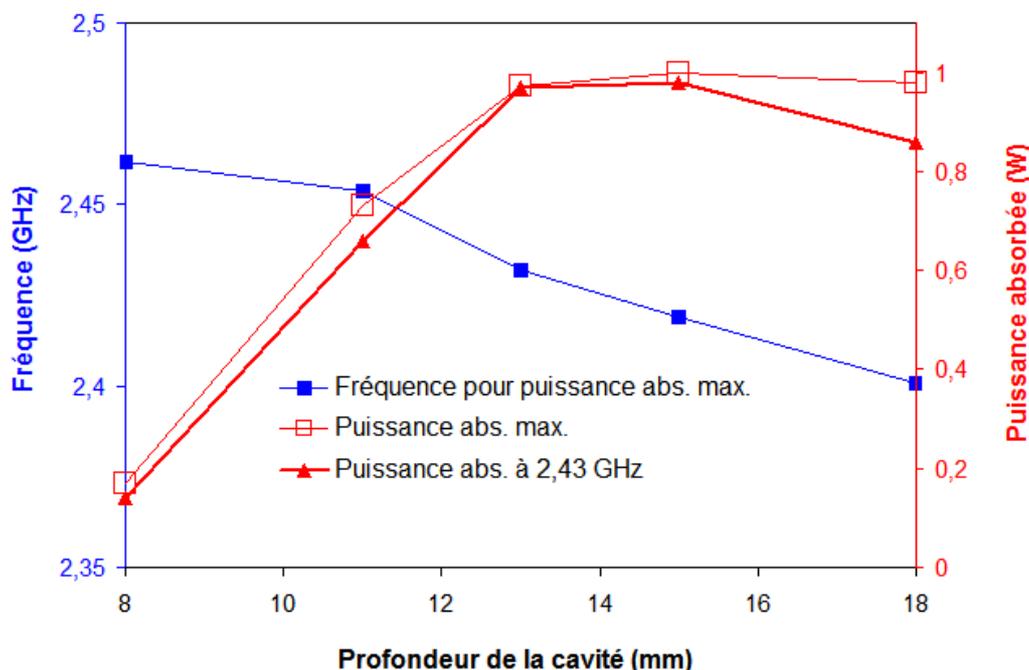


FIG. 56 Effet de la profondeur de la cavité sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz, (longueur du guide d'onde= 200 mm et hauteur du porte-substrat= 50 mm)

résultats de couplage optimaux se situe à 14 ± 1 mm.

3.2.2 Effet de la hauteur du porte-substrat

Le positionnement idéal du porte-substrat par rapport au plasma pour la réalisation de dépôt n'étant pas connue à ce stade de l'étude, il a été décidé d'étudier l'influence de ce paramètre. Des valeurs autres que celle de 50 mm pour la distance buse/porte-substrat ont été testées : les valeurs 30 mm et 70 mm ont été retenues. L'étude de distances plus petites que 30 mm semblaient inutile à étudier par modélisation, car pour de telles valeurs, le porte-substrat peut entrer dans la zone lumineuse du plasma et donc modifier sa géométrie en venant "s'écraser" sur le substrat. Les hypothèses de base et les approximations retenues pour cette étude ne seraient alors plus valables. La distance maximale de 70 mm semble raisonnable car il est peu probable, vu la taille du plasma, que le substrat soit placé aussi loin dans le cas d'un dépôt. Pour chaque cas d'étude, la hauteur du porte-substrat correspond aussi à la hauteur de positionnement de la grille.

Les résultats des calculs (Figure 57) montrent que la variation de la hauteur du porte substrat ne modifie pas les courbes de la puissance absorbée par le plasma, P_{sys} , dans la gamme de fréquences délivrées par le magnétron. L'allure du pic, sa position et son

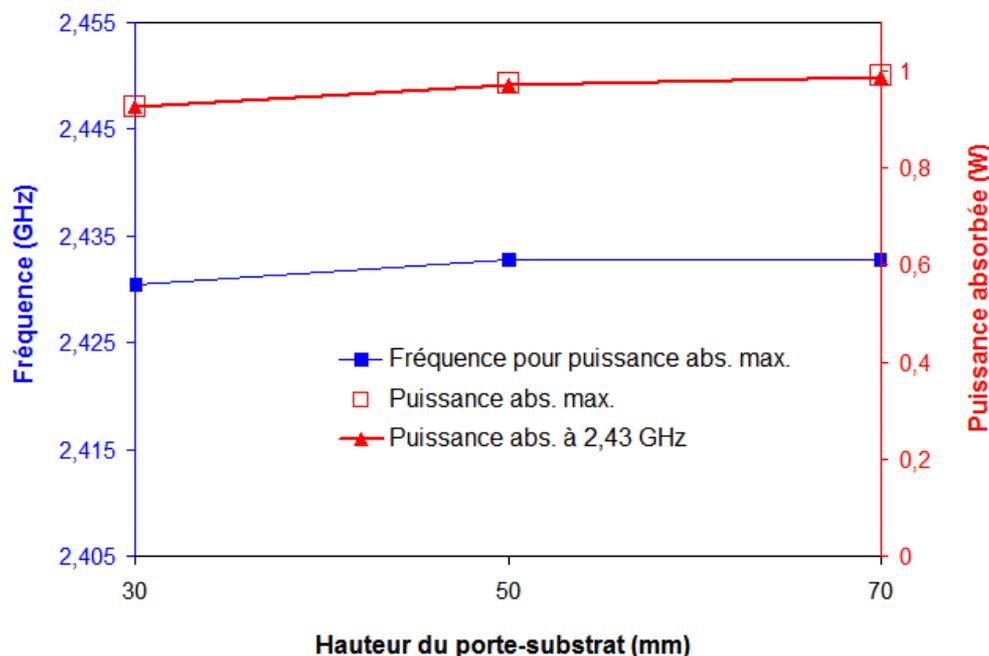


FIG. 57 Effet de la hauteur du porte-substrat sur le positionnement en fréquence, la puissance absorbée maximum et la puissance absorbée à 2,43 GHz, (longueur du guide d'onde = 200 mm et profondeur de la cavité = 13 mm)

amplitude restent similaires.

En terme de champ électrique (Figure 58), pour les différentes hauteurs, le maximum est systématiquement concentré au niveau de la buse de la torche et le plasma est bien enveloppé par le champ électrique. L'intensité du champ électrique dans le réacteur en dehors de la zone plasma est négligeable.

Pour une fréquence d'excitation de 2,43 GHz, la distribution de la valeur absolue du champ électrique est identique pour les trois configurations et les valeurs d'intensité diminuent quand la hauteur du réacteur augmente. Mais il faut noter que, pour une hauteur du réacteur de 30 mm, il y a une concentration du champ électrique relativement élevée au niveau du porte-substrat ce qui pourrait contribuer à chauffer le substrat. Pour résumer, un changement de la hauteur du réacteur ne modifie pas le couplage énergétique. La hauteur du porte-substrat par rapport à la torche peut donc être modifiée sans incidence sur le plasma.

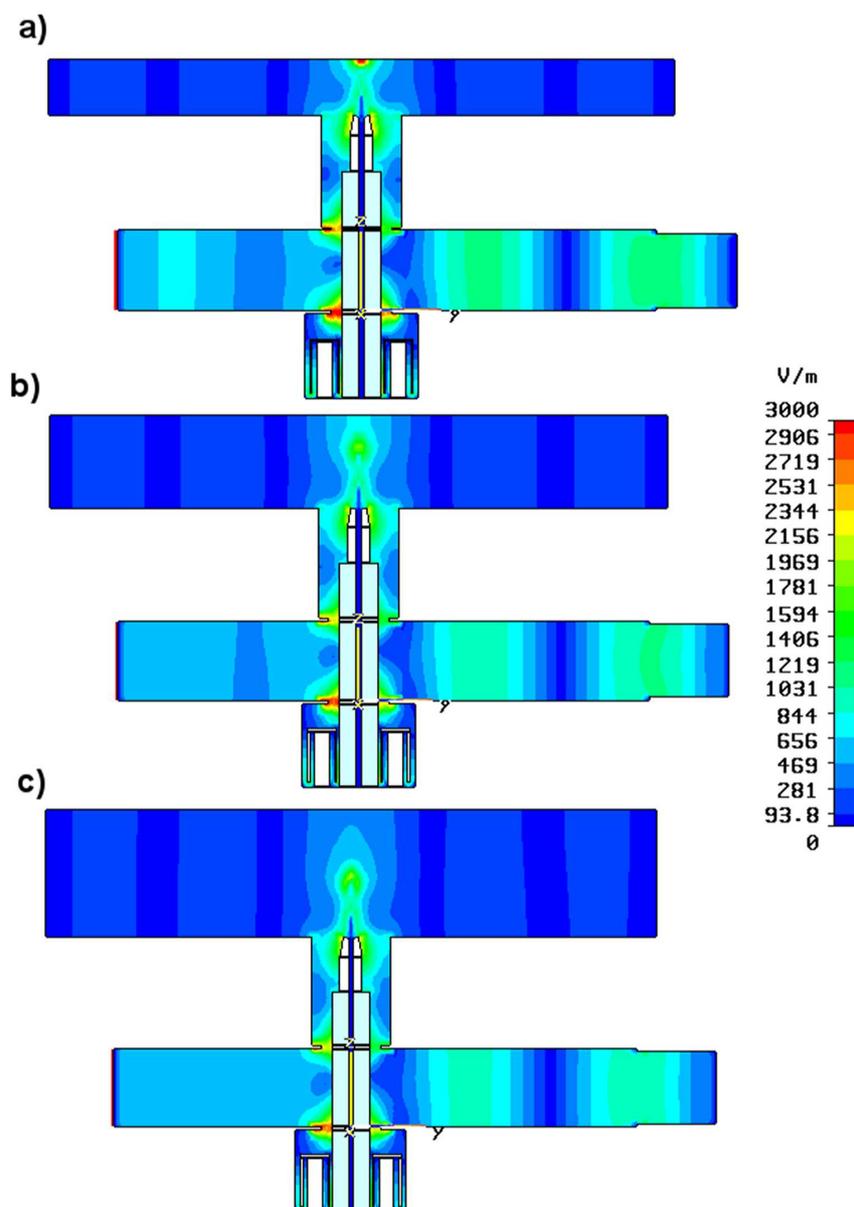


FIG. 58 Distribution du champ électrique à 2,43 GHz dans un réacteur (longueur de guide d'onde = 200 mm, profondeur de la cavité = 13 mm) avec un porte-substrat positionné à a) 30 mm b) 50 mm c) 70 mm de la buse de la torche

3.2.3 Conclusion

Une méthode simple a été développée pour étudier le couplage de l'énergie électromagnétique dans le plasma par la résolution des équations de Maxwell. Le but était de comprendre et d'optimiser le fonctionnement du réacteur afin de réaliser un dépôt. Pour effectuer cette étude, une description détaillée du plasma (géométrie et diélectrique), de la torche et du réacteur au plus proche de la réalité a été nécessaire.

Les résultats de ces simulations ont montré qu'il est possible d'incorporer une torche

à injection axiale fonctionnant à pression atmosphérique dans un réacteur métallique cylindrique. Grâce à ces résultats, la géométrie du réacteur a été modifiée pour être plus adaptée au maintien d'un plasma. L'étude du paramètre S_{11} , en modifiant les différents paramètres de torche, a permis de trouver un point de fonctionnement avec un transfert optimal de puissance (longueur de guide d'onde = 202 ± 4 mm et profondeur de la cavité = 14 ± 1 mm). Le réacteur de APPECVD a été conçu en utilisant ces résultats. Dans le cas du réacteur contenant le porte-substrat sans grille au-dessous du substrat, le plasma n'est pas stable lors de mise en mouvement de celui-ci. Une fois la grille mise en place, le plasma est stable et visiblement peu perturbé par la position du porte-substrat. Ceci confirme l'utilité de la simulation d'un système simplifié. Les résultats concernant les paramètres optimaux pour le fonctionnement de la torche ont été également confirmés par les résultats expérimentaux. Ce travail est particulier à un dispositif de dépôt donné mais cette façon de traiter le problème du couplage énergétique dans le plasma est efficace, rapide et permet d'éviter de travailler par essai-erreur.

3.3 Etude de la possibilité d'auto-allumage du plasma dans le réacteur

3.3.1 Introduction

Après avoir étudié la possibilité de garder le plasma allumé dans le réacteur APPECVD et réalisé en conséquence les adaptations dans le réacteur, nous nous sommes intéressés à la question de l'auto-allumage du plasma. En effet, il est nécessaire dans un tel système de concentrer le champ électrique à l'aide d'une tige métallique au niveau de la buse de la torche pour déclencher l'allumage du plasma. Pour envisager un auto-allumage il faut étudier l'absorption des micro-ondes dans le réacteur sans plasma et optimiser les paramètres qui peuvent jouer un rôle dans son amorçage.

Dans ce but, une étude avec un analyseur de réseau (décrit en Chapitre 2) a été menée de façon à comprendre la réponse du réacteur au signal électromagnétique. Un analyseur de réseau est un instrument utilisé pour étudier les propriétés électriques des réseaux, surtout celles de transmission et de réflexion en évaluant la fonction de transfert S . En utilisant cet appareil de mesure, il est possible d'étudier ce paramètre en fonction de la fréquence du signal entre 300 kHz à 20 GHz.

Dans le cas présent, le magnétron a été remplacé par le port d'excitation de l'analyseur de réseau et la réflexion a été étudiée sur ce même port. Cette étude a été réalisée avec le réacteur cylindrique (diamètre de 334 mm) comportant deux fenêtres en quartz et une grille métallique au niveau du porte-substrat. La puissance du signal incident est de 1 Watt. Comme la réflexion a été évaluée sur le même port que l'excitation et qu'il n'y a pas d'autre port d'excitation, la matrice du paramètre S se réduit à un seul élément S_{11} déjà présenté dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre. Ce paramètre représente la quantité de signal réfléchi par rapport au signal de départ. Le domaine de l'étude porte sur l'intervalle compris entre 2 et 2,8 GHz. Il faut savoir que, dans cette étude, l'optimisation va être réalisée sur une fréquence de 2,45 GHz, étant donné qu'il n'y a pas de plasma présent et que la puissance nécessaire pour l'allumage n'est pas connue. Elle pourrait être bien plus élevée que la puissance nécessaire pour le fonctionnement de la torche lors des dépôts.

Les données reçues de l'analyseur de réseau comportent un fond continu et s'expriment en dB. Elles ont été traitées pour enlever le fond continu en considérant que celui-ci est indépendant de la fréquence du signal et que la valeur minimum de S correspond à 0 dB. Une fois le fond enlevé, ce paramètre S_{11} (dB) a été converti en S_{11} (lin) exprimé selon une échelle linéaire par la relation suivante (équation 36) :

$$S_{11}(lin) = 10^{\frac{S_{11}(dB)}{10}} \quad (36)$$

Cette conversion d'unité est nécessaire car le paramètre le plus facile à comprendre est la puissance absorbée par le système ($1 - S_{11}^2$) qui est calculée en utilisant le S_{11} (lin). Les résultats sont présentés sous forme de puissance absorbée en fonction de la fréquence sur la plage de 2 à 2,8 GHz, pour une géométrie donnée du réacteur. Pour que les conditions soient favorables à l'auto-allumage il faut que le paramètre $1 - S_{11}^2$ avoisine 1 W dans le domaine de fréquences du magnétron (2,425 à 2,475 GHz). Une courbe représentative, obtenue suite aux mesures, est montrée ci-dessous (Figure 59).

La condition $(1 - S_{11}^2) \approx 1$ W est une condition nécessaire mais non suffisante pour l'auto-allumage du plasma. L'autre condition nécessaire est la concentration du champ électrique autour de la buse de la torche pour permettre l'excitation du gaz en plasma.

Comme la torche fonctionne avec des puissances supérieures à 400 Watts, il n'est pas possible d'allumer ou de stabiliser le plasma en utilisant un analyseur de réseau. Mais comme la réponse d'un circuit micro-onde reste la même quelle que soit la puissance, les résultats sont valables pour des signaux de plus haute puissance.

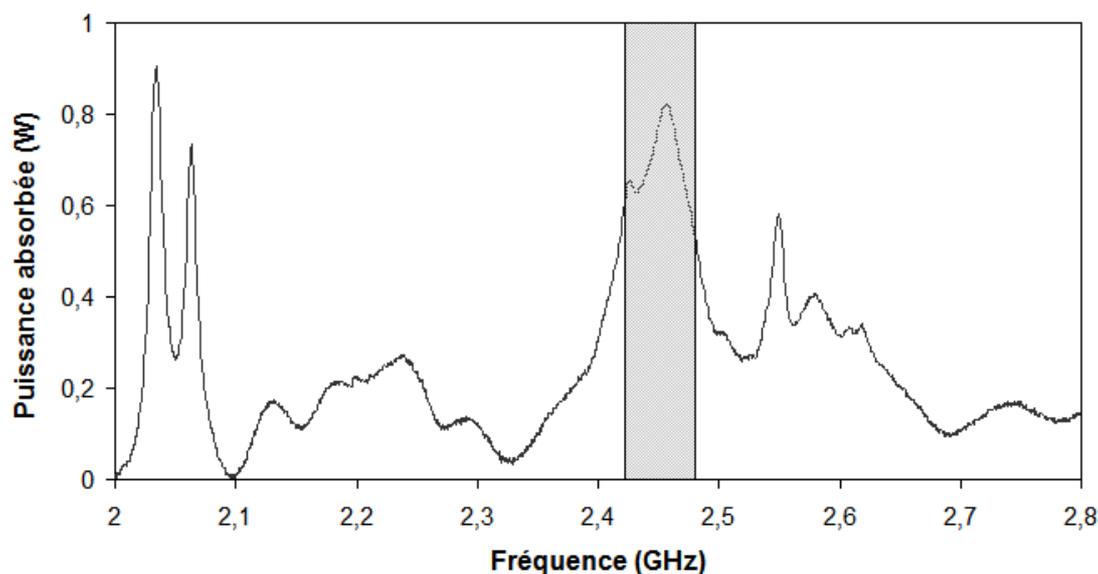


FIG. 59 Spectre typique obtenu par l'analyseur de réseau pour une puissance incidente de 1 W

L'étude réalisée porte sur l'influence :

- des paramètres de la torche (longueur du guide d'onde, profondeur de la cavité),
- de la hauteur du porte-substrat.

La longueur du guide d'onde varie entre 175 et 220 mm et la hauteur du porte-substrat entre 15 et 50 mm. La profondeur de la cavité, après quelques essais, a été conservée constante à une valeur de 13 mm, puisque c'est la seule valeur pour laquelle le système a une réponse dans la gamme de fréquences intéressante. Les paramètres de sortie sont la fréquence pour une puissance absorbée maximale dans la gamme de fréquences délivrées par le magnétron et la puissance absorbée à 2,45 GHz.

3.3.2 Effet des paramètres de la torche

Il a été établi au début de cette étude que le dispositif est très sensible au changement de profondeur de la cavité et les meilleurs résultats ont été obtenus pour une valeur de 13 mm. Cette valeur correspond à la valeur optimale pour maintenir le plasma allumé, d'après les résultats de simulation et les résultats expérimentaux. Pour les autres valeurs, le fond continu est très élevé et donc les pics d'absorption ne sont donc pas visibles. Pour chaque hauteur du réacteur (15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm et 50 mm), la longueur du guide d'onde a été modifiée.

Dans un premier temps, la hauteur du porte-substrat est fixée à 15 mm de la buse de

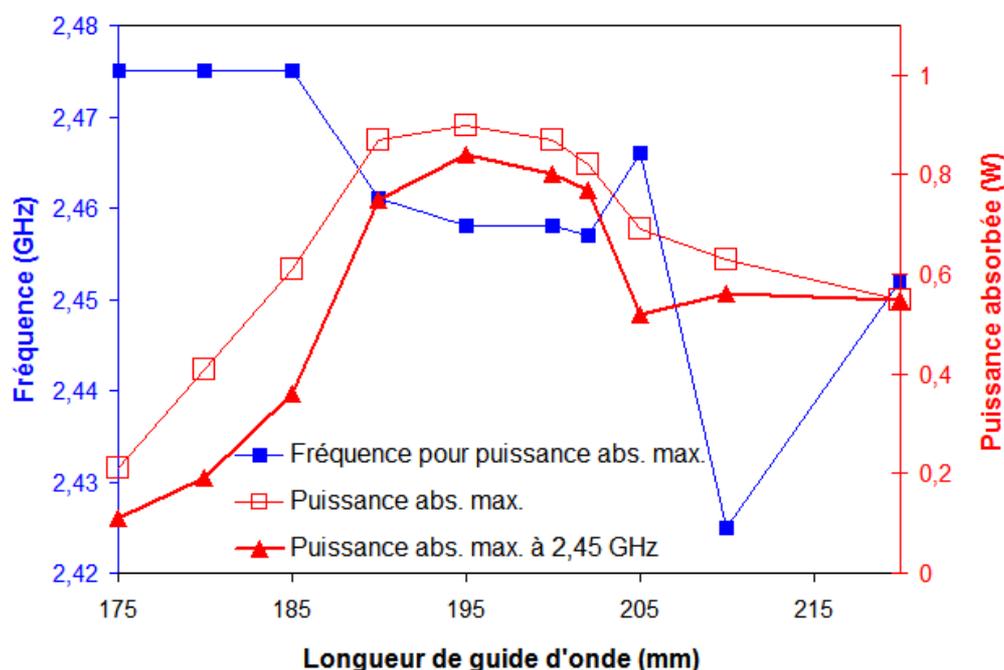


FIG. 60 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 15 mm)

la torche et la longueur du guide d'onde varie de 175 à 220 mm. La Figure 60 montre l'évolution de la puissance absorbée maximum, la fréquence correspondante et la valeur de P_{abs} à 2,45 GHz en fonction de la longueur du guide d'onde. Pour les plus petites valeurs (175 à 185 mm), il n'y a pas de pic dans la zone d'intérêt (2,425–2,475 GHz). Le point le plus haut dans cette zone est situé à 2,475 GHz, mais il correspond au début d'un pic trop éloigné de la gamme de fréquences délivrées par le magnétron. En augmentant cette longueur de 190 à 202 mm, un pic apparaît dans la zone intéressante avec un couplage de plus de 80% et de plus de 75% à 2,45 GHz. Cette gamme de longueur de guide est visiblement favorable pour l'auto-allumage du plasma. Par ailleurs, ces valeurs correspondent aux valeurs nécessaires au maintien du plasma dans le réacteur. A partir de 205 mm, l'amplitude du couplage dans la zone d'intérêt chute à une valeur proche de 60 %. Ces conditions ne sont donc plus favorables à un auto-allumage.

Quand la hauteur du réacteur passe à 20 mm, la fréquence de couplage maximum se situe vers 2,475 GHz pour des longueurs de guide d'onde jusqu'à 185 mm. P_{abs} maximal et P_{abs} à 2,45 GHz sont inférieures à 0,5 W (<50%). En revanche, de 190 à 220 mm, la puissance absorbée reste autour de 0,9 W à une fréquence de 2,44 GHz alors qu'elle est de 0,8 W à 2,45 GHz (Figure 61). Cette configuration peut donc être favorable à un auto-allumage. Il y a une diminution visible de l'amplitude du signal à 220 mm ce qui

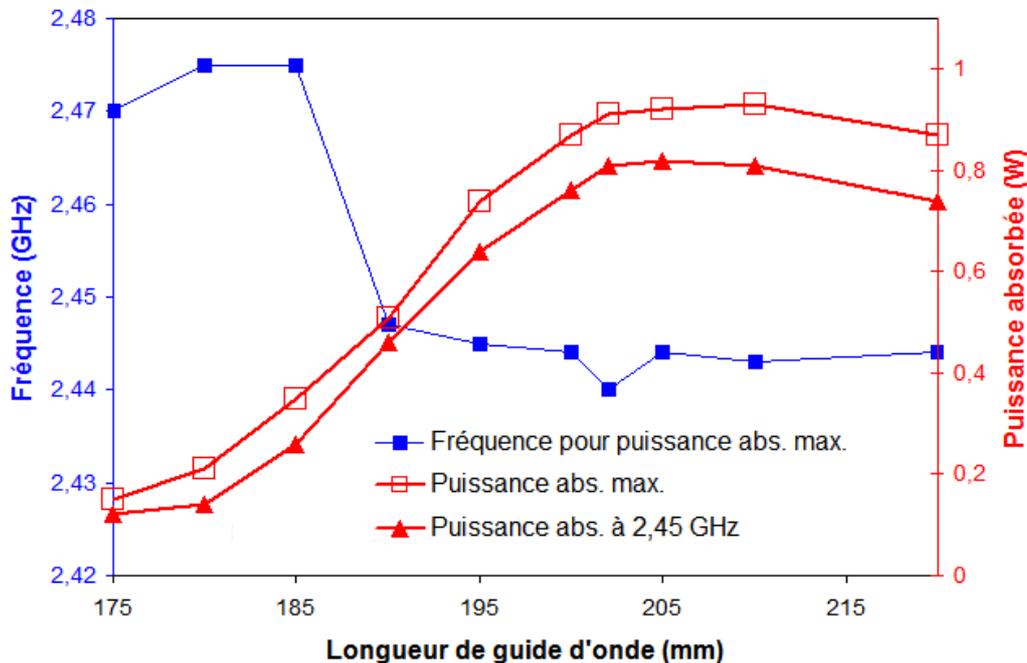


FIG. 61 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 20 mm)

peut être une indication que cette amplitude de couplage va continuer à diminuer en augmentant encore la longueur du guide d'onde.

Pour une hauteur de réacteur de 25 mm et pour une longueur du guide d'onde de 140 à 165 mm, la valeur la plus élevée du couplage se situe à 2,425 GHz, ce qui correspond au pied d'un pic centré à une fréquence plus basse. Pour une longueur du guide d'onde comprise entre 170 et 190 mm, la puissance absorbée est seulement de 0,5 W autour de 2,475 GHz. En augmentant encore la longueur du guide d'onde entre 200 et 202 mm, l'apparition d'un pic double est observé. Le pic le plus grand des deux se trouve à une fréquence plus basse mais le deuxième est centré sur 2,43 GHz, avec une amplitude de 0,9 W et, à 2,45 GHz, le couplage vaut 0,65 W (Figure 62). Cette condition n'est certainement pas idéale mais pourrait être favorable pour un auto-allumage.

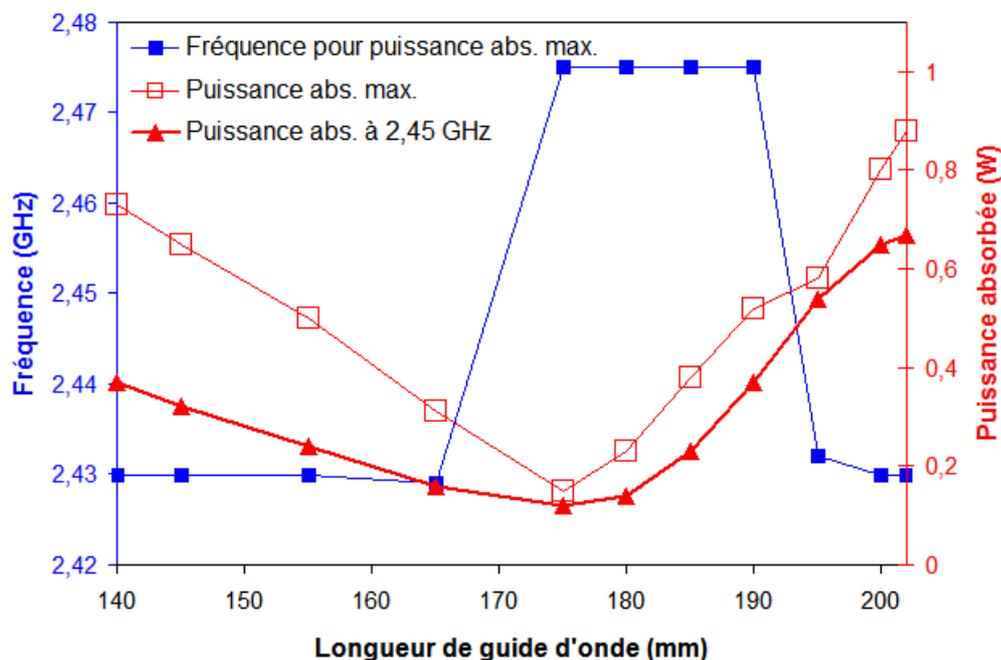


FIG. 62 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 25 mm)

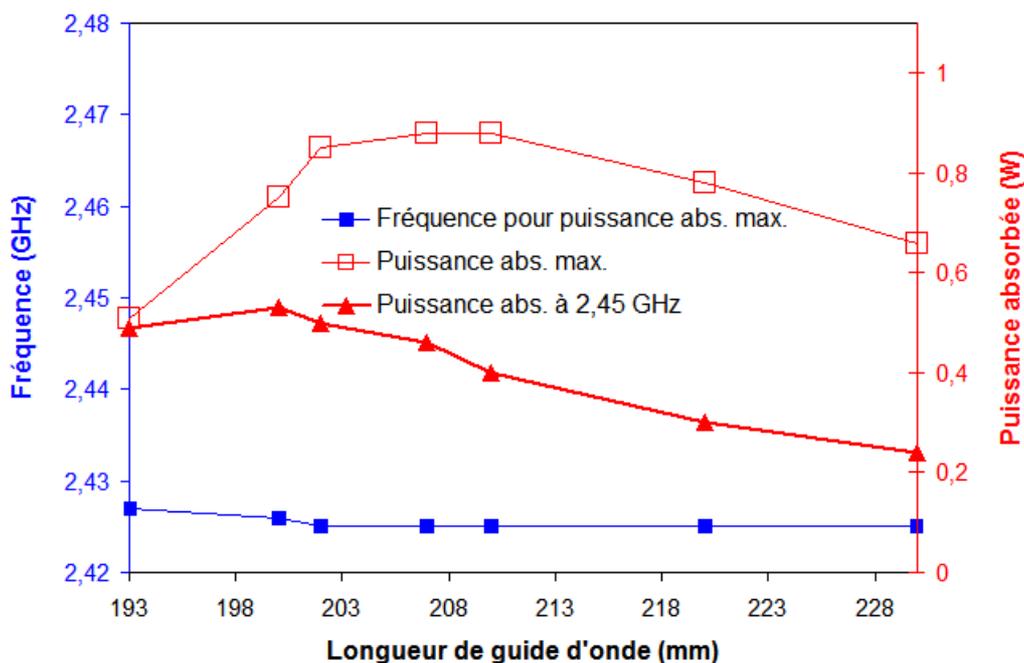


FIG. 63 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et l'amplitude maximum du pic dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et le couplage à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 30 mm)

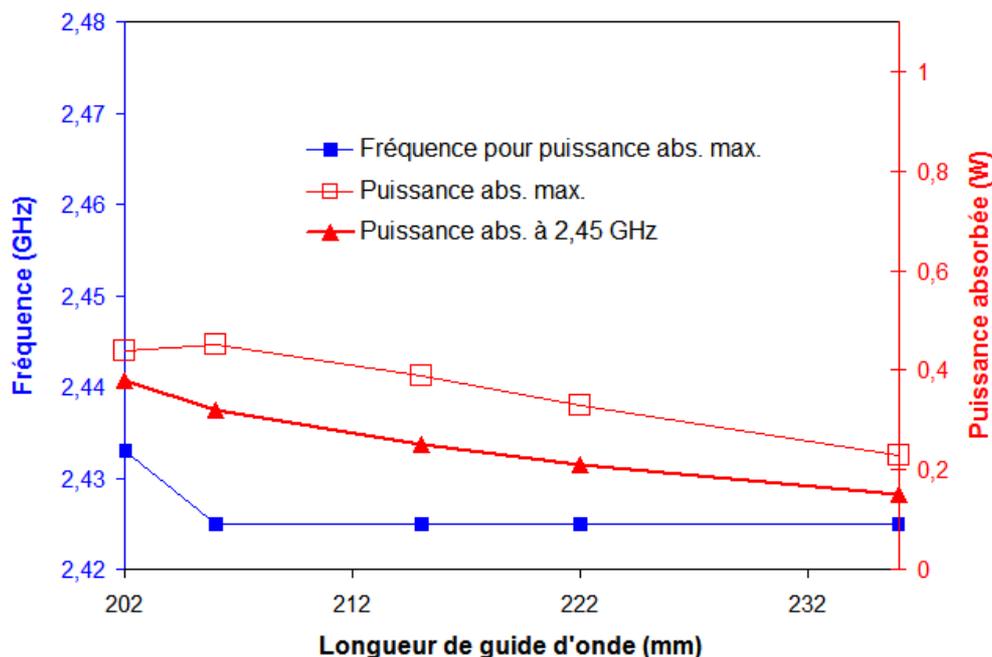


FIG. 64 Effet de la longueur du guide d'onde sur le positionnement en fréquence et la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = 15 mm)

A une hauteur de table de 30 mm et une longueur du guide d'onde de 193 mm, des perturbations se présentent sous la forme d'un pic très large avec une faible puissance absorbée. En augmentant la longueur du guide d'onde, un pic existe autour de 2,425 GHz (Figure 63) mais comme il n'est pas centré sur 2,45 GHz, il n'est à priori pas favorable pour allumer un plasma.

Dans le cas d'une hauteur de 50 mm, les résultats sont similaires à ceux obtenus pour 30 mm, mis à part le fait que la puissance absorbée est encore plus basse et qu'elle ne dépasse pas 0,5 W (Figure 64). Ces conditions sont donc à rejeter pour un auto-allumage.

3.3.3 Effet de la hauteur du porte-substrat

La Figure 65 montre les résultats obtenus pour la puissance maximum absorbée et celle absorbée à 2,45 GHz en fonction de la distance buse/porte-substrat. Ces deux courbes ont la même allure. Pour les hauteurs de réacteur de 15 et 20 mm, les valeurs de puissance sont assez proches (P_{abs} maximum de 0,9 W et P_{abs} à 2,45 GHz de 0,8 W). Ces conditions semblent être favorables à un auto-allumage du plasma dans le système. Pour une hauteur de 25 mm, le maximum d'amplitude atteint 0,9 W mais la puissance absorbée est faible (0,65 W) à 2,45 GHz. Pour les hauteurs de réacteur de 30 et 50 mm, les puissances maximales absorbées sont respectivement de 0,75 et 0,45 W et les puissances absorbées à

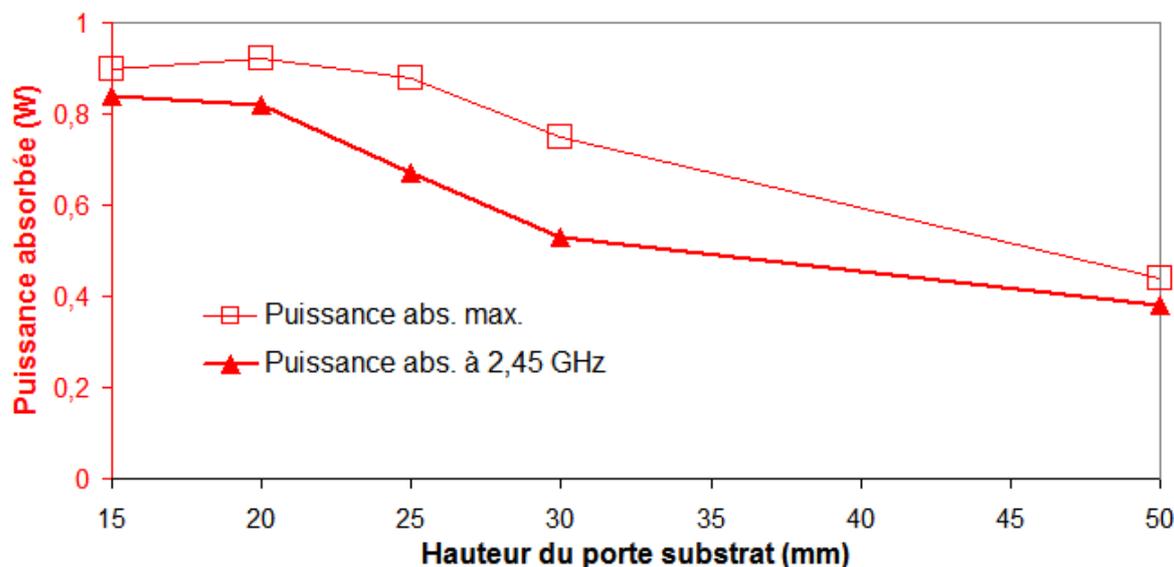


FIG. 65 Effet de la variation de hauteur du porte-substrat sur la puissance absorbée maximum dans la gamme de fonctionnement du magnétron, et la puissance absorbée à 2,45 GHz, (profondeur de la cavité = 13 mm et hauteur du porte-substrat = variable)

2,45 GHz sont respectivement de 0,5 et 0,4 W. Ces deux conditions peuvent être classées comme non favorables pour un auto-allumage du plasma dans le système.

3.3.4 Bilan

Pour une hauteur de réacteur assez faible (15 mm à 20 mm), il est envisageable d'allumer un plasma sans l'aide d'une tige, vu la puissance absorbée. Pour des hauteurs de réacteur plus élevées, des conditions favorables n'ont pas pu être trouvées. Théoriquement, en se basant sur les abaques de Smith, en considérant notre réacteur comme un cylindre parfait, il ne permet pas la formation d'ondes stationnaires à 2,45 GHz. L'existence de ces ondes stationnaires peut être due au fait que le réacteur n'est pas un conducteur parfait.

Les expériences réalisées avec le réacteur ont montré qu'un auto-allumage n'est pas envisageable jusqu'à une puissance micro-onde de 1000 W. Ce problème peut être associé au fait que la puissance micro-onde n'est pas assez élevée pour l'allumage ou que la distribution du champ électrique est défavorable. En effet, la seule distribution de champ électrique favorable correspond à sa présence au niveau de la buse de la torche.

Il faut savoir que, dans une étude récente [109], il a été observé qu'en modifiant la géométrie de la buse de la torche (buse plus pointue et avec une insertion métallique vers

l'intérieur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$), un auto-allumage est possible mais pour une puissance beaucoup plus élevée (2 kW) que la puissance de fonctionnement de la torche.

Cette étude par analyseur de réseau a donc montré des positions potentiellement favorables pour le déclenchement d'un plasma, mais des tests expérimentaux à plus haute puissance sont nécessaires pour vérifier la validité des résultats.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les études effectuées pour optimiser le transfert d'énergie électromagnétique lors du développement du procédé de dépôt de couches minces par une torche à injection axiale. Dans un premier temps, des essais de modélisation du dispositif de dépôt ont été menés pour trouver la configuration idéale au maintien du plasma, à savoir la géométrie du réacteur et les paramètres de fonctionnement de la torche. Les résultats montrent que les conditions optimales pour le transfert de puissance micro-onde au plasma avec un générateur fonctionnant dans la gamme de fréquences 2,405 et 2,455 GHz centrée sur 2,43 GHz se fait à une longueur de guide d'onde de 202 ± 3 mm et une profondeur de cavité de 14 ± 1 mm. Les résultats montrent aussi qu'un porte-substrat qui se déplace peut perturber le couplage micro-onde-plasma. L'introduction d'une grille dans le réacteur au niveau du porte-substrat permet de fixer les dimensions du réacteur au-dessus de la torche. Cette grille métallique perforée joue le rôle de court-circuit électrique vis-à-vis des micro-ondes tout en permettant l'écoulement des gaz. Tous ces résultats ont été vérifiés expérimentalement et les paramètres optimums pour la longueur de guide et la profondeur de la cavité se trouvent à 202 mm et 13 mm. La torche peut aussi fonctionner avec un moins bon couplage pour des longueurs de guide d'onde comprises entre 197 et 205 mm et une profondeur de la cavité entre 12 et 15 mm. Dans sa configuration initiale, le mouvement du substrat jouait sur la géométrie du plasma et même conduisait à son extinction pour des positions éloignées du centre. L'introduction d'une grille a réglé ce problème et le plasma reste maintenant non perturbé par le mouvement du porte-substrat.

L'étude sur l'auto-allumage en utilisant un analyseur de réseau a montré des positions favorables dans le cas où le porte-substrat est très proche de la torche. Mais ces résultats n'ont pas été vérifiés expérimentalement étant donné que le plasma ne s'est pas allumé à une puissance inférieure à 1000 W. Ceci peut être expliqué soit par une puissance fournie qui n'est pas assez élevée soit par une mauvaise distribution du champ électrique.

Chapitre 4

Mise en oeuvre des dépôts de SiO_x et optimisation

Mise en oeuvre des dépôts de SiO_x et optimisation

Une fois le réacteur de dépôt conçu et réalisé (Chapitre 2) en prenant en compte les résultats de l'étude électromagnétique (Chapitre 3), des films de SiO_x ont été réalisés. Ce chapitre présente donc la réalisation de ces films à l'aide du dispositif de dépôt développé, utilisant la Torche à Injection Axiale.

La première partie est consacrée à la recherche des paramètres optimaux de fonctionnement du système pour l'obtention de couches minces de SiO_x . Les mécanismes de dépôt envisageables sont discutés à la fin de cette première partie. La deuxième partie s'intéresse à la problématique de l'incorporation de poudre au film pendant la phase de dépôt et la troisième concerne l'étude du plasma par spectroscopie d'émission optique, elle vise à une meilleure compréhension du procédé.

4.1 Etude paramétrique

Pour obtenir des couches de SiO_x transparentes (qui contiennent un minimum de poudre) et à une vitesse relativement élevée par APPECVD à l'aide de la TIA, il est nécessaire de réaliser une étude paramétrique détaillée en prenant en compte les facteurs qui peuvent jouer sur le procédé. Cette étude préliminaire a été réalisée en gardant les substrats statiques, de façon à s'affranchir des paramètres de déplacement selon un mouvement x-y.

A partir de l'étude bibliographique (Chapitre 1), il a été établi qu'un tel procédé dépend essentiellement des paramètres suivants :

- la puissance micro-onde,
- la nature et le débit de précurseur,
- la distance de la torche au substrat.

Dans un premier temps, après des essais préliminaires, un point central de fonction-

nement a été fixé. Les paramètres correspondants sont donnés par le Tableau 5 ainsi que la plage de variation retenue pour chacun.

Paramètre	Point central	Gamme de variation
Puissance micro-onde (W)	500	450-750
Distance torche-substrat (mm)	30	20-40
Débit de TMS ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	3×10^{-4}	3×10^{-4} - $2,4 \times 10^{-3}$
Débit de HMDSO ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	3×10^{-4}	$0,5 \times 10^{-5}$ - $1,2 \times 10^{-3}$
Débit de Ar (gaz plasmagène) ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	15	-

TAB. 5 Paramètres de dépôt testés lors de l'étude paramétrique.

Les valeurs du point central correspondent aux valeurs des paramètres maintenues constantes lorsque la variation d'un paramètre est étudiée. Enfin, toute cette étude a été réalisée sur des substrats de silicium.

Dans un premier temps, la taille du substrat a été choisie pour récupérer toute la matière déposable par la torche et la quantité de dépôt obtenue a été évaluée par des mesures de prise de masse avant et après le dépôt. La répétabilité du procédé a été étudiée afin de vérifier sa fiabilité pour des films réalisés dans les conditions du point central (Tableau 5).

Pour chaque précurseur (HMDSO et TMS), 6 échantillons ont été traités pendant 15 minutes. Bien que les précurseurs soient différents, les résultats obtenus sont similaires puisque 1,37 mg a été déposé avec un écart-type de 0,2 mg. Etant donné que le dispositif fonctionne à l'air libre et que l'atmosphère n'est pas contrôlée, il est probable que la quantité d'air entraînée dans le plasma et/ou sa composition ne soient pas les mêmes sur chaque essai. Mais malgré ces remarques, nous avons observé une répétabilité dans les résultats. Ceci peut être expliqué par le fait que la composition de l'air et sa quantité dans le plasma ne jouent pas un rôle sur la qualité ou la vitesse de dépôt. Morent et al. [110] ont démontré que, pour une quantité inférieure à une valeur limite (1% dans leur configuration), ce paramètre joue un rôle sur la composition des films, mais une fois que cette quantité est supérieure à cette valeur, aucun effet n'est observé. Donc on peut déduire que la quantité d'air entraînée dans le plasma dépasse cette valeur limite dans notre cas.

Une observation des films à l'oeil nu a permis de les classer en terme de qualité. La Figure 66 présente les différents cas de figures qui peuvent être obtenus. Ces apparences peuvent être classées en trois grandes familles : la première correspond à une apparence poudreuse blanche, surtout au centre. Ces films ne sont pas les films souhaités étant

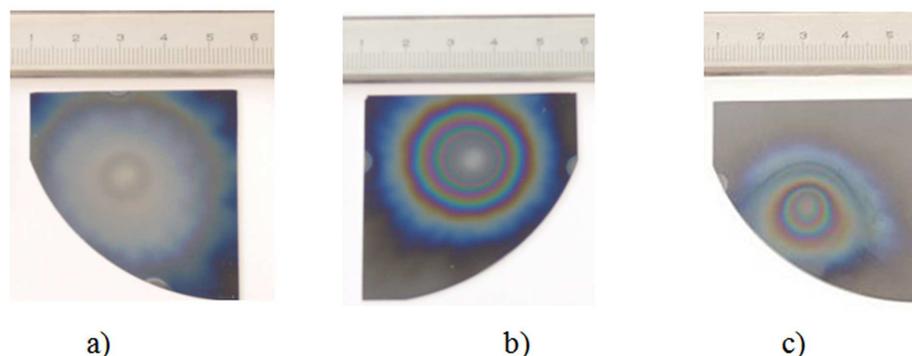


FIG. 66 Apparence des films déposés à partir de TMS pour différentes conditions de dépôt : (a) après 15 min à 40 mm de la torche, film poudré (b) après 15 min, dans les conditions optimisées, apparence poudreuse au centre et franges d'interférences autour, (c) après 2,5 min, un film transparent avec des franges.

donné que la présence de poudre rend le film poreux, optiquement opaque et ayant une faible adhérence au substrat. La deuxième correspond à des films relativement translucides (poudrés) au centre, entourés par une couche transparente inhomogène en épaisseur et donc formant des franges d'interférences. Et la dernière comprend des couches transparentes ayant des franges d'interférence où le centre est aussi transparent. Le but de cette étude est d'obtenir des couches plutôt transparentes avec une quantité minimum de poudres.

Le diamètre du dépôt obtenu après 15 minutes est de 40 ± 3 mm. Les films obtenus ne sont pas homogènes en épaisseur : l'épaisseur est plus élevée au centre sur un diamètre de 1,5 mm et s'annule à une distance de 20 mm par rapport au centre du substrat (Figure 67).

4.1.1 Influence de la puissance micro-onde

L'effet de la puissance micro-onde a été étudié sur l'intervalle 450 - 800 W (Figure 68). La masse de dépôt décroît légèrement en augmentant la puissance, mais c'est surtout l'apparence du dépôt qui évolue d'une couche relativement transparente à une couche blanche poudrée. La raison de cette formation de poudre peut être liée au fait que le plasma soit plus actif chimiquement avec une énergie par unité de volume plus importante. Ceci peut résulter en une réactivité importante des précurseurs dans la phase gazeuse augmentant ainsi la possibilité de formation de poudre avant l'interaction avec le substrat. Dans ce cas là, les entités arrivant sur le substrat seraient des particules de SiO_x au lieu d'espèces gazeuses dérivées des précurseurs qui devraient participer à la formation d'une couche sur la surface du substrat par réaction hétérogène. Par ailleurs, une partie de la poudre

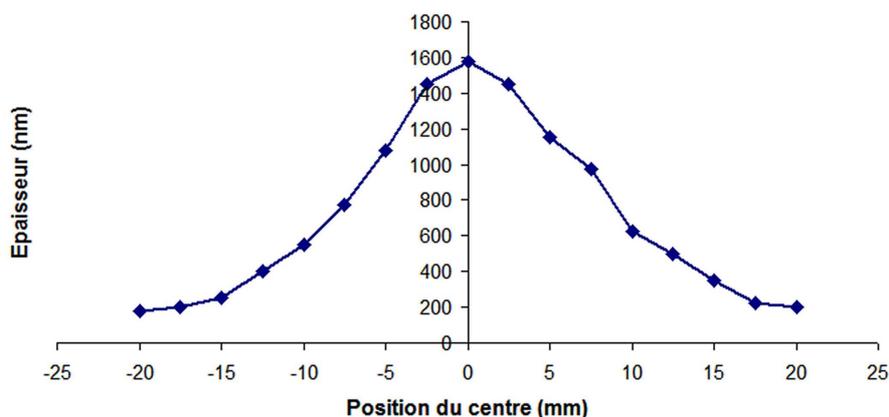


FIG. 67 Un profil typique de dépôt pour les deux précurseurs après 15 minutes de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit de précurseur = 3×10^{-4} L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)

déjà formée ne parvient pas ou ne s'accroche pas au substrat ce qui expliquerait le fléchissement de la masse de dépôt. Une autre explication pourrait être que l'augmentation de la puissance micro-onde et donc de l'énergie fournie au plasma entraîne un chauffage du substrat qui peut diminuer la vitesse de croissance des couches et favoriser la formation de poudre. L'utilisation du TMS ou de HMDSO n'engendre pas de variation de comportement sauf à forte puissance où la masse de dépôt est légèrement supérieure pour HMDSO.

Les meilleurs dépôts (transparents en apparence et avec une vitesse de dépôt raisonnable) ont été obtenus pour une puissance de fonctionnement comprise entre 450 et 500 W, mais la valeur de 450 W engendre des difficultés technologiques comme l'allumage du plasma et son maintien tout au long des 15 minutes de dépôt. C'est pourquoi une puissance de 500 W est un bon compromis pour obtenir un plasma stable et des couches déposées transparentes.

4.1.2 Influence du débit de précurseur

Le débit minimum de TMS qui peut être injecté est limité à 3×10^{-4} L·min⁻¹ à cause de sa forte pression partielle et le débit maximum de HMDSO est limité à 12×10^{-4} L·min⁻¹. C'est pourquoi, l'influence du débit de précurseur a été étudiée sur l'intervalle $3\text{-}24 \times 10^{-4}$ L·min⁻¹ pour le précurseur TMS et $1\text{-}12 \times 10^{-4}$ L·min⁻¹ pour le précurseur HMDSO. L'évolution est différente selon le précurseur utilisé (Figure 69). Quand le débit de TMS augmente, la masse déposée augmente rapidement puis, au delà d'une certaine valeur (3×10^{-4} L·min⁻¹), cette croissance ralentit fortement. Quand le précurseur HMDSO est utilisé, pour l'intervalle étudié, la croissance est moins forte et n'est pas

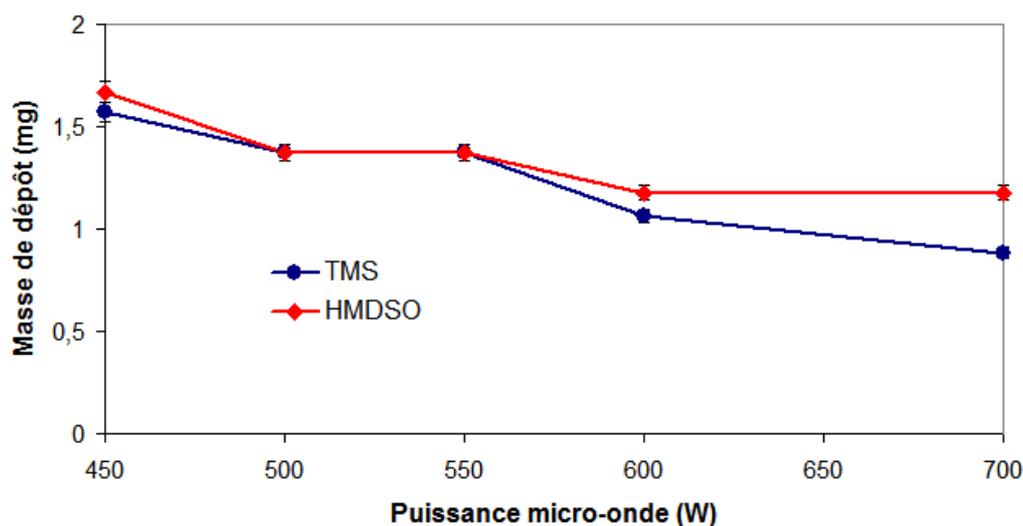


FIG. 68 Variation de la masse déposée en fonction de la puissance micro-onde (débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)

ralentie.

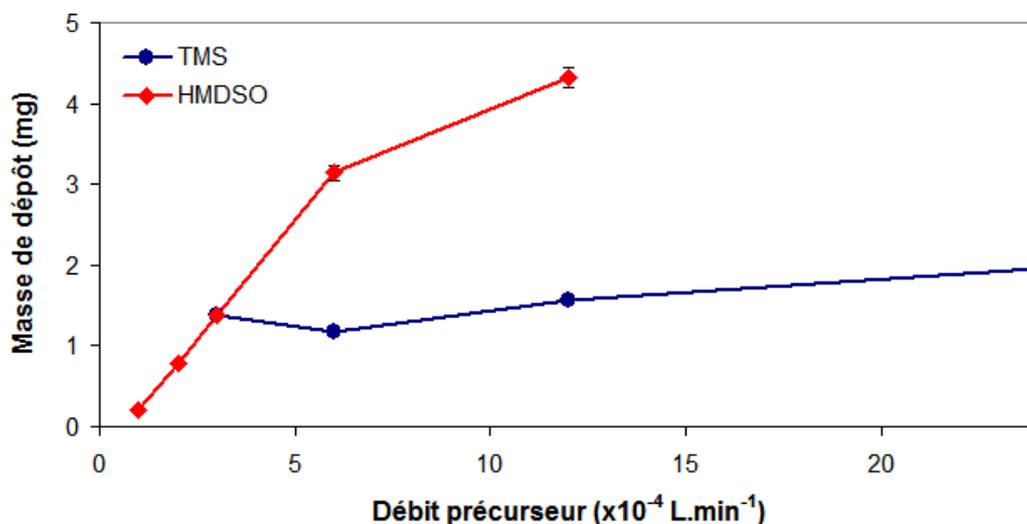


FIG. 69 Variation de la masse déposée en fonction de la quantité de précurseur (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 15 minutes)

Le débit du précurseur a une influence similaire à celui de la puissance micro-onde au niveau de l'apparence des films formés sur le substrat : une augmentation du débit de précurseur fait augmenter la quantité de poudre déposée sur le substrat.

L'objectif de ces expériences étant de réaliser des dépôts en évitant la formation de poudre, il est alors préférable de travailler avec un débit de précurseur de $1 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

pour HMDSO et de $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour TMS (minimum admis par le dispositif de dépôt). Il est à ce stade important de noter que le précurseur HMDSO permet de travailler avec des débits plus faibles que le TMS à température ambiante et que des films contenant relativement moins de poudre ont été obtenus.

4.1.3 Influence de la distance de la torche au substrat

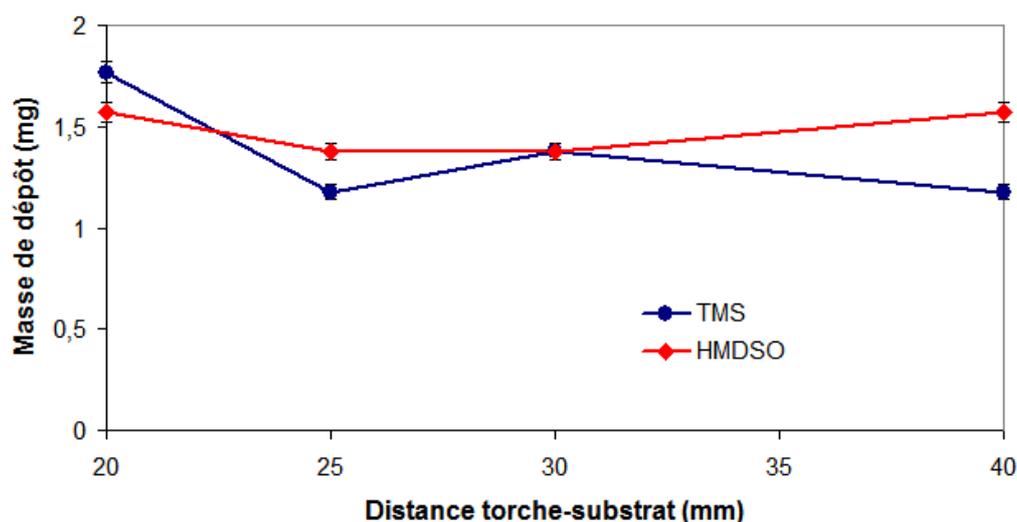


FIG. 70 Variation de la masse déposée en fonction de la distance torche-substrat (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, temps de dépôt = 15 minutes)

L'influence de la distance de la torche au substrat a été étudiée sur l'intervalle de 20 à 40 mm. Il n'est pas possible de rapprocher le substrat à plus de 20 mm parce qu'il est alors impossible d'introduire l'antenne d'allumage du plasma jusqu'à la buse de la torche et même à 20 mm, c'est difficilement réalisable. La quantité déposée est élevée à 20 mm puis diminue et reste à peu près constante pour toutes les autres hauteurs. Les couches déposées jusqu'à 30 mm de hauteur ont l'apparence du dépôt montré sur la Figure 66b et la couche déposée à 40 mm est poudreuse (Figure 66a). Cette augmentation de la quantité de poudre peut être attribuée au fait que la distance de 40 mm induit un temps de séjour donc un temps de réaction plus long dans la phase gazeuse (temps de résidence $\sim 120 \mu\text{s}$) favorisant la formation de poudre. La valeur retenue de la distance est de 30 mm, c'est un bon compromis entre la facilité de mise en oeuvre du procédé et une bonne qualité de dépôt.

4.1.4 Bilan de l'étude paramétrique

Cette étude paramétrique a été menée afin d'optimiser les paramètres de réglage pour obtenir des couches les plus transparentes possibles. Les résultats ont montré

qu'une faible puissance micro-onde (500 W), une faible quantité de précurseur de $3 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ pour le TMS et de $1 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ pour le HMDSO et une distance torche-substrat de 30 mm correspondent aux paramètres optimaux. Il semble qu'une forte puissance engendre plus d'énergie dans le plasma et donc favorise la décomposition des précurseurs dans la phase gazeuse puis la formation de poudre. Une quantité élevée de précurseur augmente la probabilité de collisions entre les espèces réactives dans la phase gazeuse et favorise aussi la formation de poudre. A des distances très élevées, la couche devient poudreuse car une augmentation du temps de séjour des espèces dans le plasma va aussi entraîner un nombre de collisions plus élevé entre les produits de décomposition des précurseurs et la possibilité de formation de particules de SiO_x .

Jusque-là, les films étudiés ont été réalisés sur une durée de 15 minutes. Il a semblé alors intéressant d'étudier l'influence du temps de dépôt dans les conditions standard.

4.1.5 Influence du temps de dépôt

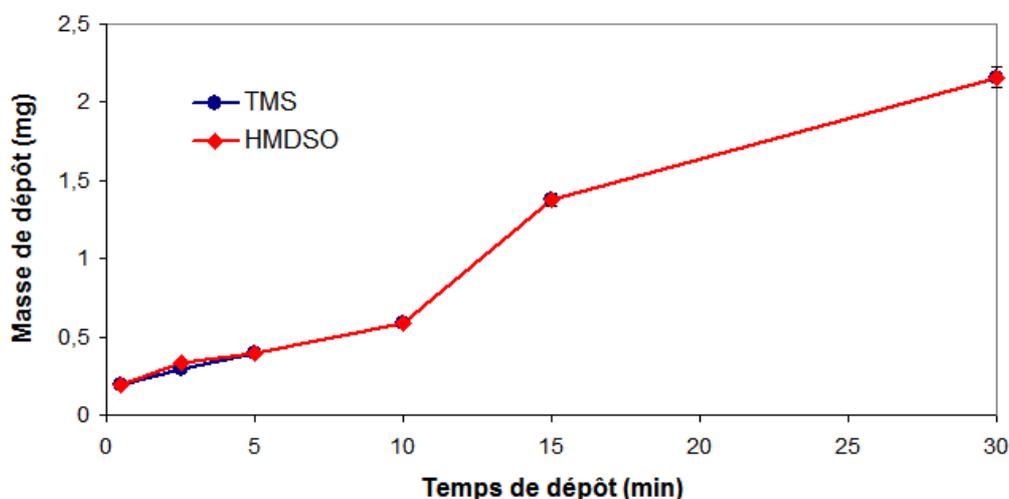


FIG. 71 Variation de la masse déposée en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

La prise de masse augmente quasi linéairement avec l'augmentation du temps de dépôt (Figure 71). Par ailleurs, la surface du substrat recouverte par un dépôt augmente avec le temps de dépôt (Figure 72). Pour les courtes durées, les couches déposées sont bien transparentes et aucune apparence poudreuse n'est détectable à l'oeil nu (Figures 72a,d). En augmentant le temps de dépôt, on obtient une couche translucide (apparence poudreuse) au centre (Figures 72c,f). Il a été aussi constaté que la surface de la zone translucide augmente avec la durée du dépôt. Les épaisseurs obtenues au centre

des couches dans la zone en contact direct avec le plasma sont de 1500 nm pour un temps de dépôt de 15 minutes pour les deux précurseurs, donnant une vitesse moyenne de $100 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

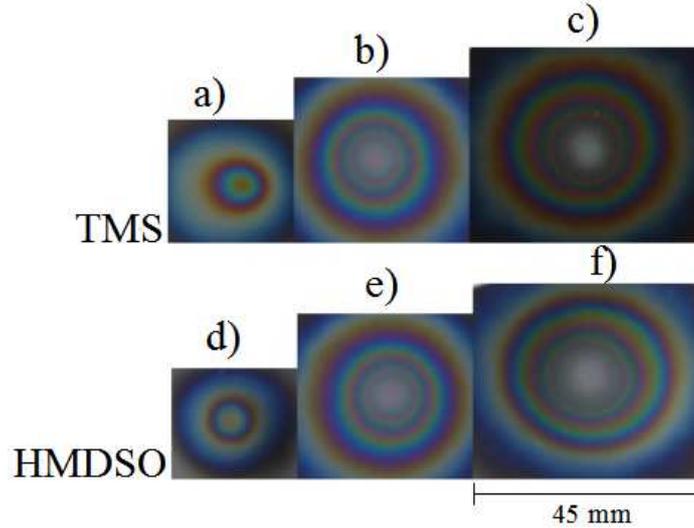


FIG. 72 Photographies des dépôts obtenus a) avec TMS à 1,5 minutes b) avec TMS à 3 minutes c) avec TMS à 15 minutes d) avec HMDSO à 1,5 minutes e) avec HMDSO à 3 minutes f) avec HMDSO à 15 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3\times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Il semble que l'épaisseur du dépôt en son centre cesse d'augmenter au bout d'un temps estimé à 5 minutes. Cette observation est intéressante car il semble qu'un ou plusieurs paramètres intrinsèques au procédé empêchent la formation du film sur le substrat, surtout sur la zone directement en regard du plasma, pour une longue durée de dépôt. La formation de poudre est alors favorisée, ce qui rend la surface de dépôt irrégulière.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour comprendre ce phénomène et améliorer le procédé de façon à déposer des films pendant des durées plus longues et ainsi obtenir des épaisseurs plus élevées. Les études complémentaires et les hypothèses émises pour expliquer ce phénomène sont détaillées dans la section 4.2.

4.1.6 Caractérisation structurale des couches optimisées

Les couches obtenues dans les conditions optimisées, soit une puissance micro-onde de 500 W, une quantité de précurseur $1\times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour HMDSO et $3\times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour TMS dans un débit total de gaz de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une distance torche-substrat de 30 mm, ont été analysées par différentes techniques pour obtenir des informations physico-chimiques et structurales.

4.1.6.1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

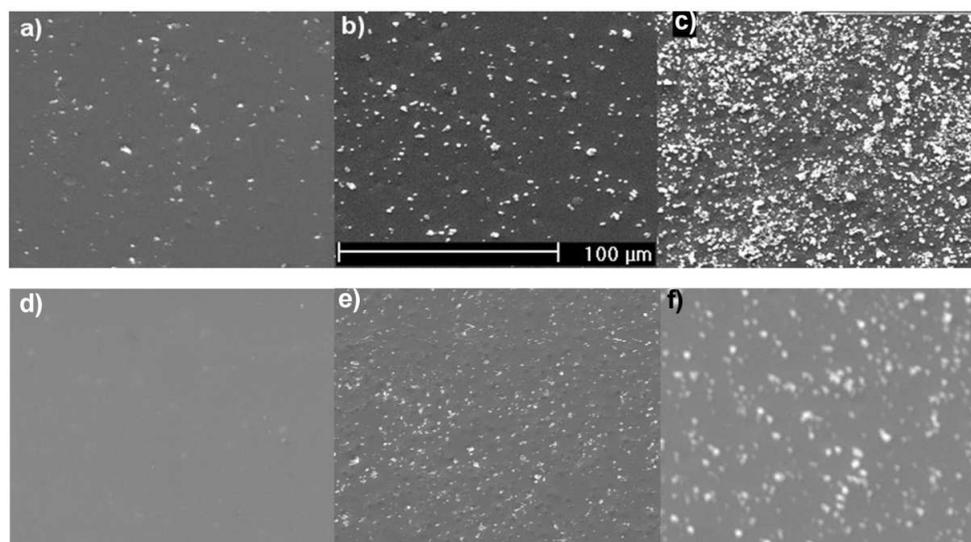


FIG. 73 Photographies MEB des couches après 15 minutes de dépôt à partir de TMS a) à 15 mm du centre b) à 8 mm du centre c) au centre et à partir de HMDSO d) 15 mm du centre e) à 8 mm f) au centre

Les surfaces des couches ont été observées par MEB. Les observations (Figure 73) montrent que la quantité de poudre diminue du centre vers la périphérie de la zone de dépôt. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de précurseur est plus élevée au centre qu'au bord, ce qui favorise les réactions en phase homogène et donc la formation de poudre. Une autre explication peut être liée à la température du substrat plus élevée en vis-à-vis du plasma. Cette hypothèse est plus développée dans la deuxième partie de ce chapitre. Il y a peu de différences entre les couches obtenues à partir de TMS et d'HMDSO, mais la quantité de poudre contenue dans les couches déposées par HMDSO est légèrement moins élevée.

Cependant, il est intéressant de noter que, pour un temps de dépôt court, pour les mêmes paramètres de dépôt, les couches ne contiennent pas (ou très peu) de poudre. A titre d'exemple, une image MEB d'une couche déposée pendant 2,5 minutes par TMS est reportée sur la Figure 74. La surface est propre et elle présente très peu poudre. Cette observation est typique pour des couches à faible temps de dépôt.

4.1.6.2 Caractérisation par FTIR

Pour les analyses FTIR, le signal venant du substrat (silicium) a été soustrait systématiquement de façon à extraire les informations concernant les liaisons présentes dans

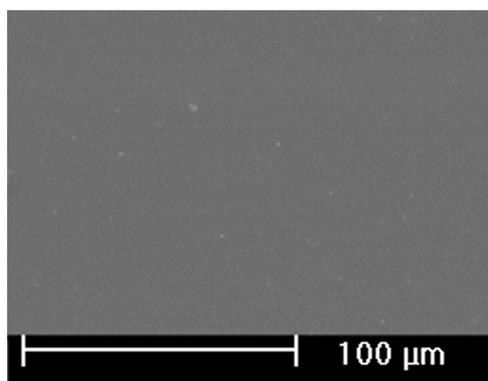


FIG. 74 Image MEB d'une couche déposée par TMS pendant 2,5 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

les couches. Pour cela, le substrat a été enregistré comme "bruit de fond".

L'analyse FTIR des deux couches déposées respectivement à partir de TMS et de HMDSO montre la présence de bandes à 460 cm^{-1} , 805 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , 1075 cm^{-1} , un épaulement à 1250 cm^{-1} , une large bande dans la gamme 3000 à 3600 cm^{-1} et à 3640 cm^{-1} . Les bandes à 460 , 805 et 1075 cm^{-1} sont des bandes respectivement représentatives de liaisons "rocking", "bending", "asymmetric stretching" de Si-O-Si. L'épaulement à 1200 cm^{-1} peut être attribué à un décalage en fréquence vers les hautes fréquences de vibration des liaisons Si-O présentes sur une surface par rapport à celles qui sont en volume (1075 cm^{-1}) à cause de l'effet d'absence d'écrantage diélectrique [54, 111]. Cet épaulement est aussi attribué par certains auteurs à la présence de groupements Si-OH [54]. Dans tous les cas, l'intensité relative de cet épaulement vis-à-vis de l'intensité du groupement Si-O-Si à 1075 cm^{-1} peut permettre une mesure semi-quantitative de la porosité dans le film [111]. La bande à 940 cm^{-1} , la large bande de 3000 à 3600 cm^{-1} et à 3640 cm^{-1} correspondent à des liaisons OH. Une première conclusion qui peut donc être tirée de ces spectres est que les couches obtenues avec les deux précurseurs sont des couches d'oxyde de silicium dans lesquelles les liaisons CH ou SiCH pouvant provenir des précurseurs sont absentes.

Les spectres sont similaires quel que soit le précurseur. Des spectres sur une même couche mais obtenus sur différentes zones du substrat, pour des films déposés à partir de HMDSO et TMS, sont montrés dans la Figure 75. Le rapport entre la hauteur de l'épaulement à 1250 cm^{-1} et l'intensité du pic à 1075 cm^{-1} est plus élevé au centre du dépôt et diminue vers les bords; ceci peut être dû aux poudres présentes sur la couche au centre, en relation avec un nombre de liaisons Si-O accru localement.

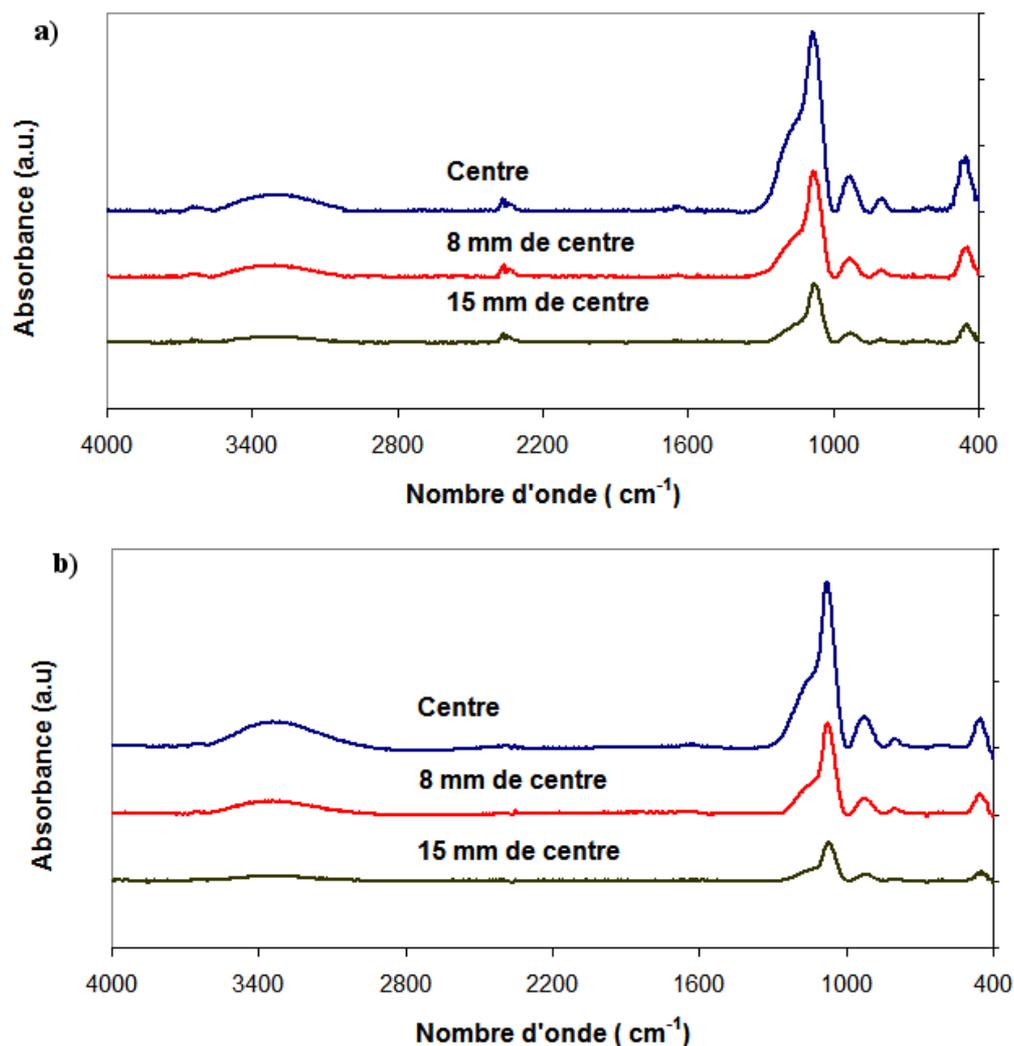


FIG. 75 Spectres FTIR des films obtenus à partir de a) TMS et b) HMDSO

Les bandes observées sont reproductibles pour des conditions de dépôt données, malgré le fait que la composition et la quantité de l'air entrant par turbulence dans le plasma ne soit pas contrôlée. Ceci peut à nouveau être corrélé aux travaux de Morent et al. [110] qui définissent une quantité d'air de 1% du débit total de gaz comme limite au delà de laquelle aucune incidence sur les caractéristiques des couches n'est observée. Donc, a priori, la quantité d'air qui entre dans le plasma de la TIA dépasse cette valeur critique et le procédé est reproductible.

4.1.6.3 Composition chimique des films

Composition de surface par XPS

Le substrat de silicium a été analysé par XPS afin d'obtenir des informations sur la présence d'une couche de carbone de contamination. Les résultats ont conduit à

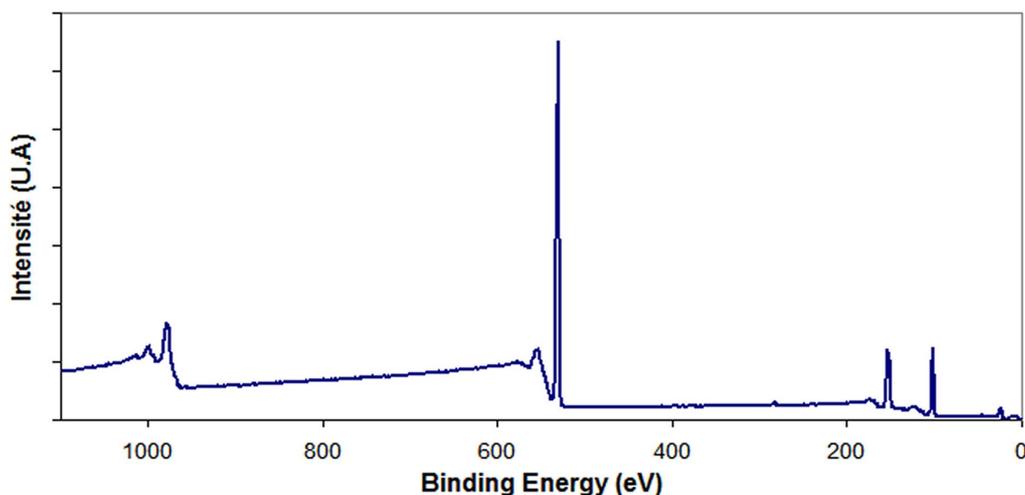


FIG. 76 Spectre typique obtenu par XPS lors de l'analyse de la surface d'un dépôt de SiO_x

92% de silicium, 1% d'oxygène et 7% de carbone sur la surface. L'avantage de cette couche de carbone présente sur la surface est qu'elle permet d'évaluer l'effet de charge sur l'échantillon. Cet effet se traduit par un décalage en énergie du pic de carbone de contamination et des autres liaisons. Etant donné que le carbone n'est pas lié aux éléments du substrat, il doit être positionné à 285 eV. S'il existe un décalage, celui-ci devrait être soustrait à chacun des pics pour obtenir leurs véritables positions. Un léger bombardement ionique Ar^+ à 10^{-6} Pa et 40 KeV pendant 3 minutes a été réalisé pour enlever cette couche de contamination. Après ce traitement 2% de C restent sur la surface.

Les couches déposées à partir des deux précurseurs ont montré la présence des mêmes pics, indiquant le même caractère chimique. Un spectre représentatif est donné sur la Figure 76. Les analyses après 3 minutes de bombardement montrent la présence des 2% de carbone mais, mis à part les éléments Si et O, aucun autre élément n'est détecté. Cependant, il faut savoir que les analyses XPS ne montrent pas la présence de H et donc les résultats de quantification ne sont que des résultats relatifs aux autres espèces (Si, O, C en l'occurrence). En intégrant les pics de O 1s à 503 eV, C 1s à 285 eV et Si 2p à 104 eV, un rapport Si/O de 0,43 a été obtenu pour les couches déposées à partir de TMS et 0,42 pour celles à partir de HMDSO. Dans les deux cas, le pourcentage de carbone reste inférieur à 2%. Enfin, la composition est indépendante de la zone d'analyse sur le film.

De ces résultats, il peut être conclu que les espèces carbonées sont efficacement éliminées par les espèces azotées et oxygénées provenant de l'air ambiant. Les compositions de surface des couches obtenues par XPS sont récapitulées dans le Tableau 6.

Composition atomique par RBS, NRA et ERDA

Elément	Surface		Volume			
			Au centre		A 10 mm	
	TMS	HMDSO	TMS	HMDSO	TMS	HMDSO
H at. %	-	-	26 ± 0,1	23 ± 0,1	11,5 ± 0,1	15,5 ± 0,1
C at. %	1,5 ± 0,7	1,5 ± 0,7	4 ± 1	4 ± 1	0,2 ± 0,2	0,3 ± 0,2
Si/O	0,43	0,42	0,47	0,42	0,47	0,42

TAB. 6 Composition des couches obtenues à partir de TMS et HMDSO : en surface par XPS et en volume par RBS, NRA et ERDA (Puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit du précurseur = 3×10⁻⁴ L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

Les spectres RBS et ERDA obtenus sont reportés en Annexe III de ce rapport. Leur dépouillement (Tableau 6) s'effectue à l'aide d'un logiciel approprié "SIMNRA". Les résultats ERDA ont permis de quantifier l'hydrogène présent dans le matériau. A partir de l'analyse RBS la composition en volume de Si et O a été déterminée et les valeurs obtenues sur ces éléments ont permis de déterminer le taux d'hydrogène par ERDA. La quantité de carbone a été déterminée par NRA mais elle a été difficile à obtenir par rapport aux autres éléments dans la mesure où l'épaisseur du milieu n'est pas homogène.

La quantité d'hydrogène est plus élevée au centre des films qu'à la périphérie, cela peut être dû à la présence de poudre au centre qui peut incorporer des liaisons Si-OH.

Les résultats des analyses chimiques confirment que les couches obtenues sont bien des couches d'oxyde de silicium contenant de l'hydrogène, ceci pour les deux précurseurs. L'absence de carbone dans le dépôt est une indication de la décomposition efficace des précurseurs.

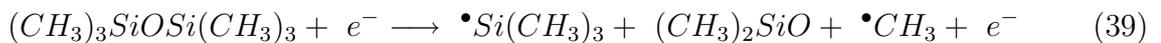
Il y a une légère différence de stoechiométrie entre les deux films. Au centre, dans le cas de HMDSO, le rapport Si/O est de 0,42 indiquant une sur-stoechiométrie en oxygène avec un pourcentage d'hydrogène autour de 23%. A 10 mm du centre, il n'y a aucun changement pour le rapport Si/O, mais la quantité d'hydrogène diminue à 15%. Pour le TMS, Si/O est de 0,47 et la quantité d'hydrogène varie de 26% au centre à 11% à 10 mm du centre. En terme de stoechiométrie, les deux couches restent malgré tout assez similaires et les écarts peuvent être attribués soit aux imprécisions dans les positions de mesure, soit au dépouillement des résultats.

4.1.7 Discussion

L'étude paramétrique concernant l'élaboration des films de SiO_x a porté sur l'influence de la puissance micro-onde couplée dans le plasma, de la quantité de précurseur injecté, de la distance torche/substrat et du temps de dépôt. Elle a permis de déterminer les paramètres optimaux pour la réalisation des films et de montrer que, dans les conditions retenues, ce sont bien des films de type SiO_x qui sont déposés, contenant une quantité non négligeable d'hydrogène. Dans un premier temps, cette étude a été réalisée avec le précurseur TMS mais vu que la pression partielle est difficile à contrôler, dans un second temps, une étude similaire a été conduite avec le précurseur HMDSO. La comparaison des résultats montre que les films sont de même composition et que les taux de dépôt sont similaires. Il est néanmoins intéressant d'avoir des informations pour les deux précurseurs car le fait d'obtenir des compositions et des quantités similaires de matière déposée peut être une indication sur le fait que le même type d'espèces s'adsorbe à la surface pour former le dépôt de SiO_x .

Néanmoins, il faut savoir que les mécanismes de conversion des précurseurs dans les plasmas atmosphériques ne sont pas très bien compris [112, 113]. Les plupart des études sont réalisées à basse pression [43, 114], mais, malgré ces études, les schémas réactionnels de décomposition des précurseurs dans le plasma et de formation de dépôt ne sont pas précisément connus. Nous allons essayer de synthétiser les différents résultats présents dans la littérature.

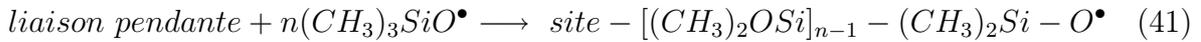
Raynaud et al. [114] ont récemment proposé des mécanismes réactionnels pour la décomposition de HMDSO dans un plasma micro-onde d'argon sans oxygène à basse pression, sur la base de résultats FTIR dans le plasma. Leurs études montrent une évolution de composition de la phase gazeuse en fonction de la puissance micro-onde imposée au système. Les réactions de dissociation proposées sont les suivantes (équations 37, 38, 39) :



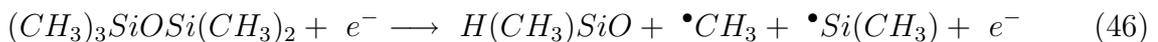
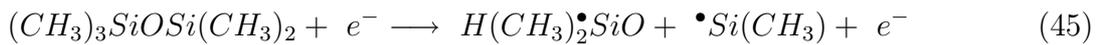
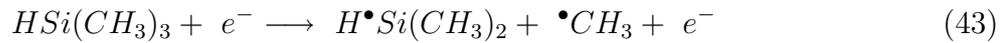
A faible puissance ($\simeq 100$ W) et en accord avec le mécanisme proposé par Magni et al [115], les radicaux formés contribueraient à la croissance du dépôt et à la terminaison

des chaînes polymériques. La structure de type $-(\text{Si-O-Si})-$ de leur dépôt proviendrait des radicaux de formule générique $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$ (Figure 77a).

Pour les puissances intermédiaires (~ 170 W), la présence de molécules de type $-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x-$ avec $2 \leq x \leq 3$, a été identifiée. Le seul moyen pour obtenir cet oligomère serait la réaction des espèces de type $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$ entre elles pour augmenter la longueur de chaîne $-(\text{SiO})_y-$. Le principal mécanisme de dépôt serait alors :



Dans le domaine des fortes puissances (≥ 400 W) qui correspond à la puissance micro-onde utilisée dans notre cas, des molécules hydrocarbonées lourdes et stables seraient produites ou alors des groupements hydrocarbonés seraient greffés sur les espèces de type siloxane contenant les chaînes comme $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{-Si-(CH}_2)_y\text{-Si}$ et/ou $[(\text{C}_x\text{H}_y)_2\text{-Si-O}]_z$. Comme HMDSO est totalement consommé, la phase gazeuse contiendrait majoritairement des produits de décomposition. Ainsi, les nouveaux radicaux formés pourraient contribuer à la croissance du dépôt (Figure 77b). Les réactions suivantes sont alors possibles (équations 42, 43, 44, 45, 46) :



En résumé, à forte puissance micro-onde, les produits issus de la décomposition de HMDSO seraient dissociés par impact électronique, produisant de nouveaux radicaux qui participeraient à la croissance de la couche. La longueur des chaînes siloxane en phase gazeuse augmenterait. Ceci conduirait à une augmentation du taux de greffage

qui ne sont pas détectables par spectrométrie de masse.

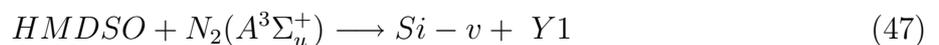
Sur la base de ces observations, ils ont conclu que deux schémas principaux de décomposition du précurseur existent (Figure 78). Le premier chemin réactionnel considère comme réaction initiale l'équation 37 proposée précédemment par Raynaud et al. Cette réaction conduit à la formation de pentaméthylidisiloxane (PMDSO), tétraméthylidisiloxane (TMDSO) par un processus par étapes. Le deuxième chemin réactionnel commence par la rupture de la liaison Si-O dans HMDSO (équation 38) et conduit à la formation de tétraméthylsilane (TMS) et triméthylsilane (triMS). Une discussion est proposée en fonction du type de décharge étudiée. Ainsi le premier mécanisme semblerait être prépondérant pour les deux types de décharge. Cependant, le deuxième mécanisme aurait une part plus importante pour les FBD par rapport aux SBD, en partie à cause de la présence de filaments où les électrons sont plus énergétiques. Donc il est possible que, dans un plasma contenant des électrons très énergétiques, le schéma principal de réaction soit celui décrit par l'équation 38.

Par ailleurs, comme la formation d'espèces de type octaméthyltrisiloxane (OMTSO) ou heptaméthyltrisiloxane (HMTSO) n'a pas été vérifiée, ils supposent que les processus de polymérisation conduisant à la formation du film se produisent sur la surface exposée au plasma.

Une autre observation intéressante concerne la présence d'une double couche formée sur le substrat : la première, proche du substrat, est transparente et la deuxième au dessus de cette première couche est poudreuse. Il est décrit que ce phénomène serait dû à la température du substrat qui croît pendant le dépôt. La vitesse de dépôt décroît alors avec la température du substrat. Ce phénomène n'est pas étudié en détail.

Enache et al. [113] ont essayé de modéliser le phénomène de décomposition du précurseur HMDSO à partir d'un modèle de dynamique des fluides, dans un plasma DBD d'azote, ayant une densité de $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$ 10^4 fois plus élevée que la densité électronique. Le précurseur est donc supposé réagir avec les espèces azotées. Le modèle proposé est simple, considérant uniquement une réaction dans le plasma et une réaction sur la surface du substrat.

La réaction de volume est la dissociation de HMDSO par N_2 qui conduit à un radical $Si - v$ et des produits de réaction (Y1) (équation 47) :



$Si-v$ est supposé conserver la structure Si-O-Si de HMDSO. Ce radical peut alors s'adsorber à la surface et être oxydé pour former une molécule possédant la même stoechiométrie que SiO_2 , soit $Si_2O_4(s)$ (équation 48) :



où Y_2 correspond aux produits de réaction contenant les atomes de $Si-v$ en excès par rapport à Si_2O_4 . Ainsi, la seule réaction de dissociation de HMDSO qui est l'étape lente dans le processus de croissance, permet de décrire les résultats obtenus. Les processus d'oxydation et de réaction de surface n'ont pas un rôle majeur dans les cinétiques de dépôts, quelles que soient les conditions étudiées.

Récemment Raballand et al. [116] ont étudié la formation de SiO_x par décomposition de HMDSO dans une micro torche RF fonctionnant à une faible puissance (5 - 50 W). Ils proposent un mécanisme basé sur la polymérisation de HMDSO induit par des ions. Pour ce mécanisme, la polymérisation se produit pendant le transport de la molécule dans le microplasma jusqu'au substrat. Dans un premier temps, l'ion $(CH_3)_3Si-O-Si-(CH_3)_2^+$ et le radical CH_3 sont formés par impact électronique. Dans un deuxième temps, les ions polymérisent avec une nouvelle molécule de HMDSO pour former des ions $(CH_3)_5Si_3O_2-(CH_3)_2^+$ et $Si-(CH_3)_4$ (TMS). Ces ions réagissent à nouveau et des macro molécules contenant la structure SiO_2 et seulement quelques terminaisons CH_3 sont obtenues. Les produits de réactions sont alors les radicaux CH_3 et TMS. Ces espèces riches en carbone ne contribuent pas à la croissance du film car TMS est stable, non-réactif et CH_3 présente un coefficient de collage très faible. Ainsi des films de SiO_2 contenant très peu de carbone sont obtenus dans une décharge d'argon sans addition d'oxygène.

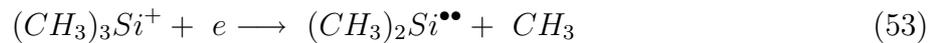
Des dépôts d'oxyde de silicium ont été réalisés à basse pression dans un plasma thermique d'argon en expansion à partir de HMDSO ou de TMS [73]. La température électronique est suffisamment basse (0,3 eV) pour considérer que l'ionisation et la dissociation par impact électronique sont des processus négligeables. Dans ce type de plasma, ce sont les réactions d'échange de charge avec des ions et les réactions de recombinaison dissociative avec les électrons qui sont prédominantes. Les vitesses de dépôt peuvent atteindre $60 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. HMDSO injecté dans le plasma d'argon échange tout d'abord une charge avec un ion d'argon puis l'ion formé se recombine avec un électron en se dissociant (équations 49, 50, 51) :





Il est suggéré que la dissociation se fait principalement par rupture de la liaison Si-O dans la molécule HMDSO, même si la liaison Si-C à une énergie plus faible (Si-C : 4,7 eV et Si-O : 8,3 eV).

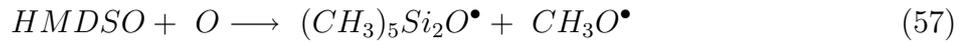
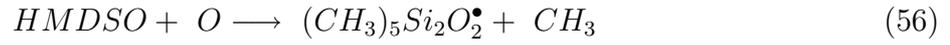
Par ailleurs, un post-traitement du dépôt avec un plasma Ar-O₂ a montré que les groupements méthyles sont éliminés du film et que l'oxygène y est incorporé. Donc, pendant le dépôt, quand de l'oxygène est ajouté au plasma de dépôt, les radicaux d'oxygène permettent de diminuer le nombre des groupements méthyles présents dans le films. Si les radicaux formés par l'équation 51 sont les principaux produits de réaction, la connaissance des réactions de surface pendant la croissance du film est nécessaire. Par exemple, la probabilité de collage des différentes espèces est une donnée essentielle. Ainsi, en rapport avec la composition du film, (CH₃)₂SiO[•] serait l'espèce responsable de la croissance de la couche. En comparaison (CH₃)₃Si[•] a une très faible probabilité de collage, comme ces deux radicaux sont produits en égale quantité. Ceci a été vérifié en réalisant des dépôts à partir de TMS comme précurseur dans le plasma d'argon. Le mécanisme proposé (équations 52, 53) est calqué sur celui de HMDSO.



Le radical formé dans ce cas n'est pas (CH₃)₃Si[•] mais (CH₃)₂Si^{••}. Du fait de sa configuration, la probabilité de collage de cette espèce est certainement supérieure à celle de (CH₃)₃Si[•]. Il est rappelé que la probabilité de collage ne dépend pas uniquement des particules qui arrivent à la surface mais aussi de la composition de cette surface. La façon utilisée pour modifier la surface où se produit le dépôt a été d'ajouter de l'oxygène. Cependant, les mécanismes de réaction du TMS dans la phase gazeuse sont alors modifiés. Les réactions avec les radicaux d'oxygène doivent être pris en compte (équations 54, 55).



Les radicaux formés par ces réactions, $(CH_3)_3Si^\bullet$ et $(CH_3)_3SiO^\bullet$, sont identiques à ceux formés lors de la dissociation de HMDSO dans le plasma d'argon (équation 50). Dans le cas où HMDSO est injecté dans un plasma Ar- O_2 , des réactions du même type vont se produire (équations 56, 57, 58) :



Dans des conditions de dépôt et de débit (ramené à la quantités d'atomes de silicium) équivalents pour les deux précurseurs, la vitesse de dépôt avec HMDSO est d'un ordre de grandeur supérieure à celle avec TMS. Les espèces responsables des dépôts sont donc, dans ce cas, différentes pour les deux précurseurs. Ainsi, $(CH_3)_3SiO^\bullet$ serait l'espèce qui réagirait à la surface du film et participerait à sa croissance. La vitesse de dépôt n'est pas augmentée quand de l'oxygène est introduit dans le plasma. Ceci serait dû à l'absence de liaison libre après l'adsorption du radical $(CH_3)_3SiO^\bullet$. Les liaisons pendantes doivent être générées pour que le dépôt puisse continuer à croître. La présence d'oxygène est alors nécessaire pour les former en éliminant par exemple les groupements méthyles adsorbés en surface.

Sur la base des mécanismes de décomposition des précurseurs et de croissance des couches d'oxyde de silicium présentés ci-dessus, nous pouvons identifier les différents aspects à prendre en compte pour proposer un mécanisme adapté à nos conditions opératoires et à nos résultats expérimentaux. Il apparait nécessaire de prendre en compte d'une part les réactions en volume et d'autre part les réactions de surface. Les réactions en phase gazeuse concernent la nature des espèces formées pour chacun des précurseurs. Ceux-ci sont injectés dans la torche, directement avec l'argon utilisé comme gaz plasmagène. Même si le système fonctionne à l'air libre, on peut penser que la quantité d'air entraînée dans le plasma sera d'autant plus importante que l'on s'éloigne de la buse de la torche. Par ailleurs, le fait de travailler à la pression atmosphérique entraîne un nombre de collisions électron-neutre et entre les espèces très élevé : de l'ordre de 10^4 à 10^6 collisions pour un temps de séjour du précurseur entre la buse de la torche et le substrat de l'ordre de 50 à 100 μs . Il semblerait donc probable que les réactions de décomposition des précurseurs correspondent à celles présentées dans le cas d'un plasma d'argon sans oxygène et mettent en jeu soit des interactions électroniques (équation 38,

39), soit des réactions d'échange de charge avec les ions argon (équation 50, 51). Ainsi le précurseur HMDSO formerait principalement des radicaux siloxane de type $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$ et des radicaux hydrocarbonés $(\text{CH}_3)_x\text{Si}$, alors que le TMS conduirait uniquement à la création de ces mêmes radicaux $(\text{CH}_3)_x\text{Si}$.

Si maintenant on considère le fait que la puissance micro-onde est élevée et que le plasma est donc énergétique, une décomposition rapide et totale des précurseurs va se produire. Les radicaux formés vont aussi subir un nombre élevé de collisions et leur stabilité dans le milieu va dépendre essentiellement de leur réactivité. A ce stade du raisonnement, on peut faire l'hypothèse que les radicaux hydrocarbonés $(\text{CH}_3)_x\text{Si}$ ont une réactivité moindre que celle des radicaux siloxane $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$. Ces derniers ont alors toutes possibilités de réagir entre eux au cours de leur transport dans le plasma, de façon à former des molécules lourdes et stables et ainsi d'augmenter la longueur de chaîne $-(\text{SiO})_y-$. Ces réactions de polymérisation seraient les premières étapes de nucléation homogène conduisant à la formation de poudres. La probabilité de collage de ces oligomères serait faible. En ce qui concerne les radicaux hydrocarbonés, leur plus faible réactivité leur permettraient de conserver une certaine intégrité jusqu'à leur réaction avec des radicaux d'oxygène. Les radicaux siloxanes alors formés seraient dans une zone éloignée de la buse de la torche donc une zone moins énergétique du plasma. Les interactions susceptibles de se produire avec des radicaux d'oxygène ou d'azote provenant de l'air ambiant, limiteraient les réactions de polymérisation et permettraient à ces radicaux de participer à la croissance du dépôt. Avec cette hypothèse, comme les radicaux hydrocarbonés sont produits dans les mêmes proportions avec l'HMDSO et avec le TMS, il est cohérent d'obtenir des prises de masses et des compositions de couches identiques pour les deux précurseurs. Une augmentation de puissance micro-onde entraîne la formation d'un plasma plus actif. Tous les radicaux vont avoir tendance à polymériser et la formation de poudre est majoritaire. C'est aussi le cas si l'on augmente le temps de séjour des radicaux dans la phase gazeuse en augmentant la distance torchesubstrat. On peut supposer qu'une fois les réactions de nucléation homogène enclenchées, elles diminuent considérablement toutes possibilités de dépôt.

Si l'augmentation de la quantité de précurseur injecté dans le plasma favorise la formation de poudres, la masse de dépôt croît avec l'HMDSO alors qu'elle ralentit avec le TMS. Cette différence semble uniquement provenir de l'adhérence ou de la non adhérence des poudres formées. Le dépôt à fort débit de HMDSO est très poreux et des entités polymériques micrométriques ont adhéré à sa surface. Ce phénomène est moins marqué dans le cas du TMS. Il est difficile d'expliquer cette différence de comportement même si on peut envisager que les poudres formées en phase gazeuse pour les deux précurseurs

ont des poids et des probabilités de collage différents.

Dans les conditions utilisées, les résultats obtenus pour différents temps de dépôt sembleraient plus liés aux phénomènes de surface, notamment à la possibilité d'adsorption des radicaux. En effet, si le dépôt a tendance à ne plus croître au bout de quelques minutes, ceci peut être dû à une non génération de liaisons pendantes susceptibles d'accueillir des radicaux siloxanes. La présence de radicaux oxygène dans notre cas peut malgré tout permettre l'élimination de groupements méthyles adsorbés.

Cette étude a permis de mettre en évidence le passage de films transparents à translucides et l'arrêt de la croissance de la couche en fonction de temps. Ce point sera détaillé dans les paragraphes suivantes.

4.2 Problématique : présence de poudres micrométriques dans les films

Les études préliminaires ont permis d'optimiser les paramètres de dépôt afin d'obtenir des couches de SiO_x inorganiques avec une composition et un état de surface désirés. Mais, au cours de ces travaux, il a été mis en évidence qu'au bout de 15 minutes de dépôt, la surface contient beaucoup de poudres micrométriques contrairement aux dépôts obtenus pour des temps courts ($< 2,5$ minutes)(cf. section 4.1). Puisque la formation de poudre dépend du temps de dépôt, il semblerait que ce phénomène ne dépend pas des paramètres de réglage du procédé tels que la puissance micro-onde, le débit de gaz plasmagène ou le débit du précurseur, mais d'un autre facteur à déterminer.

Plusieurs possibilités peuvent être évoquées pour expliquer une telle observation complexe. Elle sont listées ci-dessous :

1. le changement de composition du plasma au cours du temps favorise la formation de poudre ; ceci pourrait être lié à une augmentation de la quantité d'oxygène introduit par diffusion à partir de l'air ambiant qui augmenterait la température du plasma. Cette augmentation de la température du plasma micro-onde due à la présence d'oxygène ou d'autres espèces a déjà été observée [117]. Une telle augmentation de température peut rendre le plasma plus efficace pour décomposer le précurseur et donc favoriser la formation de poudres dans la phase gazeuse, empêchant ainsi la couche de croître sur le substrat en consommant le précurseur.
2. à cause de la croissance de la couche de SiO_x , la constante diélectrique de la surface du substrat diminue ce qui favorise la formation de filaments dans le plasma, par

similarité à ce qui est observé pour les DBD [80]. La température plus élevée de ces filaments favorise les réactions en phase homogène et donc la formation de poudre.

3. au cours du temps, suite au chauffage par le plasma, la température du substrat augmente localement. Cette augmentation de température induit un comportement d'Arrhénius inverse qui correspond à une diminution du taux d'adsorption des espèces déposables et/ou l'augmentation du taux de désorption sur la surface [118, 119]. Cette augmentation de température du substrat peut aussi modifier le mécanisme de réaction homogène dans le plasma [94]. Il se crée localement une augmentation de la pression partielle de précurseur, ce qui favorise ensuite la formation et l'incorporation de poudre. Une modification dans le régime d'écoulement du gaz plasmagène est aussi possible dans la zone du substrat, toujours en liaison avec une augmentation de température du substrat.

Pour identifier les effets les plus probables, une étude détaillée a été menée. Elle a d'abord consisté à approfondir l'effet du temps de dépôt, puis les trois hypothèses citées ci-dessus ont été vérifiées successivement par des essais appropriés.

Seul le HMDSO a été utilisé comme précurseur dans la mesure où la quantité de précurseur injecté est plus facile à maîtriser. Néanmoins, quelques essais ont été menés en utilisant le TMS, pour comparer les vitesses de dépôt et les mécanismes de formation des films.

Au lieu de présenter l'évolution de la masse déposée comme dans le début de ce chapitre, c'est l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps qui a été étudiée pour différentes positions à partir du centre du substrat.

4.2.1 Influence du temps de dépôt

Dans un premier temps, il était important de déterminer le temps à partir duquel la poudre se forme.

Avant d'étudier l'influence du temps de dépôt, il a été décidé d'affiner le débit optimal de précurseur pour un temps de dépôt de 1,5 min (Figure 79). Le but est toujours de se placer dans les meilleures conditions possibles en termes de vitesse et de qualité de dépôt. Ainsi, la vitesse de dépôt croît avec une augmentation de la quantité de précurseur HMDSO jusqu'à $3 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, ensuite un plateau est obtenu jusqu'à $4 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ et, au delà, la vitesse augmente de façon linéaire et une couche poudreuse est déposée. Le débit retenu pour cette étude en fonction du temps est donc de $3 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

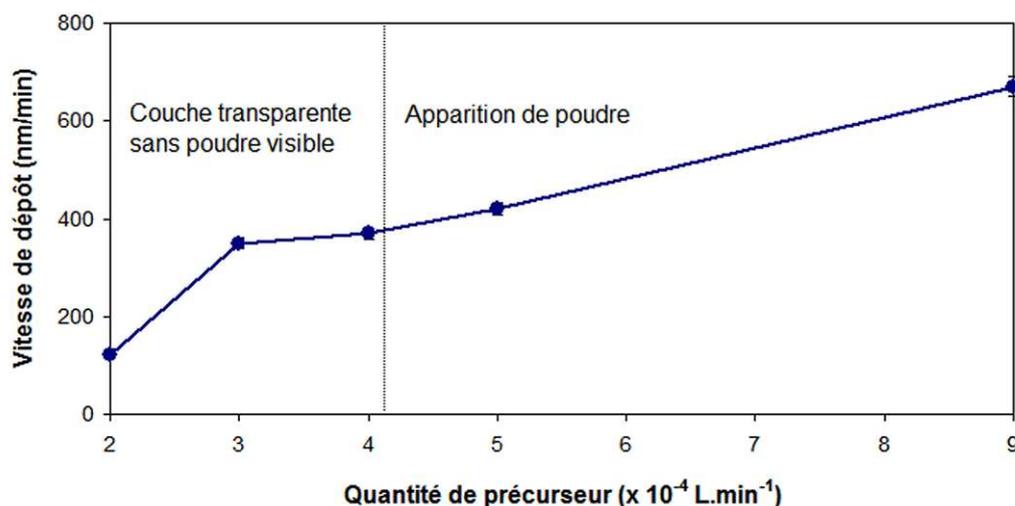


FIG. 79 Vitesse de dépôt au centre en fonction de la quantité de précurseur HMDSO (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm, temps de dépôt = 1,5 minutes)

Des dépôts de 10 secondes à 15 minutes ont été réalisés à une puissance de 500 W, un débit de gaz plasmagène de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une distance torche-substrat de 30 mm. Les épaisseurs ont été mesurées après attaque du dépôt avec une solution BOE puis les vitesses de dépôt calculées (Figure 80). L'erreur sur les mesures d'épaisseur est de l'ordre de $\pm 5\%$. La couche commence à croître dès les premiers instants d'interaction du plasma contenant le précurseur avec le substrat. Au bout de 10 secondes, une couche de diamètre de 5 mm s'est formée et l'épaisseur maximum au centre, c'est à dire dans la zone en vis-à-vis de l'axe de la torche, est de 175 nm ce qui correspond à une vitesse de dépôt de $1050 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$: une des vitesses les plus élevées mentionnées dans la littérature. Cette vitesse est comparable à des vitesses extrêmement élevées obtenues avec des procédés utilisant un plasma thermique en expansion à basse pression [73]. Mais, le problème de ce procédé à pression atmosphérique est que la vitesse de dépôt diminue en fonction du temps (Figure 80b), comme si la croissance hétérogène était de moins en moins favorisée.

Les couches obtenues dans les premiers instants de dépôt ne contiennent pas de poudre et ceci jusqu'à un temps de procédé de 1,5 minutes (Figure 81). L'épaisseur alors obtenue est de 620 nm ce qui correspond à une vitesse moyenne de dépôt de $415 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les dépôts obtenus jusqu'à un temps de dépôt de 3 minutes présentent une très faible teneur en poudre et l'épaisseur d'une couche obtenue à 3 minutes est de 1380 nm (vitesse moyenne de $450 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$).

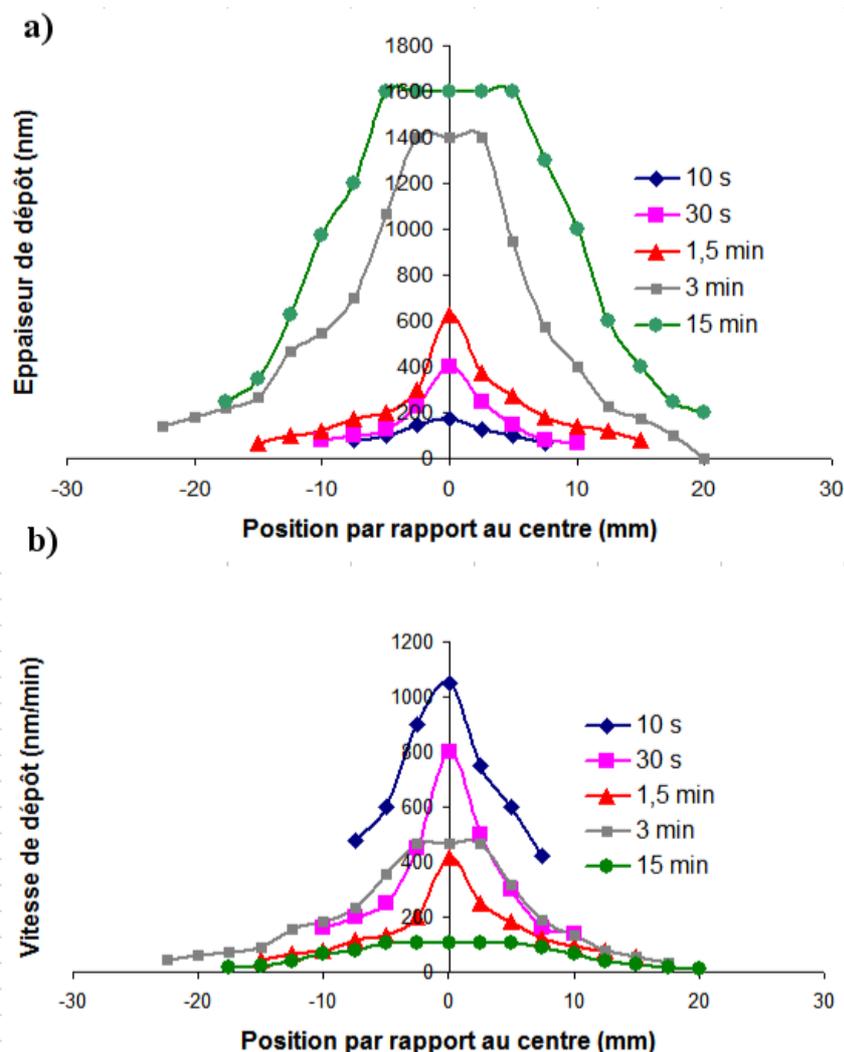


FIG. 80 Différents profils a) d'épaisseur b) de vitesse de dépôt en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit de précurseur = 3×10⁻⁴ L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

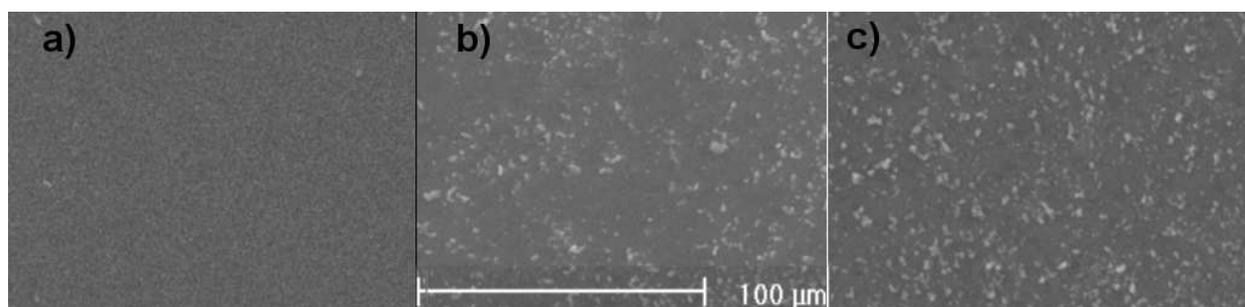


FIG. 81 Images MEB des films obtenus après a) 1,5 minutes b) 3 minutes c) 6 minutes (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit de précurseur = 3×10⁻⁴ L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

La Figure 82 présente l'évolution temporelle des épaisseurs et des vitesses de dépôt. La vitesse instantanée correspond à l'épaisseur déposée entre deux temps consécutifs divisée par l'intervalle de temps, alors que la vitesse cumulée est calculée en divisant l'épaisseur totale du dépôt par le temps total de dépôt. Il est possible de diviser cette figure en trois zones dont la première correspond à des temps inférieurs à 1,5 minutes. La vitesse de dépôt chute rapidement même si elle reste importante, mais aucune poudre n'est incorporée au dépôt. La croissance du dépôt est la réaction privilégiée. Pour des temps compris entre 1,5 et 3 minutes, on observe une variation linéaire de l'épaisseur au centre ce qui traduit une vitesse de dépôt constante, de l'ordre de $400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Il se forme progressivement de la poudre qui est incorporée au dépôt. Les deux réactions concernant la croissance du dépôt et la formation de poudres se font en parallèle. Enfin pour les temps supérieurs à 3 minutes, l'épaisseur du dépôt ne varie quasiment plus au centre mais le film a tendance à s'étaler ce qui se traduit par une surface réactive plus grande comme le montre l'évolution de l'épaisseur à 10 mm du centre. La vitesse de dépôt au centre est alors très faible mais la formation de poudre est accentuée dans la zone en vis-à-vis de l'axe de la torche et la croissance du dépôt est alors observée en périphérie de cette zone.

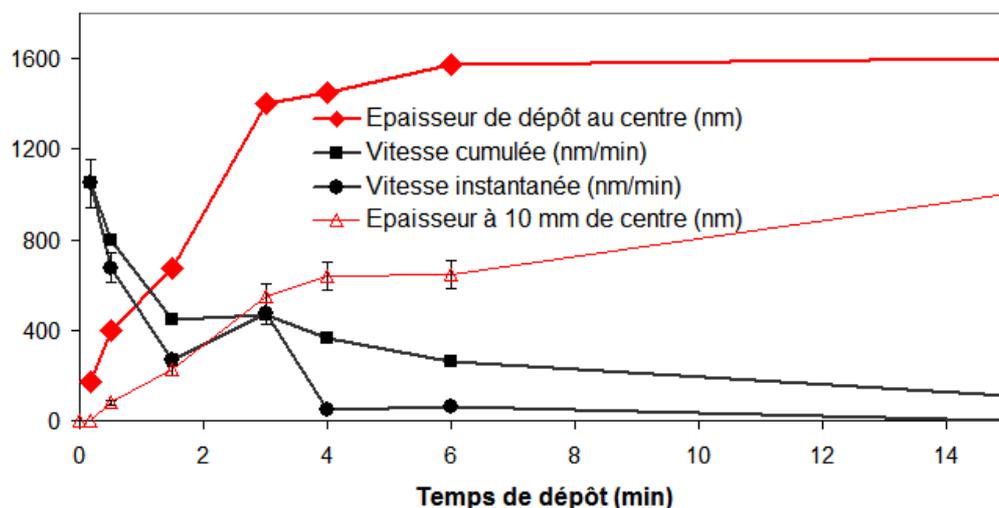


FIG. 82 Evolutions des épaisseurs et des vitesses de dépôt en fonction du temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Suite à ces observations, le temps de dépôt de 1,5 minutes a été considéré comme étant le temps critique au delà duquel les couches commencent à être translucides. Les études qui suivent ont donc été menées en utilisant ce temps comme point central.

Pour évaluer la qualité des films en fonction du temps de dépôt, une caractérisation par FTIR a été menée.

4.2.2 Evolution de la structure des films en fonction du temps de dépôt

Les films déposés ont été analysés par FTIR. Pour obtenir la quantité de liaisons OH présentes, l'aire de la bande OH a été divisée par l'épaisseur de la couche. Pour estimer la densification de la couche, l'intensité de la bande Si-O-Si à 1075 cm^{-1} a été comparée à l'épaule à 1250 cm^{-1} . La bande à 1075 cm^{-1} et l'épaule à 1250 cm^{-1} ne sont pas séparés mais, comme l'effet de chaque contribution n'a pas été déconvolué, nous supposons que les aires des deux bandes sont proportionnelles à leurs hauteurs respectives. Cette approximation permet de suivre l'évolution relative des liaisons présentes sur la surface et donc la présence de porosités.

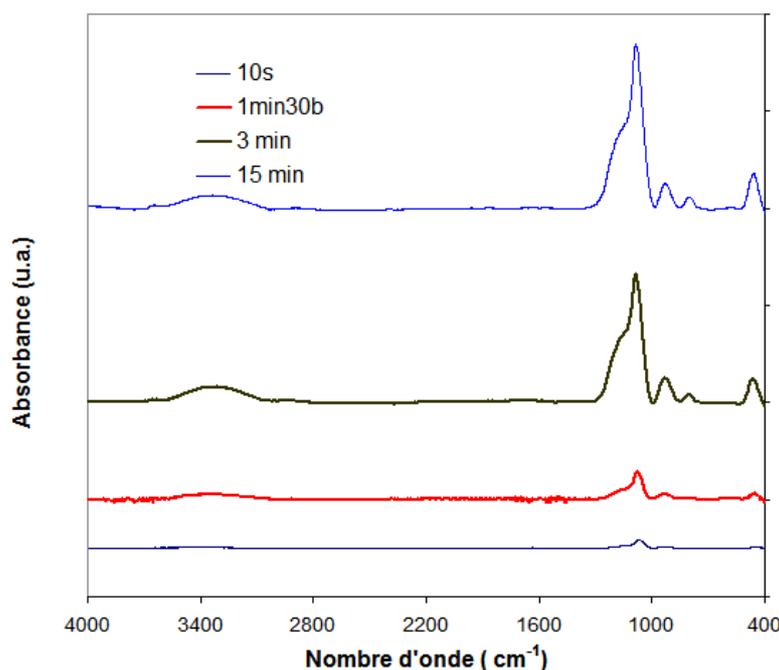


FIG. 83 Spectres FTIR obtenus en fonction du temps (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3\times 10^{-4}\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Les couches étudiées ont un caractère inorganique car elles contiennent très peu de carbone (1-2 at.%) non détectable par FTIR (Figure 83). Une certaine quantité de liaisons OH peut être incorporée lors du dépôt à partir des espèces hydrogénées présentes dans le milieu gazeux comme H_2O et surtout des produits issus de la décomposition du précurseur. Une autre possibilité concerne l'incorporation de OH après la formation de la

couche par adsorption de H_2O en formant des liaisons Si-OH, sur la surface et dans les porosités présentes dans le film. Les films présentant le moins de liaisons OH sont ceux correspondant à un temps de procédé court.

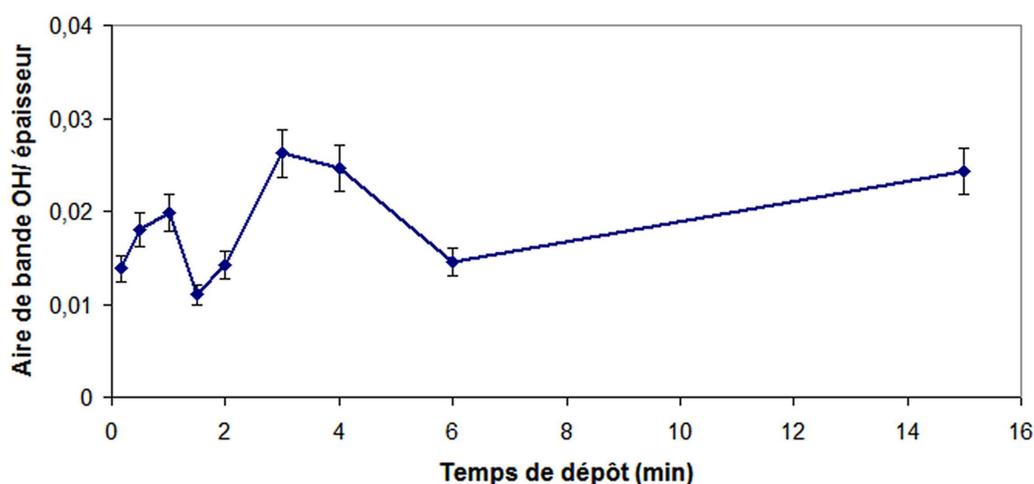


FIG. 84 Evolution de la concentration de liaisons OH dans le film en fonction de temps de dépôt (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Si on s'intéresse plus particulièrement à l'évolution de la concentration en liaisons OH en fonction du temps (Figure 84), de la même façon que précédemment pour les vitesses de dépôt, il semblerait que l'on retrouve les différentes variations dans les mêmes intervalles de temps : légère augmentation pour des temps courts ($< 1,5 \text{ min}$) puis diminution, augmentation plus significative entre 1,5 et 3 minutes, puis une concentration constante même si la valeur à 6 minutes est difficilement explicable. Concernant le rapport de l'intensité de l'épaule et de l'intensités de la bande Si-O-Si (Figure 85), il augmente jusqu'à 3 minutes traduisant une augmentation du nombre d'atomes de Si qui sont sur la surface et qui peuvent former des liaisons Si-OH [111]. Ces deux tendances sont complémentaires et cohérentes car, plus il y a de porosités dans le dépôt (liées à la formation de poudre), plus il est probable d'avoir incorporation de groupements OH et formation de liaisons Si-OH.

Il faut noter que ce rapport (épaule à 1250 cm^{-1} /bande Si-O-Si à 1070 cm^{-1}) et la concentration d'OH atteignent leur maximum après 3 minutes de dépôt. Or ce temps correspond à celui à partir duquel il n'y a plus de croissance de la couche mais formation de poudre, dans la zone vis-à-vis de l'axe de la torche. Ceci peut être une indication sur

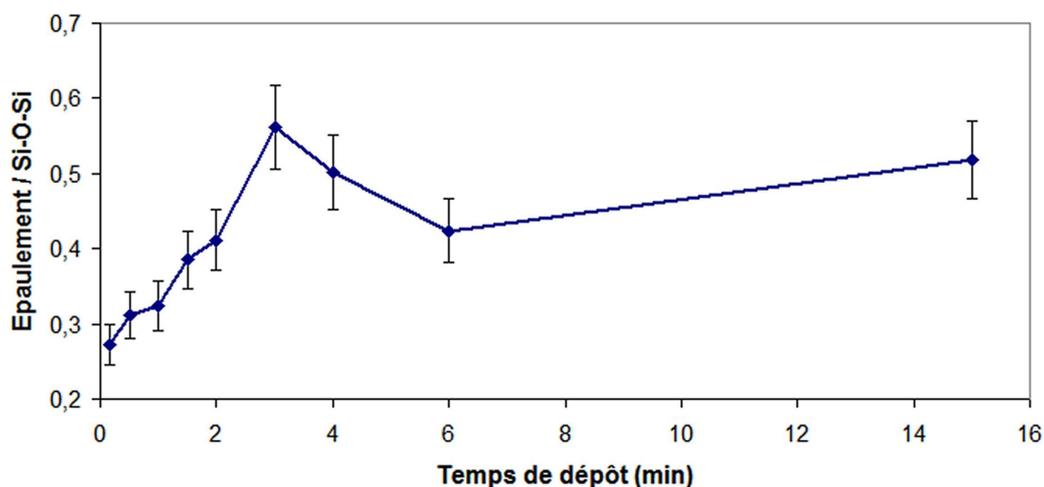


FIG. 85 Evolution du rapport de l'épaule à 1250 cm^{-1} et de la bande Si-O-Si à 1075 cm^{-1} (puissance micro-onde = 500 W , débit total = $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3\times 10^{-4}\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

le fait que la croissance est défavorisée sur une surface de silice contenant de la porosité, en particulier, à une température élevée pour ce procédé.

4.2.3 Essais supplémentaires pour expliquer l'évolution du taux de dépôt en fonction du temps

Les essais suivants ont été menés pour identifier quelle hypothèse permettrait d'expliquer au mieux ces différents comportements.

4.2.3.1 Hypothèse 1 : évolution de la composition du plasma en fonction du temps

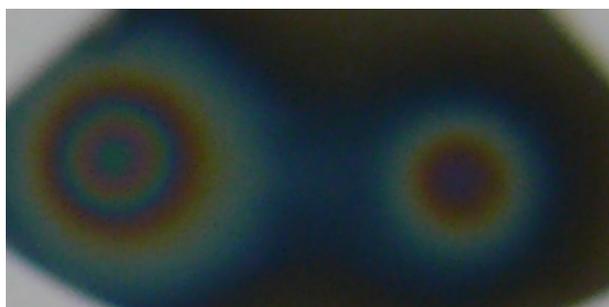


FIG. 86 Photographie d'un échantillon mis en mouvement : gauche) dépôt pendant 3 minutes ; droite) dépôt pendant une minute sans éteindre le plasma (puissance micro-onde de 500 W , débit de précurseur de $3\times 10^{-4}\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit total $15\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)

Pour analyser un éventuel effet d'un changement de la composition du plasma en fonction du temps, un dépôt a été réalisé sur une partie du substrat pendant 3 minutes de façon à obtenir une apparence poudreuse, puis sans éteindre le plasma, le substrat a été déplacé de 20 mm et un dépôt de 1 minute a été réalisé. Ce dépôt d'une minute contient peu de poudre comparé à la première couche (Figure 86). L'hypothèse d'une variation de composition du plasma au cours du temps favorisant la formation de poudre est donc à rejeter.

Les images MEB corroborent cette observation (Figure 87a,b) même si les poudres ont tendance à tomber lors des manipulations de l'échantillon. Une image d'un dépôt de référence à 1,5 minutes (Figure 87c) est donnée à titre de comparaison.

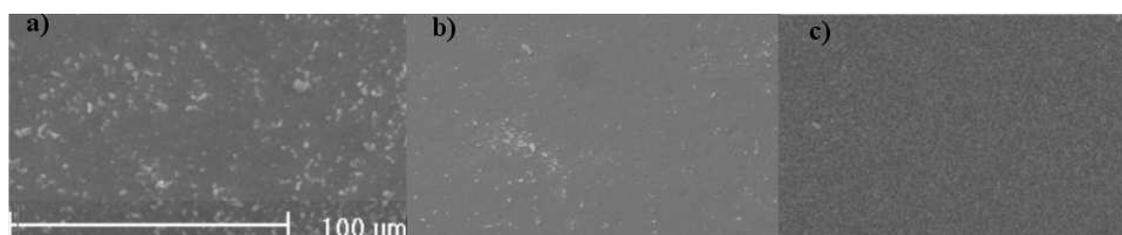


FIG. 87 Images MEB d'une couche déposée (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm) pendant a) 3 minutes b) couche de 1 minute après la couche de 3 minutes sans éteindre le plasma c) 1,5 minutes

4.2.3.2 Hypothèse 2 : effet de la couche d'oxyde de silicium sur la croissance

Pour vérifier le rôle de la couche d'oxyde de silicium, nous avons réalisé des essais qui ont consisté à enchaîner les quatre séquences suivantes en conservant le substrat statique :

- allumage du plasma,
- dépôt pendant 1,5 min,
- extinction du plasma,
- refroidissement du substrat jusqu'à la température ambiante.

En réalisant un tel protocole, nous écartons les autres facteurs qui peuvent jouer sur la croissance de la couche tels que la température du substrat.

Quatre échantillons différents, chacun correspondant à un nombre de séquences différents (un, deux, trois et quatre) ont été réalisés. Les photographies des dépôts (Figure 88) montrent que la zone recouverte par un dépôt augmente avec le nombre de séquences mais les couches conservent un aspect transparent. L'épaisseur au centre augmente en fonction du nombre de séquences. La vitesse de dépôt au centre semble être

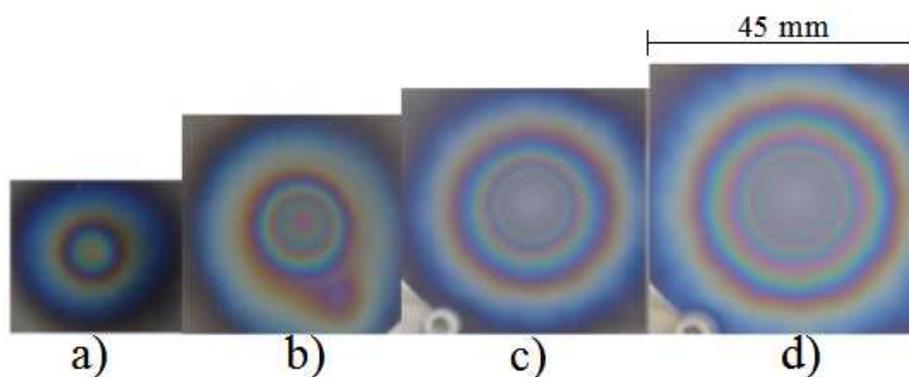


FIG. 88 Photographie des dépôts séquencés a) une fois b) deux fois c) trois fois d) quatre fois (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

plus élevée lors de la première séquence et elle reste constante à partir de la deuxième. Une couche d'épaisseur de 1600 nm a été déposée avec quatre séquences. Elle présente très peu de poudre observable sur sa surface comparée à un dépôt réalisé en continu pendant un temps équivalent de 6 minutes (Figure 90).

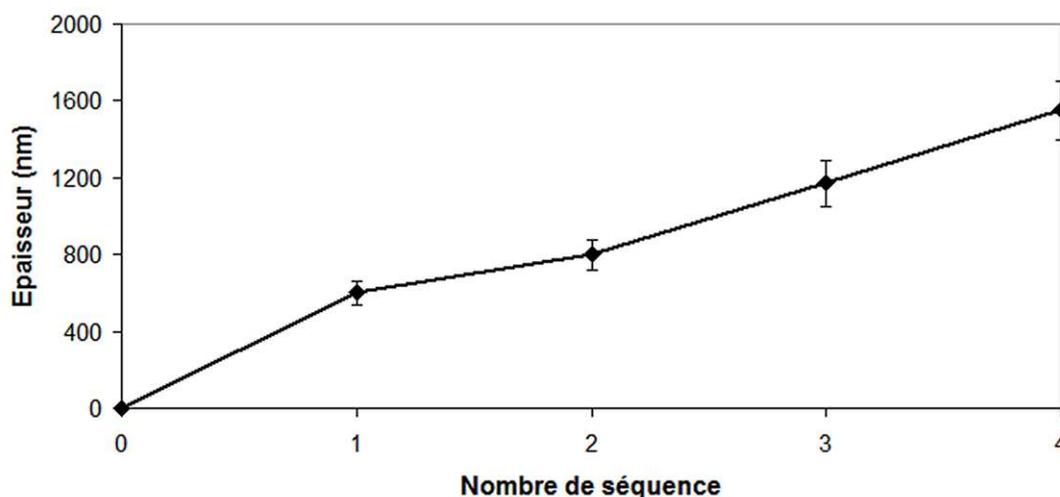


FIG. 89 Épaisseur de la couche au centre après différentes séquences (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Suite à ces essais, il est donc possible de conclure que la couche d'oxyde de silicium ou la variation de la constante diélectrique liée à la couche d'oxyde sur la surface du substrat n'est pas le facteur principal qui favorise la formation de poudre et empêche la croissance d'un film. Cependant la vitesse de dépôt diminue légèrement une fois qu'un premier film de SiO_x a été déposé sur le substrat. Ces résultats conduisent à abandonner

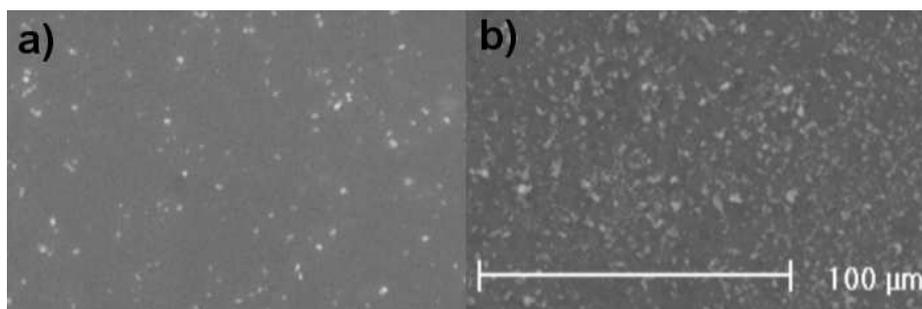


FIG. 90 Images MEB de la surface a) dépôt séquencé 4 fois (temps de dépôt équivalent à 6 minutes) b) pendant un temps de dépôt de 6 minutes sans arrêt du plasma (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

l'hypothèse portant sur l'effet de la couche d'oxyde de silicium à la surface du substrat qui entrainerait la formation d'un plasma filamentaire, favorisant ainsi les réactions en phase homogène.

4.2.3.3 Hypothèse 3 : effet de la température du substrat

Pour vérifier cette hypothèse, le substrat a été préchauffé sous plasma d'argon pendant 10 min avant de commencer le dépôt. La température après un tel chauffage est estimée autour de 400 K en utilisant un autocollant sensible à la température. Pour introduire le précurseur dans le gaz plasmagène, il est nécessaire d'éteindre momentanément le plasma avant de le rallumer, donc la température du substrat peut diminuer légèrement dans ce laps de temps.

La Figure 91 compare les épaisseurs des couches au centre du substrat, avec et sans préchauffage du substrat, pour 1,5 et 3 minutes de dépôt. Les épaisseurs obtenues après préchauffage sont systématiquement inférieures à celles mesurées avec un substrat à température ambiante en début de procédé. Ces différences d'épaisseur témoignent d'un effet d'Arrhénius inverse. Des études ont montré [42, 61, 73] que, dans le cas de la PECVD au contraire de la CVD thermique, une basse température de substrat peut favoriser la formation de dépôt et une température élevée peut l'empêcher. Il y a alors un effet de désorption des espèces qui est amplifié [118, 119]. Les études menées sur le collage de CH_3 sur un film de carbone amorphe par Meier et al [118, 119] ont montré que la relaxation thermique des liaisons pendantes sur la surface avec la température résulte en la diminution du nombre de ces liaisons. Ceci conduit d'une part à une chute du taux d'adsorption et d'autre part à une augmentation du taux d'érosion des espèces adsorbées. Il faut savoir que des études de Yamakasi et al. [120] ont montré que ce changement dans le nombre de liaisons disponibles ne dépend pas que de la température du substrat mais

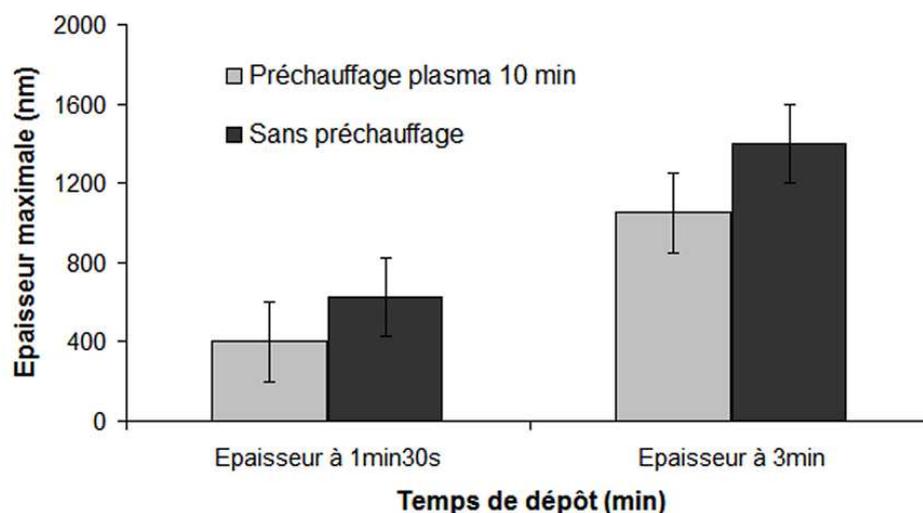


FIG. 91 Effet de la température du substrat sur l'épaisseur des couches déposées (puissance micro-onde = 500 W, débit de précurseur = 3×10^{-4} L·min⁻¹, débit total = 15 L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

aussi des espèces du plasma qui arrivent sur la surface et qui vont créer ou détruire des liaisons pendantes (en particulier l'hydrogène).

Malgré le fait que la vitesse de dépôt a diminué avec le chauffage du substrat, un arrêt de croissance n'a pas été observé. Ceci peut être dû au fait que le préchauffage ne permet pas de relaxer les liaisons pendantes comme cela doit être le cas lors des dépôts. Il est alors intéressant d'étudier l'évolution de la température du substrat, au cours de temps. Pour cela, des bandes Thermax ont été collées sur un substrat de silicium qui a été placé en face de la source plasma à la distance à laquelle s'effectue le dépôt dans nos conditions expérimentales (distance torche-substrat de 30 mm, débit de gaz plasmagène de 15 L·min⁻¹, puissance micro-onde de 500 W). Les bandes permettent d'obtenir des informations sur la température grâce à un changement de couleur. Comme le montre la Figure 92, la température du substrat augmente rapidement pendant les 15 premières secondes puis moins rapidement jusqu'à la troisième minute pour ensuite se stabiliser vers 440 K. Cependant la zone chauffée s'élargit.

Des résultats similaires de chute de la vitesse de dépôt ont été annoncés par M.F.M van Hest [73], mais la présence de particules granulaires n'a pas été mentionnée. Nous associons cette formation à une augmentation locale de la concentration de précurseur près de la surface du substrat à cause de l'érosion thermique, ce qui peut conduire à la formation de poudre. Les espèces désorbées qui ne forment pas de poudre se déplacent avec le flux gazeux et se déposent loin du centre du dépôt. En conséquence la taille de

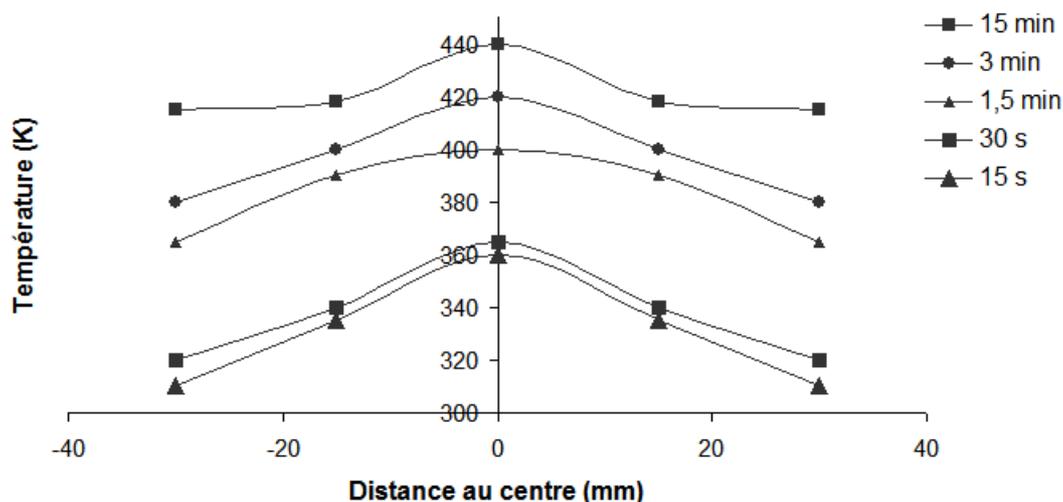


FIG. 92 Evolution de la température du substrat en fonction de la distance par rapport au centre pour différents temps (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), distance torche-substrat = 30 mm)

la zone couverte par le dépôt augmente en fonction du temps de dépôt, puisque là où le substrat est plus froid (loin du plasma), les espèces actives du précurseur vont être adsorbées et le dépôt va se former. La présence de particules loin du centre dans le cas de dépôt de longue durée, montre que les poudres se forment dans le plasma puis certaines adhèrent au substrat.

Sur la base de nos observations et de la bibliographie, il est alors possible de considérer que la formation du dépôt se fait sur la surface en plusieurs étapes :

- adsorption des radicaux siloxanes de type $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$,
- désorption des produits de réaction, en particulier des groupements méthyles par réaction avec l'oxygène et libération de sites d'adsorption (liaisons pendantes),
- formation d'une couche de SiO_x contenant des groupements OH.

Dans ce mécanisme, les réactions sont activées par le bombardement des espèces provenant du plasma, surtout l'oxygène et l'azote, qui aident à la formation du film d'oxyde de silicium.

Puis, lorsque la température du substrat augmente :

- diminution de la vitesse de dépôt à cause de la relaxation thermique des liaisons pendantes sur la surface et diffusion des radicaux vers les zones "froides" pour s'adsorber,

- augmentation locale de la concentration en radicaux siloxanes (zone en vis-à-vis de la buse de la torche) et formation de poudre.

Une deuxième possibilité qui peut être évoquée est la modification du mécanisme de nucléation homogène par la modification du régime d'écoulement dans la zone proche du substrat chaud par rapport à un substrat froid [94].

Pour corroborer ce point, nous avons mis le substrat en mouvement pendant les dépôts. Ceci permet de diminuer la température locale de la surface tout en contribuant à obtenir un dépôt sur une surface plus grande. Des couches homogènes ont été obtenues sur une surfaces de 400 mm^2 pour une durée totale de 15 minutes. Ces couches sont complètement transparentes avec une épaisseur de 1000 nm (vitesse de dépôt estimée à $800 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) et elles contiennent très peu de particules comme le montre la Figure 93.

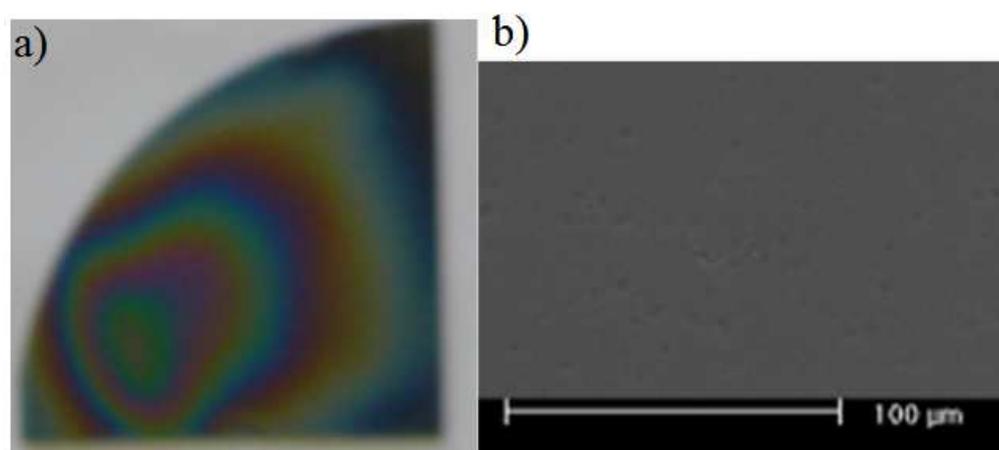


FIG. 93 Photographie du dépôt pour un substrat mis en mouvement pendant 15 minutes a) image optique b) image MEB (puissance micro-onde de 500 W , débit de précurseur de $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit total $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$)

Ainsi, dans un tel process, les liaisons pendantes sur la surface joueraient un rôle important dans la croissance de la couche, leur nombre dépendrait de la température du substrat et de la présence des espèces présentes dans le plasma et proches de la surface [121].

4.2.4 Conclusion

En ce qui concerne les mécanismes de décomposition des précurseurs dans le plasma, différentes hypothèses ont amené à proposer les radicaux hydrocarbonés $(\text{CH}_3)_x\text{Si}$, formés aussi bien à partir de HMDSO que du TMS, comme intermédiaires de réaction

responsables de la formation de la couche de SiO_x . Au contact de l'oxygène de l'air ambiant entraîné dans le plasma, des radicaux siloxanes $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$ formés dans une zone proche de la surface permettraient la croissance du dépôt. Les radicaux siloxanes provenant de la décomposition directe de HMDSO polymériseraient rapidement dans le plasma pour former au minimum des oligomères avec une faible probabilité de collage ou bien conduiraient à la formation de poudre en phase gazeuse. Cependant il faut bien garder en mémoire que les probabilités de collage des différentes espèces peuvent aussi dépendre de l'état et de la composition de la surface. Quand les paramètres du plasma sont modifiés, cela peut changer les propriétés des dépôts à cause d'un changement de la nature des espèces qui se déposent et aussi probablement à cause d'un changement dans les probabilités de collage de ces espèces.

Les paramètres nécessaires pour obtenir des couches d'oxyde de silicium de bonne qualité, sans incorporation de poudre transparente ont été déterminés et la raison de la dégradation des films en fonction du temps a pu être identifiée. Au début de la croissance du film, celui-ci est transparent et ne contient pas de poudre, mais, au bout d'un temps d'environ 1,5 minutes, sa croissance est altérée par la formation de poudres. Cet effet est accentué dans la zone juste en face du plasma.

L'effet majeur identifié est la température et l'épaisseur de la couche en cours de croissance, qui empêche la formation d'un film plus épais. La température du substrat n'est pas très élevée (maximum 440 K), mais elle augmente en fonction du temps de dépôt. Ceci résulte en une augmentation de l'érosion des espèces adsorbées et en une diminution du nombre de liaisons pendantes. Mais étant donné que la température augmente jusqu'à 440 K, après 15 minutes d'interaction avec le plasma, la vitesse de dépôt décroît jusqu'à un arrêt complet de la formation de la couche. Donc pour éviter cet effet, le substrat a été mis en mouvement en face du plasma et nous avons obtenu des couches transparentes qui ne contenaient pas de poudre.

Afin de valider les mécanismes de décomposition des précurseurs dans le plasma, des essais de diagnostics de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique vont être réalisés.

4.3 Etude du plasma par spectroscopie d'émission optique

Pour mieux connaître le plasma et analyser les produits de décomposition de précurseurs, une étude spectroscopique a été menée sur les trois hauteurs : 8 mm, 12 mm et 16 mm à partir de la buse de la torche pour les conditions optimales de dépôt : 500 W de puissance micro-onde, un débit de gaz plasmagène de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une distance torche-substrat de 30 mm. Des acquisitions sans précurseur ont été réalisées dans un premier temps, puis, dans un second temps, le précurseur a été introduit. Le but est d'identifier les espèces présentes dans le plasma en vue de mieux comprendre le procédé de dépôt et éventuellement d'obtenir des informations sur la transformation du précurseur. Les hauteurs choisies sont limitées à cause des restrictions imposées par le réacteur : les spectres obtenus à moins de 8 mm de hauteur semblent perturbés par les parois du réacteur et l'acquisition d'informations pour une hauteur de plus de 16 mm était impossible avec le système optique mis en place. Ces études ont été réalisées en utilisant le système décrit dans le Chapitre 2. Il faut rappeler que les acquisitions correspondent à une ouverture de fente du spectromètre de $30 \mu\text{m}$ et un temps d'acquisition de $10 \mu\text{s}$, sur une image du plasma avec un grandissement de 2.

Une information plus précise aurait pu être apportée par un traitement du signal en utilisant les techniques d'inversion d'Abel [122]. L'inversion d'Abel aurait permis une meilleure description radiale des propriétés du plasma mais son utilisation est délicate de par la maîtrise des erreurs introduites dans le calcul. Dans une première approche, pour un plasma de si petite taille, une acquisition globale sur une tranche du plasma peut être une approximation raisonnable même si beaucoup d'informations sont perdues étant donné les gradients importants de température et de concentration d'espèces.

4.3.1 Identification des espèces émettrices du plasma

4.3.1.1 Plasma sans précurseur

Différentes espèces moléculaires, atomiques et ioniques présentes dans le plasma d'argon ont été identifiées. Le spectre général montre la présence de différentes espèces d'argon Ar^* excitées (une cinquantaine de raies de Ar I, les raies intenses sont notées dans le Tableau 7), avec notamment des raies intenses à 810 et 811 nm. Les autres espèces identifiées sont N_2^* à 337 nm, H^* à 656 nm et O^* avec le triplet à 777 nm (Tableau 8). La bande de OH^* (310 nm) et la bande NO (337,5 nm) peuvent être présentes mais ceci est difficile à observer car elles sont enrobées par N_2^* . La présence de ces dernières espèces s'explique par le fait que, le plasma fonctionnant à l'air et la vitesse du gaz

plasmagène étant relativement élevée ($> 330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), des espèces de l'environnement (N_2 , O_2 , H_2O) s'incorporent et réagissent dans le plasma. Toutes ces espèces sont présentes dans le plasma quelle que soit la hauteur (8, 12 et 16 mm).

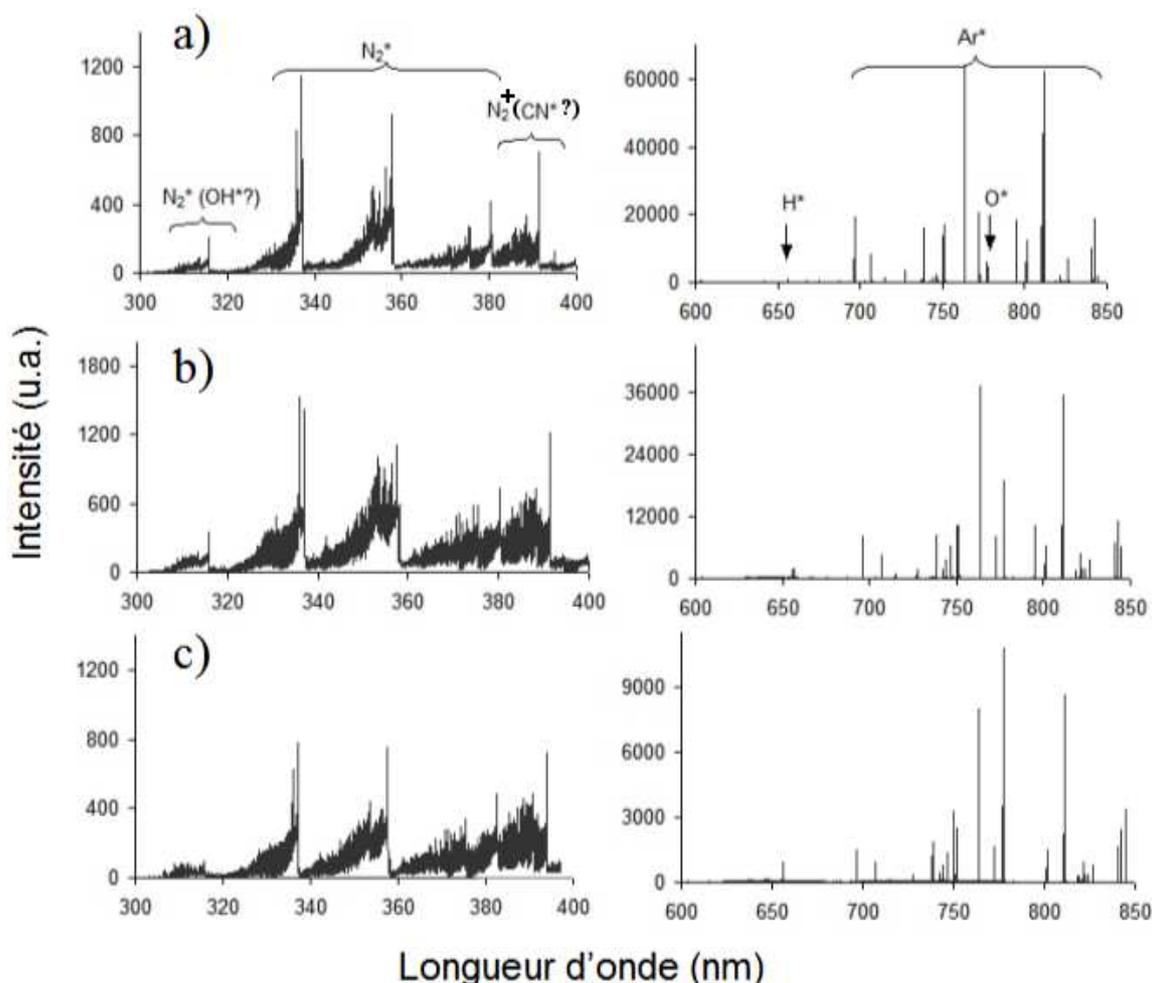


FIG. 94 Spectres obtenus dans le cas d'un plasma d'argon à différentes positions : a) 8 mm, b) 12 mm, c) 16 mm (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

4.3.1.2 Plasma avec précurseur

Quand le précurseur (HMDSO ou TMS à $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) est ajouté, des espèces complémentaires sont détectées à 8 mm : CN^* à 388,4 nm et CH^* à 431 nm, mais surtout C_2^* (système de Swan) à 516 et 512 nm avec d'autres petites raies du même système. Pour les autres hauteurs, les raies de C_2^* ne sont pas visibles dans le bruit de fond. Par contre, deux systèmes sont clairement visibles à toutes les hauteurs : CH^* à 390,5 nm et CN^* à 388,4 nm. Il n'y a pas de bandes visibles dues aux espèces CO^* ou SiO^* . L'absence d'espèces oxydées et la présence des espèces de type CH^* et CN^* indiqueraient que la

λ	$E_i(\text{cm}^{-1})$	A_{ij}	g_i	Transition
415,86	117	0,014	5	4s-5p
430,01	116	0,00377	5	4s-5p
519	123	0,0138	5	4p-5d
522	124	0,0092	9	4p-7d
550	123	0,0176	9	4p-6d
556	122	0,0148	5	4p-5d
561	121	0,0229	3	4p-5d
687,13	118	0,0278	3	4p-4d
693,77	118	0,0308	1	4p-4d
696,54	107	0,0639	3	4s-4p
703,03	119	0,0267	5	4p-6s
738,4	107	0,0847	5	4s-4p
750,39	108	0,445	1	4s-4p
751,47	107	0,402	1	4s-4p
811,53	105	0,331	7	4s-4p

TAB. 7 Principales raies d'argon observées dans le plasma micro-onde et leurs caractéristiques pour le calcul de la température d'excitation [123].

décomposition du précurseur se fait dans le plasma par élimination des espèces de type CH_x et par recombinaison de C avec N (nitruration). L'oxydation des espèces ne se ferait donc pas jusqu'à une hauteur de 16 mm. Il faut néanmoins se rappeler que l'information acquise par spectroscopie d'émission optique est limitée puisque les espèces lourdes ne sont pas détectables par une telle technique, étant donné qu'il n'y a aucune émission, dans la gamme optique, par de telles espèces.

4.3.2 Températures dans le plasma

Etant donné qu'un plasma de TIA n'est pas à l'équilibre thermodynamique local, il comprend différentes températures. Donc pour comprendre le milieu gazeux, il est important de connaître ces différentes températures.

4.3.2.1 Température du gaz

Pour obtenir la température rotationnelle du gaz (qui permet d'évaluer la température du gaz) dans un tel plasma, il faut retrouver la distribution en intensité des bandes rotationnelles.

Les bandes moléculaires rotationnelles qui se trouvent près de la longueur d'onde d'une tête de bande vibrationnelle de N_2^* (337 et 375,5 nm) ont été étudiées pour obtenir une approximation de la température des lourds dans le plasma.

λ (nm)	Espèces identifiées	Transition	Observation*
O*	777	$^5\text{P} - ^5\text{S}^\circ$	A
H*	656	$^2\text{P}_{3/2}^\circ - ^2\text{D}_{5/2}$	A
C ₂	516	$\text{A}^3\Pi - \text{X}'^3\Pi$	C
C ₂	512	$\text{A}^3\Pi - \text{X}'^3\Pi$	C
CH*	430	$\text{A}^2\Sigma - \text{X}^2\Pi$	B
N ₂ ⁺	391,5	$\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$	A
CN*	391,5	$\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$	A
CH*	390	$\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Pi$	B
CN*	388	$\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$	B
N ₂ *	358	$\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$	A
N ₂ *	375,5	$\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$	A
N ₂ *	337	$\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$	A
N ₂ *	315	$\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$	A

TAB. 8 Principales espèces identifiées dans le plasma [124]. * A= Présentes dans toutes les spectres, B= Présentes seulement avec précurseur à toutes les hauteurs, C= Présentes à 8 mm dans le cas de la présence des précurseurs

Le résultat expérimental a été comparé avec des résultats théoriques déjà connus pour le plasma en utilisant le logiciel "specair" développé par C. Laux et al. [125]. Une approximation de la température a été obtenue en "fittant" la courbe expérimentale par une courbe théorique en supposant des valeurs de température vibrationnelle et de température rotationnelle. Différents couples de températures (rotationnelle et vibrationnelle) ont été testés jusqu'à obtenir une allure similaire avec les mêmes rapports d'intensité de raies.

Les premiers résultats ont montré que les températures rotationnelle et vibrationnelle de l'azote dans le plasma sont respectivement de 2500 ± 200 K et de 2700 ± 200 K à une hauteur de 8 mm.

Cette température rotationnelle augmente à 4500 ± 300 K pour atteindre un état d'équilibre avec la température vibrationnelle pour les deux positions 12 et 16 mm. Ces résultats semblent montrer une augmentation de température loin de la buse de la torche en accord avec des résultats obtenus sur un jet plasma micro-onde pour une torche de type TIAGO (Figure 16 ; Chapitre 1) [35]. En effet il a été trouvé, par simulation, que la température du gaz augmente de ~ 2000 K à 5000 K pour des distances comprises entre 5 et 10 mm de la buse, pour un débit gazeux de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance micro-onde de 3 kW. Il semble que, dans nos conditions expérimentales de dépôt, cette zone se déplace vers le haut à cause du fort débit gazeux. Cette température de gaz mesurée pour les molécules ne peut pas être forcément considérée comme la température du

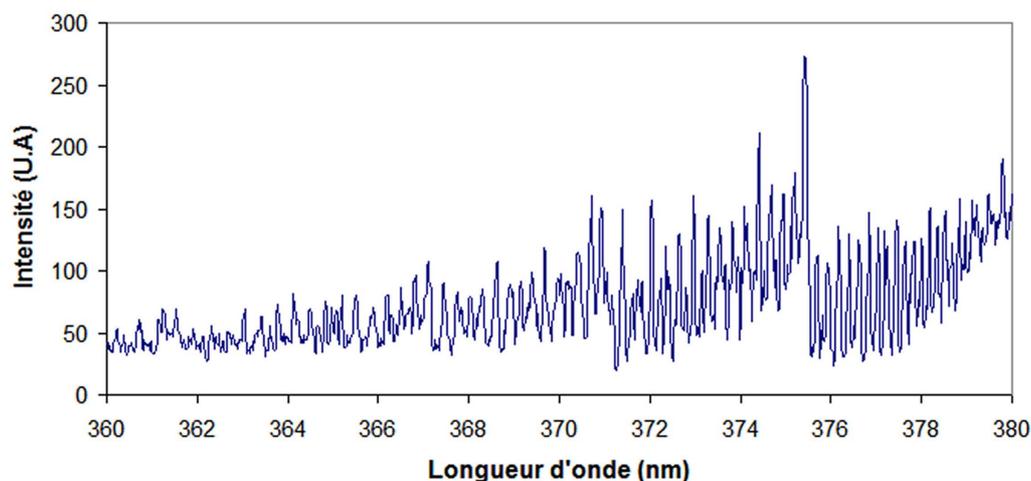


FIG. 95 Spectre typique entre 360 et 380 nm à 8 mm de la buse de la torche (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

plasma qui est dans un état hors équilibre et constitué d'argon atomique. D'autre part, le milieu étant inhomogène, les molécules d'azote peuvent se trouver dans des zones de température différentes. Etant donné la configuration de notre dispositif, il n'a pas été possible d'évaluer la température du gaz à proximité du substrat.

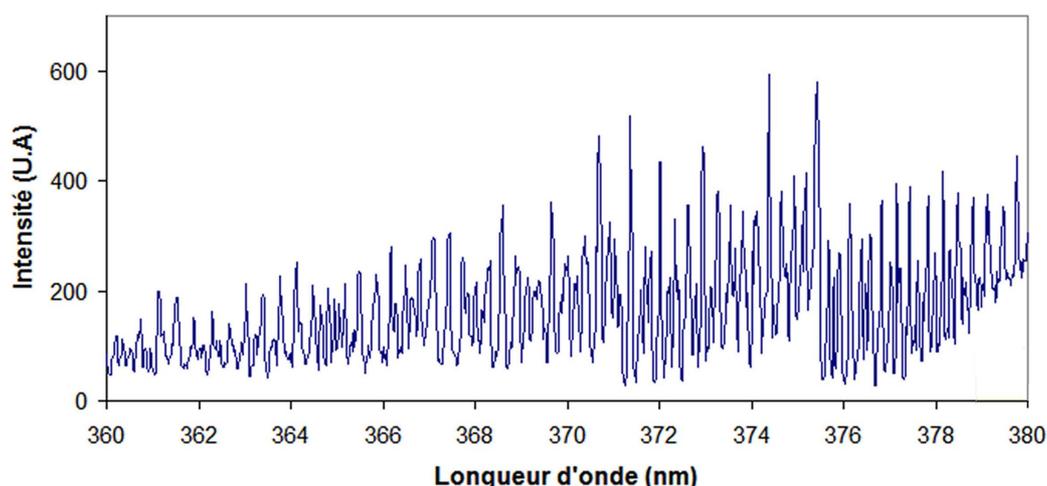


FIG. 96 Spectre typique entre 360 et 380 nm à 12 mm et 16 mm de la buse de la torche (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

Il ne faut pas oublier que le substrat n'est pas en interaction directe avec la partie lumineuse du plasma. Nous pouvons supposer une chute rapide de la température du gaz par rapport aux valeurs mesurées à 16 mm de la buse. En effet, la température du

substrat a été évaluée proche de 400 K par mesure à l'aide d'un autocollant thermique industriel. Cependant, des précautions sont nécessaires car, en général, les températures mesurées sur le substrat sont plus faibles que les températures qui peuvent être localement atteintes à cause des interactions avec le plasma.

A partir de cette température de gaz, telle qu'elle a été évaluée, il pourrait être envisagé de faire une estimation raisonnable de la densité électronique. Pour cela, il faut s'intéresser à deux effets sur les raies :

- un effet d'élargissement Doppler dû à l'effet de température : à cause de la température, les émetteurs ne sont pas stationnaires, leur vitesse varie en fonction de la température du milieu. Si l'émetteur se déplace vers l'observateur et émet un photon, la fréquence observée sera plus élevée que la fréquence du vrai photon émis et vice versa.
- l'effet Stark : sous un champ électrique, l'énergie des états quantiques se modifie et conduit à un effet d'élargissement de la raie d'émission. Le champ électrique en question est produit par les électrons présents dans le milieu.

Le calcul de l'effet Doppler permettrait alors d'isoler l'effet Stark sur la raie d'hydrogène et donc d'estimer la densité électronique. Mais la faible intensité et la définition insuffisante de la raie $\text{H}\beta$, surtout en l'absence de précurseur, ne le permet pas. Dans ces conditions, la raie $\text{H}\alpha$ peut être utilisée mais comme l'élargissement de cette raie dépend de la température et de la densité électronique, il est difficile et peu prudent de déterminer les propriétés du plasma par cette méthode. Connaissant la température du gaz, il est possible de comparer plus précisément l'évolution quantitative (ou semi-quantitative) de différentes espèces, pour un volume donné, à partir des résultats de spectroscopie d'émission optique.

4.3.2.2 Température d'excitation et température électronique

Pour une analyse semi-quantitative, il est nécessaire de connaître la température d'excitation. Sans avoir une valeur fiable de cette température d'excitation pour les différentes espèces, l'intensité des raies ne peut pas être reliée avec la concentration de l'espèce en question.

Une intensité calibrée émise par une espèce atomique peut être décrite par la formule mathématique suivante [126] (équation 59) :

$$I(\lambda) = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda} g_i A_{ij} \frac{N_0}{U(T)} e^{\frac{-E_i}{kT_{ext}}} \quad (59)$$

où $I(\lambda)$ est l'intensité de la raie émise à une longueur d'onde λ , g_i est la probabilité de transition entre les états, A_{ij} le coefficient d'émission spontanée du niveau i vers le niveau j , N_0 est le nombre d'espèces présentes dans l'état fondamental, $U(T)$ est la fonction de partition de l'espèce pour la température d'excitation donnée. E_i est l'énergie de l'état excité i . L'intensité d'une raie dépend aussi de la température et de la densité électroniques de milieu, mais en les considérant constantes pour une position donnée cette approximation est valable.

A partir de cette équation, on peut constater qu'en comparant deux raies d'une même espèce, la température d'excitation peut être obtenue. Cette méthode est assez fiable et simple pour déterminer les températures d'excitation dans le plasma [127]. En faisant un rapport d'intensité, la température d'excitation se déduit de l'équation 60 :

$$T_{exc} = \frac{-E_1 + E_2}{k \ln \left\{ \frac{I_1 \lambda_1 g_2 A_2}{I_2 \lambda_2 g_1 A_1} \right\}} \quad (60)$$

La meilleure façon de choisir les raies est d'utiliser celles dont les niveaux bas sont séparés par des différences d'énergie importantes de façon à minimiser l'erreur relative $\frac{\Delta T}{T}$ [126, 128] comme le démontre l'équation 61 :

$$\frac{\Delta T}{T} = \left(\frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2} + \frac{\Delta(A_1/A_2)}{A_1/A_2} \right) \frac{kT}{E_1 - E_2} \quad (61)$$

où $\Delta(I_1/I_2)$ et $\Delta(A_1/A_2)$ sont respectivement des erreurs relatives à des mesures d'intensité et de coefficient d'émission spontanée.

En considérant différentes raies d'argon du plasma, à 811 nm et 550 nm, ou bien à 811 nm et 430 nm, les températures d'excitation obtenues sont de 6300 ± 500 K, 6200 ± 500 K et 6000 ± 500 K à des hauteurs de respectives 8, 12 et 16 mm. Les valeurs de la température d'excitation calculées à partir des raies d'oxygène ne sont pas fiables étant donné que les états énergétique sont très proches pour les raies observées.

Aucune différence en terme de température d'excitation a été observée dans le cas où le précurseur a été ajouté dans le plasma.

Un tracé de Boltzmann peut aussi permettre d'évaluer la température d'excitation. Cette méthode consiste à relever les longueurs d'onde et les intensités des raies d'argon sur le spectre expérimental puis à tracer le graphique de $\log\left(\frac{I \cdot \lambda}{g_i A_{ij}}\right)$ en fonction de E_i .

La température d'excitation est inversement proportionnelle à la pente de cette droite et elle est donnée par l'équation 62 :

$$T_{ext} = -\frac{\log e}{k\Delta} \quad (62)$$

où Δ est la pente de la droite et e la constante de Néper.

Ces résultats donnent une température de 5500 ± 400 K avec ou sans précurseur. Les raies d'argon I utilisées avec leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 7. Ce léger écart par rapport au résultat précédent peut être dû au fait que le plasma présente un écart par rapport à l'équilibre [95]. Un tracé typique, à 8 mm de hauteur de la buse de la torche, est présenté sur la Figure 97. Les tracés à 12 et 16 mm sont similaires.

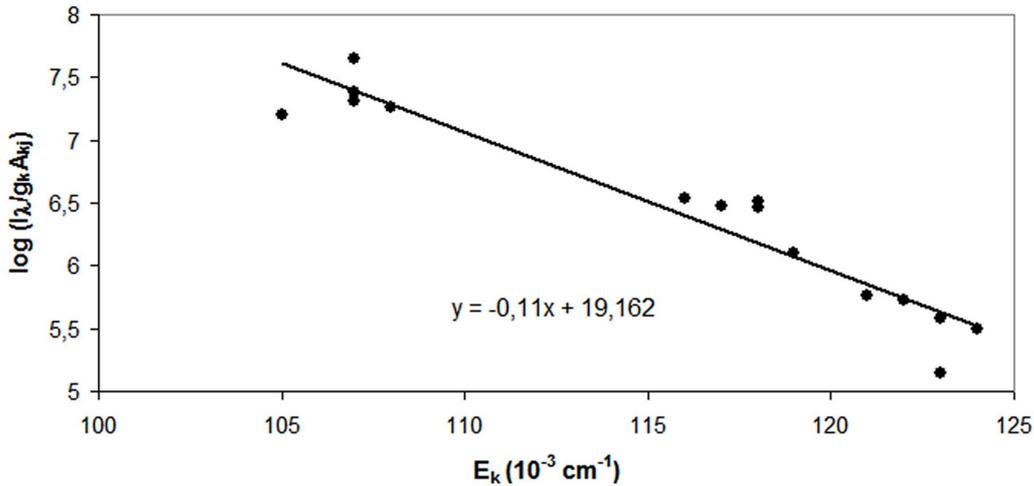


FIG. 97 Tracé de Boltzmann typique obtenu pour les trois plasmas à 8 mm

Ces résultats montrent donc que le plasma de la TIA a une température d'excitation de l'ordre de 6000 K. Cette température est constante pour les trois hauteurs étudiées. L'introduction de précurseur n'a aucun effet sur la température d'excitation, malgré le fait que l'intensité des raies d'argon chute d'environ 20%.

Nous nous sommes intéressés à la température électronique pour avoir une idée de l'énergie disponible au sein des électrons en la calculant par la méthode utilisée par Gamero et al. [129, 130], considérant le rapport "R" entre l'intensité "I" du pic d'argon à 431 nm et celle du continuum électrons-ions ε_c qui lui est adjacent. Ce rapport est proportionnel à T_e comme l'indique l'Equation 63 :

$$R = \frac{I}{\varepsilon_c}(\lambda) = \frac{A}{T_e} \left\{ \exp \frac{B}{T_e} \exp \frac{-C}{T_{exc}} \right\} \left\{ 1,8 - 0,7 \exp \frac{-D}{T_e} \right\} \quad (63)$$

où $A=2955,2$; $B=182839,7$; $C=168320,4$; $D=33450,1$ sont des constantes pour une raie donnée. Ces valeurs ont été prises dans la littérature [129].

La température électronique obtenue par cette méthode est de 7500 ± 500 K à 8 mm de hauteur. Cette valeur est plus faible que la valeur de 17000 K mentionnée par Jonkers et al. [107], obtenue par diffusion Thompson. Mais elle correspond à des valeurs déjà obtenues pour cette torche au sein du laboratoire (~ 8000 K) [95]. Ceci peut être expliqué de différentes façons comme l'imprécision de la méthode à cause du fond continu qui n'est pas très bien défini ou, dans la formule, par la proximité des valeurs de la température électronique et de la température d'excitation. Une autre explication peut être aussi que la température électronique moyenne à une hauteur de 8 mm du plasma est dans cette gamme mais que ce n'est pas la valeur maximale de T_e dans le plasma.

Une légère chute de température électronique est observée en présence du précurseur : une valeur de 7000 ± 500 K est obtenue avec le TMS ou l'HMDSO. Ceci est à corrélérer au fait que les intensités des raies d'argon chute avec l'introduction des précurseurs.

4.3.3 Evolution des intensités des différentes espèces dans le plasma en fonction de la hauteur d'observation

Différentes hauteurs sont étudiées pour mettre en évidence l'évolution des propriétés du plasma. Vu que les rapports d'intensité des différentes raies restent les mêmes, on peut constater à nouveau qu'il n'y a pas de variation notable de la température d'excitation pour les hauteurs étudiées.

Avec l'hypothèse que la température d'excitation de toutes les raies atomiques sur le spectre reste à peu près la même, nous pouvons constater par l'équation 59 que l'intensité des différents états émetteurs peut être une indication de la population des espèces pour une position. Sans être précis sur les valeurs, une étude comparative sur l'évolution de concentration des espèces excitées peut être réalisée. Seules certaines raies ont été choisies comme représentatives : la raie à 811 nm pour l'argon qui a un comportement représentatif de toutes les raies d'argon, O^* à 777 nm (triplet) qui est la seule espèce d'oxygène clairement visible, H^* à 656 nm qui est bien distinct et les bandes intenses de N_2^* à 337 nm, CN^* à 338,4 nm, C_2^* à 516 nm et CH^* à 390,5 nm.

4.3.3.1 Ar* à 811 nm

Il apparait clairement que l'intensité de cette raie d'argon diminue avec l'augmentation de la hauteur d'observation (Figure 98). Les raies de très faibles intensités disparaissent alors complètement dans le bruit de fond. Cette chute peut être associée à la diminution du nombre d'espèces d'argon présentes dans le volume d'observation. En effet, étant donné que la température des lourds passe de 2000 K pour 8 mm à 4500 K pour 12 et 16 mm, le nombre d'espèces présentes chute pour le même volume d'observation. Par ailleurs, il est possible que des espèces diffusent vers l'extérieur et que des espèces s'incorporent à partir de l'air ambiant, réduisant ainsi le nombre d'espèces argon présentes dans le volume du plasma. L'intensité chute de 50% à 12 mm par rapport à l'intensité à 8 mm et de 80% à 16 mm. Étant donné que la température ne varie pas entre 12 et 16 mm, la chute d'intensité peut être liée à la chute du nombre d'interactions électron-lourd en liaison avec une diminution de la densité électronique du plasma ou une augmentation des pertes par "quenching" .

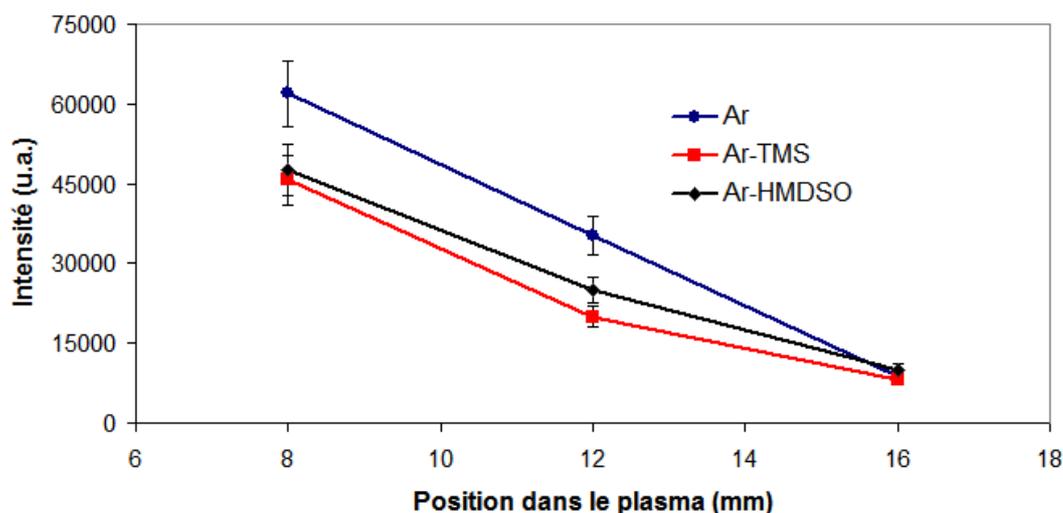


FIG. 98 Variations d'intensité de Ar^* à 811 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

Dans le cas où le précurseur est ajouté, une chute d'intensité de $25 \pm 5\%$ est observée par rapport aux raies obtenues sans précurseur, pour toutes les raies d'argon et pour les hauteurs de 8 mm et 12 mm. Comme la température d'excitation et la température des espèces lourdes ne sont pas modifiées par la très faible quantité de précurseur, cette chute d'intensité peut être associée à la chute de la température électronique du plasma [131]. Mais ceci n'est plus valable à 16 mm, valeur pour laquelle toutes les intensités sont identiques. Par ailleurs, l'évolution est indépendante de la nature du précurseur utilisé.

4.3.3.2 Triplet O* à 777 nm

Les trois composants du triplet varient de la même façon, ce qui peut s'expliquer par le fait que la température d'excitation de O* ne subit pas de changement significatif en fonction de la hauteur du plasma. En terme de variation de l'intensité des raies, on peut constater que, contrairement à l'argon, les raies d'oxygène subissent une augmentation marquée entre 8 et 12 mm (Figure 99). Cette variation peut être expliquée par les phénomènes de turbulence qui entraînent les espèces ambiantes dans le plasma. Une augmentation autour de 200% est ainsi observée. Cette entraînement d'oxygène peut avoir plusieurs effets comme une diminution de la densité électronique étant donné que la transition O₂ à O* passe par l'absorption d'un électron [132]. Cette réaction peut être décrite par les équations 64, 65 :



Dans un même temps, il faut savoir qu'une telle augmentation de la quantité d'oxygène peut augmenter la température du gaz comme cela a été déjà démontré [117]. Donc l'augmentation de la température du gaz qui a été observée peut être une conséquence de l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le plasma. La chute d'intensité à 16 mm par rapport à 12 mm peut être attribuée à la chute de densité électronique qui conduit à moins d'espèces O* excitées. Mais, malgré cette diminution, l'intensité reste 50% plus élevée qu'à 8 mm, témoignant que la quantité d'oxygène augmente en fonction de la hauteur.

L'ajout de précurseur n'a aucun effet, ni sur l'intensité pour une position donnée dans le plasma, ni sur son évolution à différentes positions. Ceci peut être dû au fait que la chute de température électronique se fait très probablement au centre du plasma, là où est injecté l'argon et le précurseur. Comme l'oxygène diffuse de l'extérieur vers l'intérieur, la plupart des espèces d'oxygène émettrices se trouvent en dehors de cette zone centrale de plasma, pour les hauteurs étudiées ce qui expliquerait que l'effet du précurseur n'est pas visible. Une autre explication peut être la faible sensibilité de transition O₂ en O* sur la température électronique.

Pour obtenir la quantité relative d'un gaz par rapport à un autre, sous l'hypothèse que les deux sont en équilibre, il faut estimer la fonction de partition $U(T)$ des deux gaz. Cette fonction de partition est spécifique à chaque élément et varie pour chaque espèce en fonction de la température d'excitation. Pour une température d'excitation de 6000

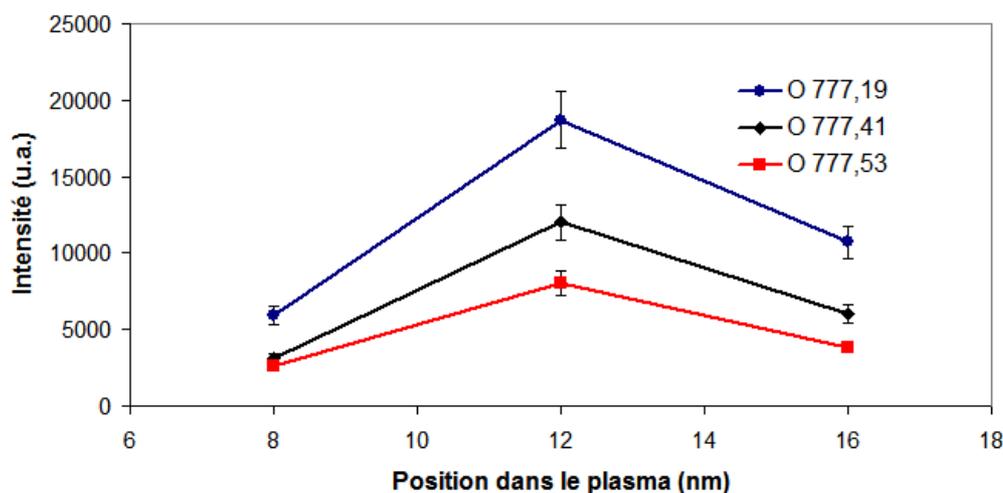


FIG. 99 Variation d'intensité du triplet d' O^* à 777 nm en fonction de la hauteur dans le plasma (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

K, il est possible de considérer que la valeur de la fonction de partition de l'oxygène est de 10 et celle de l'argon est de 1. La quantité relative d'oxygène par rapport à l'argon peut alors être déduite de l'équation 59. A 8 mm, ce rapport est de 0,007, il monte à 0,04 à 12 mm puis à 0,1 à 16 mm. Cependant les résultats à 16 mm sont peu fiables parce qu'à cette position, la densité électronique est faible. L'avantage de cette méthode est que le résultat est peu dépendant, en terme de précision, de la température d'excitation. Mais cette mesure reste approximative compte tenu des variations très significatives des propriétés du plasma selon son rayon.

Cette évolution est en accord avec l'augmentation de l'intensité de la raie d'oxygène entre 8 et 12 mm. Ces résultats peuvent être directement liés à la concentration des espèces, d'autant plus que la température du gaz a augmenté d'un facteur deux en faisant chuter le nombre d'espèces présentes par deux dans le volume d'observation. Sur la base de ces remarques et malgré les erreurs liées aux différentes hypothèses effectuées et aux simplifications, les rapports O/Ar peuvent être considérés comme acceptables. La quantité d'oxygène peut être utilisée pour quantifier l'air ayant pénétré dans le plasma car l'espèce O^* est formée instantanément, par impact électronique, pour chaque molécule de O_2 entraînée dans le plasma [73]. Ceci conduit à un rapport de 0,035 d'espèces ambiantes (O_2 , N_2) rapportées à l'Ar à 8 mm et 0,20 à 12 mm. Le plasma d'argon devient donc de plus en plus dilué avec l'entrée des espèces O_2 et N_2 , entre la sortie de la buse de la torche et le substrat.

Cependant, l'oxygène détecté par spectroscopie d'émission optique et présent dans le

plasma ne joue pas forcément un rôle dans la formation du film étant donné que la réaction sur la surface dépend des radicaux d'oxygène présents près de celle-ci [73].

4.3.3.3 H* à 656 nm

La raie H* à 656 nm (Figure 100) suit de très près la tendance de l'oxygène : en effet l'hydrogène provient principalement, en l'absence des précurseurs, de l'air ambiant par décomposition de OH issu de H₂O. Cette observation est cohérente avec le fait qu'un entraînement continu doit se faire tout le long du plasma. Une augmentation de 200% est observée à 12 mm par rapport à 8 mm. Et l'intensité à 16 mm chute par rapport à celle à 12 mm mais reste à une valeur de 150% supérieure à l'intensité à 8 mm.

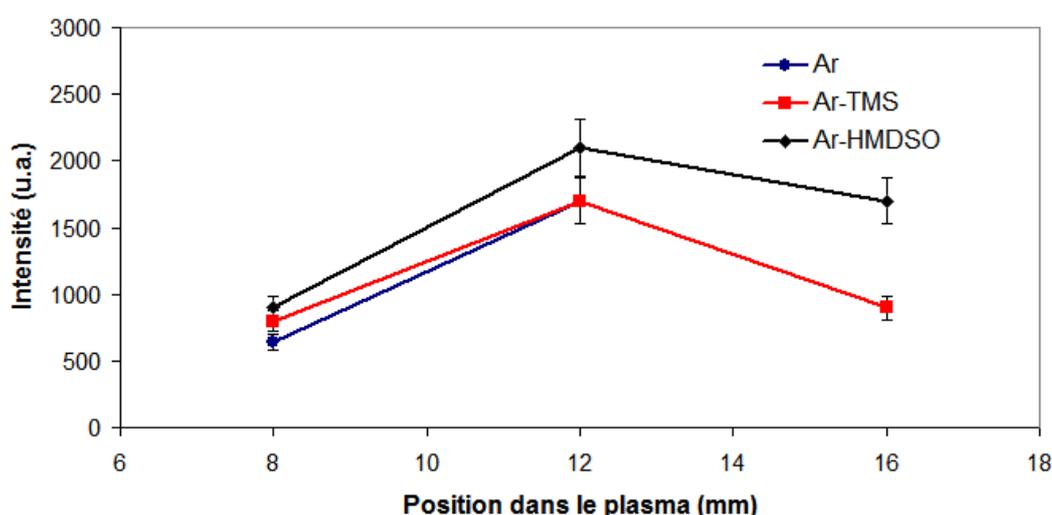


FIG. 100 Variation d'intensité de H* à 656 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit de précurseur = 3×10⁻⁴L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

En ajoutant le précurseur, l'intensité de la raie augmente légèrement avec la hauteur mais cette augmentation est difficile à quantifier car elle est dans la gamme d'erreur de la mesure. Les tendances restent les mêmes que dans le cas sans précurseur. Avec du TMS, la quantité d'hydrogène ne change pas par rapport à l'hydrogène présent dans le cas du plasma sans précurseur. Mais dans le cas de HMDSO, il y a une augmentation sensible qui pourrait s'expliquer par la décomposition des espèces de type CH_x libérées lors des réactions de polymérisation en phase gazeuse des radicaux siloxanes (CH₃)_xSiO provenant de la décomposition directe de HMDSO. La quantité des radicaux CH_x dans le plasma Ar-TMS serait nettement inférieure.

4.3.3.4 N_2^* à 337 nm

La bande de N_2^* suit la même tendance que l'oxygène mais la variation des intensités est différente des espèces O^* et H^* (Figure 101). Il est difficile de quantifier une bande moléculaire en terme d'intensité mais l'aire de la bande peut être néanmoins considérée. Pour simplifier et comme les variations dans notre cas sont similaires, il est possible de considérer une variation d'intensité comme une mesure qualitative et approximative de l'évolution de concentration. Il faut cependant savoir qu'en augmentant la température, les molécules ont tendance à se dissocier, donc, même si la raie atomique d'azote n'est pas détectée, il est possible que cette décomposition limite l'augmentation de l'intensité de la bande N_2^* . L'intensité à 12 mm augmente légèrement de 10% par rapport à l'intensité à 8 mm et chute ensuite de 50% à 16 mm. La présence de précurseur n'a pas d'effet visible sur l'intensité de la bande N_2^* .

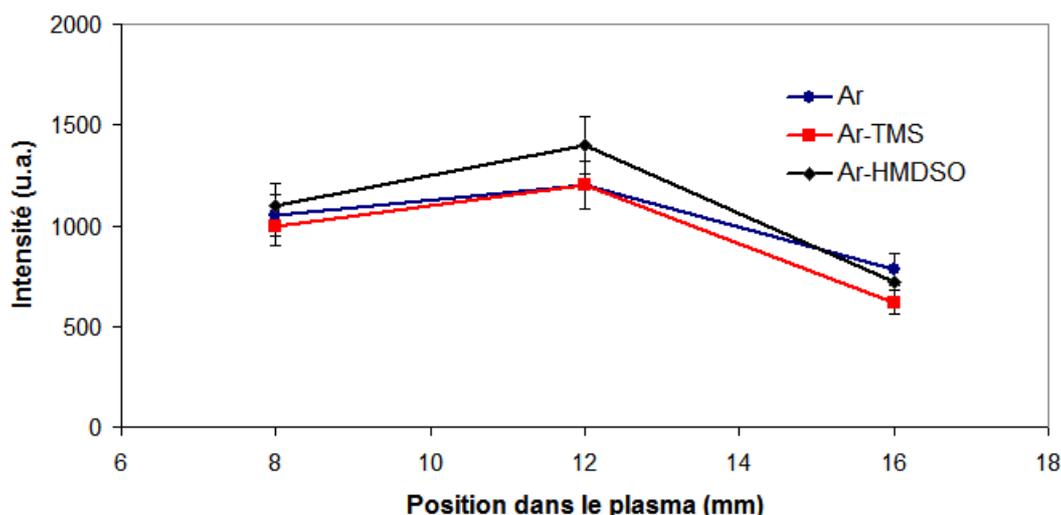


FIG. 101 Variation d'intensité de N_2^* à 337 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = $3 \times 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

4.3.3.5 C_2^* à 516 nm

Le système de Swan correspond à plusieurs raies et des bandes moléculaires de C_2 qui sont visibles sur plusieurs longueurs d'onde sur le spectre d'émission. Nous nous sommes intéressés à la raie la plus intense visible autour de 516 nm. Pour un plasma sans précurseur, les raies de C_2 ne sont pas détectables, malgré le fait que certaines études ont montré qu'elles peuvent exister par la décomposition de CO_2 dans un plasma d'une torche

TIA [133]. Mais à une hauteur de 8, 12 ou 16 mm, il n'y a pas eu apparition de telles raies.

Avec l'injection du précurseur, des raies correspondant à C_2^* provenant de la décomposition de celui-ci dans le plasma apparaissent à 8 mm de hauteur, mais ces raies sont absentes à 12 mm et à 16 mm. Ceci implique que la décomposition du précurseur commence bien avant 8 mm car la formation de C_2^* à partir d'une molécule nécessite plusieurs collisions. L'intensité de C_2 est à peu près la même pour les deux précurseurs à 8 mm, ce qui indique que de cette espèce est formée à partir d'une autre d'environ même concentration. Donc cette autre espèce pourrait être soit des radicaux CH_3 , soit des radicaux hydrocarboné $Si-(CH_3)_n$, commun aux deux précurseurs. L'absence de C_2 à 12 mm et à 16 mm peut être attribuée au fait que C_2 réagit avec l'azote dans le plasma pour former CN^* .

4.3.3.6 CN^* à 388,4 nm

La bande CN^* à 388,4 nm est absente dans le plasma d'argon mais présente quand un précurseur est injecté.

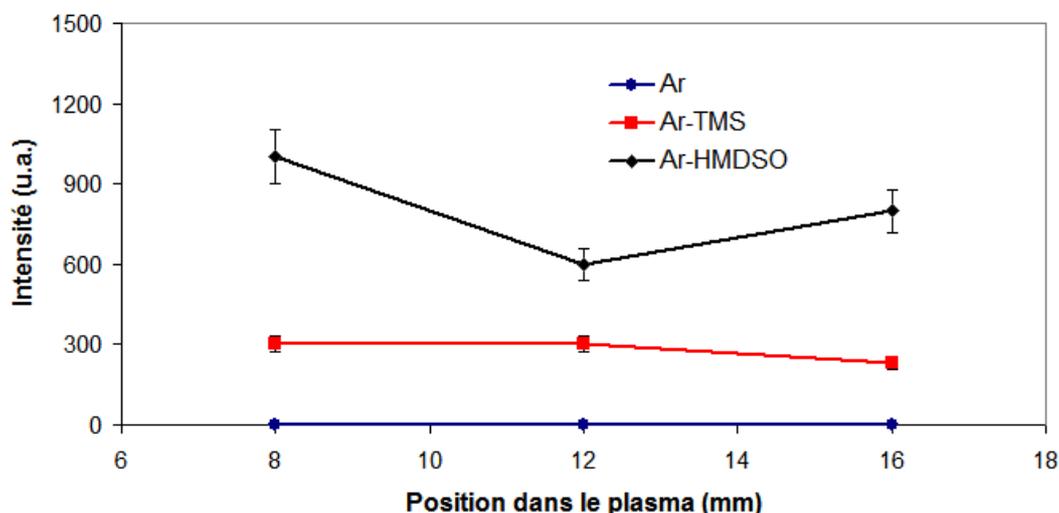


FIG. 102 Variation d'intensité de CN^* à 388,4 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 L·min⁻¹, débit de précurseur = 3×10⁻⁴L·min⁻¹, distance torche-substrat = 30 mm)

L'intensité de la bande CN^* diminue légèrement avec la hauteur (Figure 102). Elle est 3 fois plus importante avec HMDSO qu'avec TMS. Etant donné que le nombre d'atomes de carbone présents dans une molécule de HMDSO est 1,5 fois plus grand que dans TMS, l'intensité de la bande dans le plasma avec HMDSO aurait dû conserver ce facteur de 1,5 par rapport au plasma contenant du TMS. Donc, il semblerait que la décomposition de

HMDSO puis les réactions des radicaux formés, produisent des espèces riches en carbone qui réagissent avec l'azote pour former CN. En se basant sur l'hypothèse que dans une situation haute puissance, le mécanisme de décomposition de HMDSO conduit à la formation de radicaux CH_3 , il semblerait que les groupements CN viennent principalement d'une réaction avec des radicaux de type CH_x qui sont particulièrement présents dans le cas d'un plasma Ar-HMDSO.

4.3.3.7 CH^* à 390,5 nm

La bande à 390,5 nm peut être attribuée à CH^* . Cette bande, tout comme la bande de CN^* est absente dans le plasma d'argon et elle apparaît dans le cas de l'injection des précurseurs. L'évolution de l'intensité en fonction de la hauteur du précurseur est proche de celle de la bande de CN^* . Une intensité 3 fois plus élevée dans le cas de HMDSO par rapport au TMS peut être expliquée par le mécanisme de décomposition de HMDSO par rapport au TMS dans le milieu plasma.

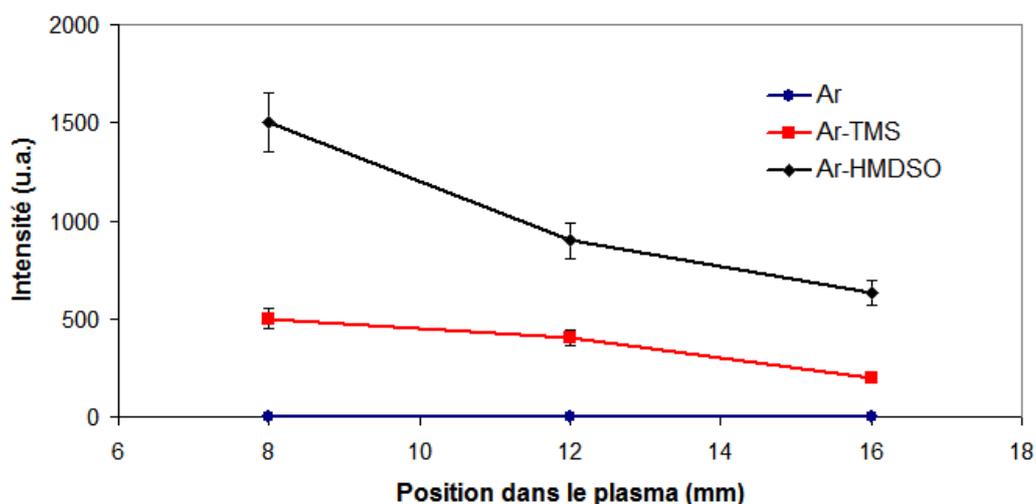


FIG. 103 Variation de l'intensité de CH^* à 390,5 nm en fonction de la hauteur dans le plasma pour les trois plasmas (puissance micro-onde = 500 W, débit total = 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, débit de précurseur = 3×10^{-4} $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, distance torche-substrat = 30 mm)

4.3.4 Discussion

Le plasma d'argon sans précurseur et le plasma avec les précurseurs HMDSO ou TMS ont été étudiés pour mieux comprendre le milieu dans lequel le dépôt se fait. Les conditions étudiées sont un débit total de gaz de 15 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, une distance torche-porte-substrat de 30 mm, une puissance micro-onde de 500 W et un débit de précurseur, TMS ou HMDSO, de 3×10^{-4} $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le plasma de la TIA formé dans l'air est un

milieu complexe. L'excitation au départ se fait par excitation micro-onde d'électrons et collisions électroniques avec les atomes d'argon. Ceci déclenche une cascade électronique puis, au bout de plusieurs collisions élastiques, un échauffement des particules lourdes et la formation d'espèces excitées par collisions inélastiques. Ce plasma se propage dans l'air avec une vitesse très élevée de l'ordre de $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ qui peut encore augmenter avec la température. Il interagit par ailleurs avec l'air environnant ce qui conduit à de la turbulence et un entraînement des espèces de l'atmosphère environnante. Dans le plasma sans précurseur, en plus de l'argon, des espèces issues de l'air sont donc présentes. La quantité de ces espèces augmente en fonction de la distance au fur et à mesure que le plasma se dilue avec l'air. Or le plasma micro-onde d'argon est très sensible aux atomes présents en très petite quantité qui peuvent modifier la température du gaz, la densité ou la température électronique. Nous avons cherché à quantifier l'entraînement de ces espèces issues de l'air ambiant dans le plasma en fonction de la hauteur. A partir de la détermination de la température d'excitation, il a été montré que le plasma est en équilibre thermodynamique partiel car les états 4p et 5d d'argon se placent sur le tracé de Boltzmann. Mais une meilleure approximation de la température d'excitation a été faite par comparaison des raies de transition consécutives. La température d'excitation est estimée entre 5500 et 7000 K pour des hauteurs de 8 mm et 12 mm. La température électronique déduite de l'intensité des raies a été évaluée à 7500 K, valeur plus faible que celle mentionnée dans la littérature. Deux explications sont avancées : la méthode utilisée ou bien la valeur de débit élevée jusque-là jamais utilisée dans une TIA. La bande moléculaire de N_2 a été utilisée pour déterminer la température des espèces lourdes : une valeur de température rotationnelle de 2500 K a été obtenue à 8 mm et de 4000 K à 12 et 16 mm. Ces valeurs peuvent être expliquées par l'interaction des micro-ondes avec le gaz ou par le fait que la quantité d'oxygène augmente dans le plasma. Les espèces carbonées n'ont pas été observées.

Une fois que le précurseur est injecté, il y a apparition de C_2^* à 516 nm, résultant de la décomposition du précurseur à 8 mm, avec une intensité similaire pour TMS et HMDSO, ce qui signifie que ce carbone provient d'une source similaire pour les deux précurseurs qui pourrait être les radicaux CH_x et/ou les radicaux $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$. Pour les autres hauteurs, cette espèce n'est plus détectée et il est fortement probable que C_2 réagit avec N pour former CN. La bande CH indique que le radical CH_3 se décompose dans le plasma pour former CH et H ou H_2 . Il est intéressant de noter que, dans le plasma contenant HMDSO, la concentration est trois fois plus élevée que dans le plasma contenant TMS. Ceci indique que les radicaux CH_3 présents initialement dans la molécule HMDSO sont plus libérés lors des différentes étapes de sa décomposition que dans le cas de la décomposition du TMS étant donné que la quantité de CH_3 est 1,5 plus élevée dans

HMDSO que dans TMS. La présence de CN est typique d'un plasma contenant HMDSO car les espèces azotées peuvent jouer un rôle dans la décomposition du précurseur. Dans cette étude, nous avons observé que l'intensité de la raie de CN^* , dans le cas de HMDSO, est 3 fois plus élevée que dans le cas de TMS : c'est une autre indication de la décomposition de HMDSO. Ceci est encore confirmé par un facteur 3 sur l'intensité de la raie d'hydrogène avec HMDSO par rapport au TMS. A aucune hauteur, SiO ou une autre espèce oxydée a été observé. Nous pouvons alors supposer que l'oxydation se fait plus loin dans le plasma, près du substrat.

Ces études corroborent les hypothèses émises dans la première partie de ce chapitre sur la formation du dépôt en montrant une différence notable dans les concentrations des co-produits de précurseur dans le plasma, selon que TMS ou HMDSO est utilisé. Le mécanisme que nous avons proposé s'en trouverait conforté. En effet, la plus faible intensité des espèces CN^* , CH^* , H^* pour le plasma Ar-TMS comparativement au plasma Ar-HMDSO, pourrait témoigner de la plus faible réactivité des radicaux hydrocarbonés $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ formés à partir des deux précurseurs par rapport à celle des radicaux $\text{O-Si}-(\text{CH}_3)_x$. Comme nous l'avons avancé, les radicaux siloxane $\text{O-Si}-(\text{CH}_3)_x$ provenant de la dissociation de HMDSO, en réagissant entre eux, vont libérer des radicaux CH_3 . Ceux-ci ou plus généralement les radicaux CH_x seraient en plus grande concentration dans le cas d'un plasma Ar-HMDSO.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les études présentées visaient à optimiser les paramètres du procédé de dépôt de façon à obtenir des couches de silice à vitesse élevée et sans poudre, à partir des précurseurs TMS et HMDSO, sur des substrats de silicium. Dans un premier temps, une étude paramétrique a permis de déterminer les conditions optimisées qui sont une puissance micro-onde faible (~ 500 W), une distance torche-substrat de 30 mm, une concentration de précurseur faible ($\sim 3 \times 10^{-4}$ L \cdot min $^{-1}$) dans un débit total de 15 L \cdot min $^{-1}$ de gaz plasmagène (argon). Les dépôts obtenus sont de type SiO_x avec une teneur en hydrogène de l'ordre de 20% et une faible teneur en poudre. Ces essais ont montré qu'avec le temps, la quantité de poudre sur la surface augmente et la vitesse de dépôt au centre du substrat (en vis-à-vis de l'axe de la torche) diminue puis s'arrête à partir d'un temps critique compris entre 3 et 5 minutes. Différentes expériences ont été réalisées pour identifier et expliquer ce phénomène. Il semble que le dépôt s'arrête lorsque la température atteint 430 K pendant le dépôt. L'espèce principale qui contribue à la formation du dépôt ne s'adsorbe plus à la surface, la croissance diminue et les poudres se forment dans la phase plasma ce qui dégrade le dépôt. Une autre possibilité pourrait être

la modification de l'écoulement du plasma, liée à la température du substrat, qui favorise la nucléation en phase gazeuse. Par ailleurs, la vitesse de dépôt dans les conditions optimisées est similaire pour les deux précurseurs (TMS et HMDSO) et les compositions des deux films sont très proches. Ceci implique que les espèces responsables pour former les dépôt peuvent être les mêmes. Les radicaux hydrocarbonés de type $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ formés aussi bien à partir de HMDSO que du TMS sembleraient jouer le rôle d'intermédiaires de réactions, responsables de la formation de la couche d'oxyde de silicium.

L'étude spectroscopique sur le plasma a permis d'identifier quelques propriétés du plasma telles que les températures. La présence des espèces O^* et N^* dans le plasma provenant de l'air environnant ont été identifiées. La différence dans les intensités des espèces observées en fonction du précurseur utilisé conforte le mécanisme proposé. Les espèces CH, CN et H, peuvent provenir de la décomposition des groupements CH_x puis de recombinaisons. Ils présentent des intensités plus importantes dans le cas du plasma Ar-HMDSO. Ces radicaux seraient formés lors de la polymérisation en phase gazeuse des radicaux siloxanes provenant de la décomposition de HMDSO.

En bref, avec cette étude, nous avons développé un nouveau procédé de dépôt de couches minces qui est efficace pour réaliser des dépôts minces à vitesse élevée. Le procédé est reproductible en terme de composition, de qualité de couche et de vitesse de dépôt. Les vitesses instantanées atteintes pendant le dépôt sont très élevées autour de $1000 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ au début de la croissance de la couche. Alors que la taille de plasma est petite, une grande surface peut être recouverte en mettant soit le substrat, soit la torche en mouvement.

Conclusion

Conclusion

Durant ces travaux de thèse, un nouveau procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma a été mis en place. Il utilise une torche à injection axiale fonctionnant à l'air ambiant à pression atmosphérique. L'avantage de travailler à la pression atmosphérique concerne principalement la réduction du temps de procédé, en évitant les dispositifs de vide des procédés basse pression, d'où l'intérêt de déposer des couches minces par un tel procédé.

La plupart du temps, même en fonctionnant à pression atmosphérique, l'environnement gazeux est souvent contrôlé pour obtenir une meilleure maîtrise de la phase de dépôt. Dans le cadre de cette thèse, l'idée était de trouver des points de fonctionnement pour un procédé fonctionnant sous une atmosphère non contrôlée, à pression atmosphérique, utilisant un gaz plasmagène de qualité industrielle.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a permis de faire le point sur l'utilisation de sources plasma à la pression atmosphérique pour des applications de dépôt : différentes configurations ont été identifiées, la nature des dépôts réalisés et les conditions d'élaboration associées ont été relevées. Les conditions de dépôt de films de silice ont été plus particulièrement étudiées. Aucune référence concernant l'utilisation de la Torche à Injection Axiale pour le dépôt n'a été trouvée.

Dans un deuxième temps, des études ont été menées pour mettre en place le dispositif de dépôt. Etant donné que le plasma généré par TIA est de petite taille (~ 2 mm de diamètre), un porte-substrat mobile est nécessaire pour recouvrir des surfaces relativement larges (2500 mm^2).

La torche a été incorporée dans un réacteur métallique de façon à protéger les manipulateurs du rayonnement micro-onde et des produits de décomposition des précurseurs.

Une étude du transfert d'énergie électromagnétique au plasma a été menée à l'aide du code de calcul CST microwave studio ® dans le but d'optimiser le couplage de l'énergie micro-onde au plasma. Les équations de Maxwell ont été résolues dans un milieu plasma traité en tant que milieu de densité électronique variable, radialement et axialement

avec des valeurs comprises entre 10^{20} et 10^{21} m^{-3} . Cette façon de traiter le problème de dissipation d'énergie dans le plasma permet de simplifier le problème, qui est en réalité bien plus complexe et d'obtenir des résultats en accord avec les expériences relativement rapidement, avec des moyens informatiques classiques.

Après avoir décrit la torche conformément à la réalité, celle-ci a été incorporée dans un réacteur cylindrique de dimensions réalistes, correspondant au dispositif du laboratoire, avec un bloc de métal représentant le porte-substrat mobile. Le but de cette étude était d'optimiser les positionnements des courts-circuits liés au fonctionnement de la torche et la géométrie du réacteur pour obtenir la meilleure dissipation d'énergie micro-onde possible dans le plasma sur l'intervalle 2,405 à 2,455 centré sur 2,43 GHz.

Les positions permettant d'obtenir le maximum d'absorption d'énergie dans le système, dans la gamme de fréquence souhaitée, pour un porte-substrat centré au dessus de la torche sont 200 mm pour la longueur de guide d'onde et 14 mm pour la profondeur de cavité, ceci pour une puissance comprise entre 500 et 700 W.

Cette étude a montré que travailler dans une enceinte fermée avec un porte-substrat mobile induit une variation de la géométrie interne, fait varier le couplage énergétique des micro-ondes avec le plasma et donc modifie l'énergie du plasma au cours de dépôt. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement. Le dispositif a donc été modifié en conséquence et une grille métallique a été ajoutée. Cette modification a simplifié la structure à modéliser et a permis de maintenir un plasma stable.

L'étude a ensuite porté sur la réalisation de couches minces d'oxyde de silicium à partir des précurseurs TMS et HMDSO. Le dispositif fonctionne sous atmosphère non contrôlée et sans ajout d'oxygène. La variation des conditions telles que la composition de l'air et surtout sa teneur en humidité en fonction des conditions météorologiques pourrait rendre difficile la maîtrise de ce procédé. Ce n'est cependant pas le cas comme l'ont montré les caractéristiques des couches déposées.

Une étude paramétrique a permis d'optimiser les paramètres de fonctionnement pour obtenir une vitesse de dépôt intéressante et une bonne qualité de couche. Les conditions optimisées correspondent à une quantité de précurseur faible ($3 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ pour un débit total de $15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$), une puissance micro-onde de 450-500 W et une distance torche-substrat de 30 mm. Les couches ainsi obtenues sont inorganiques, légèrement sur-stoechiométriques en oxygène, contenant de l'hydrogène d'après les analyses XPS, RBS, NRA, ERDA et FTIR.

Un ralentissement de la vitesse de dépôt a été observé en fonction du temps de procédé. Il a été expliqué par une augmentation de la température du substrat en fonction du temps, qui fait augmenter le taux de désorption des espèces et chuter le nombre de liaisons pendantes disponibles pour la formation du dépôt. L'autre possibilité envisagée

est une modification du mécanisme de nucléation homogène par la modification du régime d'écoulement à proximité du substrat.

Par ailleurs, bien que le TMS soit plus stable et contienne moins de silicium, la même vitesse de dépôt a été obtenue à partir des deux précurseurs TMS et HMDSO. Or, dans la littérature, pour obtenir des couche de SiO_x , HMDSO est considéré comme un précurseur conduisant à un meilleur rendement, grâce à des espèces du type $\text{O-Si-(CH}_3)_x$ qui s'adsorbent sur la surface comparativement au TMS où les liaisons O-Si n'existent pas. Dans le cas d'un plasma généré par TIA, dans les conditions mentionnées, il semblerait que les réactions dans le plasma font que les mêmes espèces participent au dépôt puisque la composition des couches est similaire. Il est probable que les espèces $\text{Si-(CH}_3)_x$ s'oxydent, au cours de leur transport dans le plasma, pour former des espèces du type $\text{O-Si-(CH}_3)_x$ dans une zone moins énergétique du plasma, ce qui leur permettrait de s'adsorber sur le substrat. Ces espèces adsorbées réagissent avec l'oxygène et l'azote pour former un dépôt de SiO_x inorganique. Les espèces $\text{O-Si-(CH}_3)_x$ issues de la décomposition de HMDSO, plus réactives que les espèces $\text{Si-(CH}_3)_x$, conduiraient à des réactions de polymérisation donnant des oligomères qui ne participeraient pas ou peu au dépôt.

Une étude par spectroscopie d'émission optique a été menée pour étudier le plasma à trois hauteurs différentes (8, 12 et 16 mm de la torche), dans les conditions de dépôt, avec et sans précurseur. Ceci a permis de mettre en évidence la présence d'oxygène et d'azote, issus de l'air environnant, dans le plasma et le fait que les concentrations de ces espèces augmentent avec la hauteur à cause des phénomènes de turbulence. Le plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique partiel étant donné que la température d'excitation (estimée à 6000 K) est plus élevée que la température du gaz (estimée à 2500 et 4000 K selon la hauteur). En introduisant le précurseur dans ce milieu, celui-ci se décompose avant d'arriver à la surface du substrat et de former un dépôt. Quelques espèces issues de la décomposition ou de recombinaisons ont été détectées telles CH et CN, aucune espèce oxydée, telle SiO n'a été détectée pour les hauteurs étudiées. Le relevé des intensités tend à montrer une différence notable dans les concentrations des co-produits de précurseur selon que TMS ou HMDSO est utilisé. Comme annoncé plus haut, la décomposition de HMDSO se fait plus rapidement que pour le TMS puisque les deux précurseurs conduisent aux mêmes couches avec des vitesses identiques. Ces différents résultats corroborent les hypothèses déjà émises.

Pour finir, les dépôts inorganiques de SiO_x ont été obtenus à une vitesse élevée, à pression atmosphérique et à une température de substrat faible. Le procédé est reproductible en terme de composition des couches et de vitesse de dépôt. Le problème de la diminution

de la vitesse de dépôt au cours du temps a été résolu en mettant le substrat en mouvement.

En vue d'améliorer le procédé, il serait intéressant d'étudier le dépôt sur différents types de substrats et d'étudier l'interaction du substrat et de la couche en croissance avec le plasma afin de comprendre la chimie de surface. Des études approfondies sur le plasma, surtout dans la zone proche du substrat, pourront être utiles pour confirmer les hypothèses émises et mieux comprendre le mécanisme de dépôt. Un meilleur contrôle des réactions chimiques pourrait être atteint en injectant le précurseur à différentes hauteurs dans le plasma. Dans ces conditions, la décomposition du précurseur ainsi que la nature des espèces qui arriveraient sur la surface pourraient être maîtrisées. Ceci pourrait aussi permettre de diminuer la nucléation homogène des espèces dans le plasma avec la possibilité de placer le substrat dans une zone moins chaude du plasma pour un meilleur contrôle de la température de surface.

Par ailleurs, afin de compléter ces informations, il apparaît important de s'intéresser aux phénomènes d'écoulements gazeux au sein du plasma et à proximité du substrat. Une modélisation permettrait d'appréhender la façon dont se répartissent les gaz de différentes natures (précurseur, air provenant de l'ambiante), d'obtenir une visualisation des gradients de température et enfin, dans le cadre d'une injection du précurseur en post-décharge, de positionner au mieux l'introduction de celui-ci.

Vu que la torche TIA est optimisée pour déposer des couches de SiO_x , il est possible d'exploiter le dispositif pour obtenir des couches de compositions différentes puisque l'étude bibliographique a montré qu'une grande gamme de matériaux peut être déposée à pression atmosphérique. Cependant, le réacteur, tel qu'il a été utilisé, induit l'incorporation d'azote et d'oxygène au plasma, ce qui pourrait être un problème pour certains types de dépôt. A plus long terme, la méthode développée pendant ces travaux pour l'optimisation de la torche et du réacteur pourrait servir à la conception de nouveaux réacteurs.

Bibliographie

- [1] L. Tonks, I. Langmuir, *Oscillations in ionized gases*, Physical Review **33** (1929) 195–211.
- [2] I. Langmuir, *Oscillations in ionized gases*, dans : Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 1928, pp. 627–638.
- [3] M. Moisan, J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels : Application aux décharges hautes fréquences*, EDP Sciences, 2006.
- [4] F. Arefi-Khonsari, *Dépôt et traitement des polymères par procédés plasma*, dans : Formation Continue INPG 17ème session Traitements de Surface par Plasmas, Grenoble, France, 2003.
- [5] *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie Electrique*, Vol. D2 820, Ch. Plasmas thermiques : production et applications., pp. 1–25.
- [6] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Atmospheric pressure plasmas : A review*, Spectrochim. Acta B **61** (2006) 2–30.
- [7] C. Jimenez, S. Martin, N. Gherardi, J. Dur, D. Cot, F. Massines, *Etude de la formation de nano et micro particules dans une décharge à la pression atmosphérique*, dans : Colloque matériaux, Vol. CD ROM réf. CM-01-096, Tours, France, 2002.
- [8] J. Salge, *Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure*, Surf. Coat. Technol. **80** (1996) 1–7.
- [9] F. Massines, G. Gouda, *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary and homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **31** (1998) 3411–3420.
- [10] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *The mechanism of the stabilization of glow plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **23** (1990) 1125–1128.
- [11] J. Delacroix, A. Bers, *Physique des plasmas*, Inter Editions/CNRS Editions, 1993.
- [12] Z. Chen, *Impedance matching for one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP) reactors*, IEEE Trans. Plasm. Sci. **30** (2002) 1922–1930.
- [13] Applied plasma technology laboratory : Old dominion center for bioelectronics. disponible sur : <http://www.ece.odu.edu/mlarouss/> (consulté le 10.04.09).
- [14] A. Schütze, J. Jeong, S. Babayan, J. Park, G. Selwyn, R. Hicks, *The atmospheric-pressure plasma jet : a review and comparison to other plasma sources*, IEEE Trans. Plasm. Sci **26** (1998) 1685–1694.
- [15] M. Thomachot, E. Jouvet, T. Sindzingre, B. Parbhoo, G. Ravel, *Atmospheric plasma for thin film deposition*, dans : 17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-17), 2005, pp. 485–490.

- [16] *Thermal plasmas : fundamental and applications*, Vol. I, New York : Plenum Press, 1994, p. 452.
- [17] G. Nowling, M. Yajima, S. Babayan, M. Moravej, X. Yang, W. Hoffman, R. Hicks, *Chamberless deposition of glass coating on plastics*, Plasma Sources Sci. Technol. **14** (2005) 477–484.
- [18] J. Park, I. Henins, H. Herrmann, G. Selwyn, J. Jeong, R. Hicks, D. Shim, C. Chang, *An atmospheric plasma source*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 288–290.
- [19] H. Koinuma, H. Ohkubo, T. Hashimoto, K. Inomata, T. Shiraishi, A. Miyagana, S. Hayashi, *Development and application of a micro beam plasma generator*, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 816–817.
- [20] J. Janca, M. Klima, P. Slavicek, L. Zajickova, *HF plasma pencilnew source for plasma processing*, Surf. Coat. Technol. **116** (1999) 547–551.
- [21] Z. Hubicka, M. Cada, M. Sicha, A. Churpita, P. Pokorny, L. Soukup, L. Jastrabik, *Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) 195–202.
- [22] H. Barankova, L. Bardos, *Hollow cathode cold atmospheric plasma source with monoatomic and molecular gases*, Surf. Coat. Technol. **163** (2003) 649–653.
- [23] H. Barankova, L. Bardos, *Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment*, Surf. Coat. Technol. **146** (2001) 486–490.
- [24] H. Kakiuchi, M. Matsumoto, Y. Ebata, H. Ohmi, K. Yoshii, Y. Mori, *Characterization of intrinsic amorphous silicon layers for solar cells prepared at extremely high rates by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition*, J. Non-Cryst. Solids **351** (2005) 741–747.
- [25] C. I. M. Beenakker, *A cavity for microwave induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure*, Spectrochim. Acta B **31** (1976) 483–486.
- [26] M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, J. Hubert, *An atmospheric pressure waveguide-fed microwave plasma torch : the TIA design*, Plasma Sources Sci. Technol. **3** (1994) 584–592.
- [27] P. Leprince, E. Bloyet, J. Marec, *Plasma torches*, FR 82 (156) and 82 **FR 80 (080)** (1982) (Ajout au brevet Plasma generator. 73. 04/10/1980).
- [28] M. Jasinski, P. Szuzucki, M. Dors, J. Mizeraczyk, M. Lubanski, Z. Zakrzewski, *Decomposition of fluorohydrocarbons in atmospheric pressure flowing air using coaxial-line-based microwave torch plasma*, Czechoslov. J. Phys. **50** (2000) 285–288.
- [29] M. Suzuki, M. Komatsubara, M. Umebayashi, H. Akatsuka, *Conversion of chloride waste into oxide by microwave heated oxygen plasma*, J. Nucl. Sci. Technol. **34** (1997) 1159–1170.
- [30] M. Jasinski, J. Mizeraczyk, Z. Zakrzewski, T. Ohkubo, J. Chang, *CFC-11 destruction by microwave torch generated atmospheric-pressure nitrogen discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys. **35** (2002) 2274–2280.
- [31] C. Pau, J. Yan, S. Wylie, *The influence of the gas flow rate and microwave source power on the behaviour of a microwave generated argon plasma jet*, dans : XIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications, Glasgow and UK, 2000, pp. 585–588.

- [32] M. Moisan, Z. Zakrzewski, J. Rostaing, *Waveguide-based single and multiple nozzle plasma torches : the TIAGO concept*, Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 387–394.
- [33] P. P. Woskov, K. Hadidi, *Large electrodeless plasmas at atmospheric pressure sustained by a microwave waveguide*, IEEE Trans. Plasm. Sci. **30** (2002) 156–157.
- [34] Q. Jin, C. Zhu, M. Borer, G. Hieftje, *A microwave plasma torch assembly torch for atomic emission spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **46** (1991) 417–430.
- [35] F. Liang, D. Zhang, Y. Lei, H. Zhang, Q. Jin, *Determination of selected noble metals by MPT-AES using a pneumatic nebulizer*, Microchem. J. **52** (1995) 181–187.
- [36] Iplas, <http://www.cyrannus.com>, (consulté le 10.04.09).
- [37] S. S. Asad, C. Tendero, C. Dublanche-Tixier, P. Tristant, C. Boisse-Laporte, O. Leroy, P. Leprince, *Effect of atmospheric microwave plasma treatment on organic lubricant on a metallic surface*, Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 1790–1796.
- [38] S. Perni, D. Liu, G. Shama, M. Kong, *Cold atmospheric plasma decontamination of the pericarps of fruit*, Journal of food protection **71** (2008) 302–308.
- [39] Q. S. Yu, C. Huang, F.-H. Hsieh, H. Huff, Y. Duan, *Sterilization effects of atmospheric cold plasma brush*, Appl. Phys. Lett. **88**, (2006) 013903–1–013903–3.
- [40] S. Cho, H. Uhm, C. Bang, D.K.Lee, C. Han, *Production of nanocrystalline Y_2O_3 :Eu powder by microwave plasma-torch and its characterization*, Thin Solid Films **517** (2009) 40524055.
- [41] P. Fauchais, *Understanding plasma spraying*, J. Phys. D : Appl. Phys. **37** (2004) 86–108.
- [42] S. E. Alexandrov, M. Hitchman, *Chemical vapor deposition enhanced by atmospheric pressure non-thermal non-equilibrium plasmas*, Chem. Vap. Deposition **11** (2005) 457–468.
- [43] W. van Ooij, D. Surnam, H. Yasuda, *Plasma-polymerized coatings of trimethylsilane deposited on cold-rolled steel substrates Part 2. Effect of deposition conditions on corrosion performance*, Prog. in Org. Coatings **25** (1995) 319–337.
- [44] R. Peelamedu, D. Kumar, S. Kumar, *Microwave atmospheric pressure plasma for surface treatment and reactive coating on steel surfaces*, Surf. Coat. Technol. **201** (2006) 4008–4013.
- [45] A. Bieder, A. Gruniger, P. R. von Rohr, *Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD*, Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 928–931.
- [46] Y. Wu, M. Bekke, Y. Inoue, H. Sugimura, H. Kitaguchi, C. Liu, O. Takai, *Mechanical durability of ultra-water-repellent thin film by microwave plasma-enhanced CVD*, Thin Solid Films **457** (2004) 122–127.
- [47] T. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, R. Kumar, *Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD $SiOCH$ low-k films*, Thin Solid Films **462-463** (2004) 156–160.
- [48] M. Moravej, R. Hicks, *Atmospheric plasma deposition of coatings using a capacitive discharge source*, Chem. Vap. Deposition **11** (2005) 469–476.
- [49] J. Salge, *Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure*, Journal de Physique **5** (1995) 583–592.

- [50] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. V. de Leest, C. Leys, *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition and cleaning and activation*, Surf. Coat. Technol. **142-144** (2001) 474–481.
- [51] O. Goossens, D. Vangeneugden, S. Paulussen, E. Dekempeneer, *Physical and chemical properties of atmospheric pressure plasma polymer films*, dans : Proc. Intern. Symp. High Pressure and Low Temperature Plasma Chemistry HAKONE VIII, Tartu and Estonia, 2002, pp. 385–389.
- [52] P. Heyse, R. Dams, S. Paulussen, K. Houthoofd, K. Janssen, P. Jacobs, B. Sels, *Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure as a tool to deposit versatile organic coatings at moderate power input*, Plasma Process. Polym. **4** (2007) 145–157.
- [53] R. Prat, Y. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki, M. Kodama, *Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*, Polymer **41** (2000) 7355–7360.
- [54] Y. Babukutty, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma, S. Okazaki, M. Kodama, *Poly(vinyl chloride) surface modification using tetrafluoroethylene in atmospheric pressure glow discharge*, Langmuir **15** (1999) 7055–7062.
- [55] Y. Sawada, M. Kogoma, *Plasma-polymerized tetrafluoroethylene coatings on silica particles by atmospheric-pressure glow discharge*, Powder Tech. **90** (1997) 245–250.
- [56] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **21** (1988) 838–840.
- [57] R. Thyen, A. Weber, C. Klages, *Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure*, Surf. Coat. Technol. **97** (1997) 426–434.
- [58] G. Nowling, S. Babayan, V. Jankovic, R. Hicks, *Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) 97–103.
- [59] H. Kakiuchi, Y. Nakahama, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, *Investigation of deposition characteristics and properties of high rate deposited silicon nitride films prepared by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition*, Thin Solid Films **479** (2005) 17–23.
- [60] H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Yasutake, K. Yoshii, Y. Mori, *Effect of hydrogen on the structure of high rate deposited SiC on Si by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition using high power density condition*, Thin Solid Films **496** (2006) 259–265.
- [61] M. Moravej, S. Babayan, G. Nowling, X. Yang, R. Hicks, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon at atmospheric pressure plasma*, Plasma Sources Sci. Technol. **13** (2004) 8–14.
- [62] Y. Mori, K. Yoshii, K. Yasutake, K. H., H. Ohmi, K. Wada, *High-rate growth of epitaxial silicon at low temperatures (530-690 °C) by atmospheric plasma chemical vapour deposition*.
- [63] Y. Suzuki, S. Ejima, T. Shikama, S. Azuma, O. Tanakac, T. Kajitani, H. Koinuma, *Deposition of ZnO film using an open-air cold plasma generator*, Thin Solid Films **506** (2006) 155–158.

- [64] L. Soukup, Z. Hubicka, A. Churpita, M. Cada, P. Pokorny, J. Zemek, K. Jurek, L. Jastrabik, *Investigation of the atmospheric RF torch-barrier plasma jet for deposition of CeO_x thin films*, Surf. Coat. Technol. **169-170** (2003) 571–574.
- [65] A. Churpita, Z. Hubicka, M. Cada, D. Chvostova, L. Soukup, L. Jastrabik, P. Ptacek, *Deposition of In_xO_y and SnO_x thin films on polymer substrate by means of atmospheric barrier-torch discharge*, Surf. Coat. Technol. **174-175** (2003) 1059–1063.
- [66] M. Cada, A. Churpita, Z. Hubicka, H. Sichova, L. Jastrabik, *Investigation of the low temperature atmospheric deposition of TCO thin films on polymer substrates*, Surf. Coat. Technol. **177-178** (2003) 699–704.
- [67] Y. Chung, M. Jung, Han, M. Lee, Y. Kim, *Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property*, Thin Solid Films **447-448** (2004) 354–358.
- [68] H. Ha, B. Moon, T. Horiuchi, T. Inushima, H. Ishiwara, H. Koinuma, *Structure and electric properties of TiO_2 films prepared by cold plasma torch under atmospheric pressure*, Mat. Sci. Eng. B **41** (1996) 143–147.
- [69] J. Hodgkinson, D. Sheel, H. Yates, M. Pemble, *Atmospheric pressure glow discharge CVD of Al_2O_3 thin films*, Plasma Process. Polym. **3** (2006) 597–605.
- [70] www.goodfellow.com.
- [71] www.matweb.com.
- [72] C. Regnier, P. Tristant, J. Demaison, *Remote microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of insulating coatings (SiO_2) on metallic substrates*, Surf. Coat. Technol. **80** (1996) 18–22.
- [73] M. van Hest, *High rate plasma deposition of siliconoxide like films*, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology, <http://alexandria.tue.nl/extra2/200212571.pdf> (2002).
- [74] A. C. Adams, *Plasma assisted deposition of dielectric films*, Proc. Electrochem. Soc. **86** (1986) 111–136.
- [75] H. Zhou, H. K. Kim, B. Z. F. G. Shi, J. Yotab, *Optical properties of PECVD dielectric thin films : thickness and deposition method dependence*, Microelectronics Journal **33** (2002) 999–1004.
- [76] K. Usami, S. Sugahara, Tomohiro, Y. Sano, T. Fukumura, T. Hattori, M. Matsumura, *Characterization of silica films having alkylene groups*, dans : M. Laboda, R. Singh, S. Ang, H. Rathore (Eds.), Low and High dielectric constant materials : Materials science processing and reliability issues, Vol. 5, 2000, pp. 24–30.
- [77] C. Regnier, *Dépôt chimique en phase vapeur d'oxydes (silice, alumine) sur des substrats métalliques dans une post-décharge micro-onde : caractérisation des films et modélisation du plasma d'oxygène*, Ph.D. thesis, Université de Limoges (1995).
- [78] N. Gherhardi, S. Martin, F. Massines, *A new approach to SiO_2 deposit using a $N_2-SiH_4-N_2O$ glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure*, J. Phys. D : Appl. Phys. **33** (2000) 104–108.
- [79] F. Massines, N. Gherhardi, A. Fornelli, S. Martin, *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by townsend dielectric barrier discharge*, Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 1855–1861.

- [80] T. Opaliska, B. Ulejczyk, L. Karpiski, K. Schmidt-Szaowski, *Deposition of thin films on polycarbonates by pulse dielectric barrier discharge*, dans : Proc. Intern. Symp. High Pressure and Low Temperature Plasma Chemistry HAKONE VIII, Vol. Tartu and Estonia, 2002, pp. 420–424.
- [81] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, M. Schmidt, *Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition*, Surf. Coat. Technol. **163-164** (2002) 323–330.
- [82] K. Schmidt-Szalowski, Z. Ryzanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusznierevicz, M. Misiak, *Thin films deposition from hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane under dielectric-barrier discharge (DBD) conditions*, Plasmas Polym. **5** (2000) 173–190.
- [83] Z. Rymuza, M. Misiak, Z. Boroch, K. Schimdt-Szalowski, J. Janowska, *The effects of deposition and test conditions on nanomechanical behaviour of ultrathin films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition process at atmospheric pressure*, Thin Solid Films **466** (2004) 158–166.
- [84] E. Debourg, E. Quesnel, F. Benhalima, G. Ravel, *Dépôt de silice par plasma à pression atmosphérique*, dans : CD ROM, Matériaux 2006, Dijon, France, 2006.
- [85] X. Zhu, F. Arefi-Khonsari, C. Petit-Etienne, M. Tatouliau, *Open air deposition of SiO₂ films by an atmospheric pressure line shaped-plasma*, Plasma Process. Polym. **2** (2005) 407–413.
- [86] A. Kuwabara, S. Kuroda, H. Kutoba, *Preparation of CVD thin film by an atmospheric pressure low temperature surface discharge plasma torch*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) 328–331.
- [87] K. Inomata, H. Ha, K. Chaudhry, H. Koinuma, *Open air deposition of SiO₂ film from a cold plasma torch of tetrametoxysilane-h₂ – ar system*, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 46–48.
- [88] H. Ha, K. Inomata, H. Koinuma, *Plasma chemical vapour deposition of SiO₂ on air exposed surfaces by cold plasma torch*, J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 2726–2730.
- [89] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, V. J. Tu, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *Deposition of silicon dioxide with an atmospheric pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol. **7** (1998) 282–285.
- [90] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Schütze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn, R. Hicks, *Deposition of silicon dioxide with a non-equilibrium atmospheric pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 573–578.
- [91] M. Brown, P. Hayes, P. Prangnell, *Characterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric non equilibrium plasma (APNEP)*, Composites Part A **33** (2002) 1403–1408.
- [92] A. Pfuch, R. Cihar, *Deposition of SiO_x thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure*, Surf. Coat. Technol. **183** (2004) 134–140.
- [93] V. Hopfe, R. Spitzl, I. Dani, G. Maeder, L. Roch, D. Rogler, B. Leupolt, B. Schoeneich, *Remote microwave PECVD for continuous and wide-area coating under atmospheric pressure*, Chem. Vap. Deposition **11** (2005) 497–509.

- [94] S. E. Alexandrov, N. McSparran, M. L. Hitchman, *Remote APPECVD of silicon dioxide from hexamethyldisiloxane (HMDSO)*, Chem. Vap. Deposition **11** (2005) 481–490.
- [95] C. Tendero, *Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques*, Ph.D. thesis, Université de Limoges (2005).
- [96] E. Timmermans, J. Jonkers, I. Thomas, A. Rodero, M. Quintero, A. Sola, A. Gamero, J. van Der Mullen, *The behavior of molecules in microwave-induced plasmas studied by optical emission spectroscopy : 1. Plasmas at atmospheric pressure*, Spectrochim. Acta B **53** (1998) 1553–1566.
- [97] L. Thomas, L. Maillé, J. Badie, M. Ducarroir, *Microwave plasma chemical vapour deposition of tetramethylsilane : correlations between optical emission spectroscopy and film characteristics*, Surf. Coat. Technol. **142-144** (2001) 314–320.
- [98] S. Vientemillas, V. Madigou, R. Rodriguez-Clemente, A. Figueras, *Thermodynamic analysis of metalorganic chemical vapour deposition sic using tetramethylsilane as precursor I/ Identification of the main reactions*, J. Crystal Growth **148** (1995) 383–389.
- [99] F. Naudin, *Depôt chimique en phase vapeur de silice dans une post-décharge micro-onde de grand diamètre*, Ph.D. thesis, Université de Limoges (2000).
- [100] J. Engemann, M. Walter, *Modelling of microwave plasma sources : potential and applications*, Plasma Phys. Control. Fusion **41** .
- [101] M. Medhisuwakul, S. Kytzia, J. Engemann, T. Vilaithong, *Numerical analysis and optimization of the microwave plasma source for ion beam neutralization*, Plasma Sources Sci. Technol. **15** (2006) 396–401.
- [102] T. Weiland, *A discretization method for the solution of Maxwell's equation for six component fields*, Electronics and Communications, AEU **31** (1977) 116–120.
- [103] I. Munteanu, T. Weiland, *RF and microwave simulation with the finite integration technique- from component to system design*, Vol. Sinaia and Romania, 2007, pp. 247–260.
- [104] www.cst.com.
- [105] I. Munteanu, F. Hirtenfelder, *Convergence of finite integration technique on various mesh types*, dans : Proceedings German Microwave Conference, Vol. Ulm and Germany, 2005, pp. 209–212.
- [106] A. Bogaert, E. Neyts, R. Gijbels, J. van der Mullen, *Gas discharge plasmas and their applications*, Spectrochim. Acta B **57** (609-658) .
- [107] J. Jonkers, M. Selen, J. van der Mullen, E. Timmermans, D. Schram, *Steep plasma gradients studied with spatially resolved Thomson scattering measurements*, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 533–539.
- [108] C. Prokisch, A. Bilgic, E. Voges, J. Brokaert, *Photographic plasma images and electron number density as well as electron temperature mappings of a plasma sustained with a modified argon microwave plasma torch (MPT) measured by spatially resolved Thomson scattering*, Spectrochim. Acta B **54** (1999) 1253–1266.
- [109] M. Leins, K. Baumgartner, M. Walker, A. Schulz, U. Schumacher, U. Stroth, *Studies on a microwave-heated atmospheric plasma torch*, Plasma Process. Polym. **4** (2007) S493–S497.

- [110] R. Morent, N. D. Geyter, S. V. Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, E. Schacht, *Organic-inorganic behaviour of HMDSO films plasma polymerized at atmospheric pressure*, Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 1366–1372.
- [111] J. Chou, S. Lee, *Effect of porosity on infrared absorption of silicon dioxide*, J. Appl. Phys. **77** (1995) 1805–1807.
- [112] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajickova, K. V. Kozlov, H.-E. Wagner, J. F. Behnke, R. Hippler, *Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure- a comparison*, Plasm. Polym. **6** (2001) 237–266.
- [113] I. Enache, H. Caquineau, N. Gherardi, T. Paulmier, L. Maecher, F. Massines, *Transport phenomena in an atmospheric pressure townsend discharge fed by $N_2/N_2O/HMDSO$ mixtures*, Plasma Process. Polym. **4** (2007) 806–814.
- [114] P. Raynaud, B. Despax, Y. Segui, H. Caquineau, *FTIR plasma phase analysis of hexamethyldisiloxane discharge in microwave multipolar plasma at different electrical powers*, Plasma Process. Polym. **2** (2005) 45–52.
- [115] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*, J. Phys. D : Appl. Phys. **34** (2001) 87–94.
- [116] V. Raballand, J. Benedikt, A. von Keudell, *Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet*, Appl. Phys. Lett **92** (2008) 091502–1–091502–3.
- [117] R. P. Cardoso, T. Belmonte, P. Keravec, F. Kosior, G. Henrion, *Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity*, J. Phys. D : Appl. Phys. **40** (1394) .
- [118] M. Meier, A. von Keudell, W. Jacob, *Consequences of the temperature and flux dependent sticking coefficient of methyl radicals for nuclear fusion experiments*, Nucl. Fusion **43** (2003) 2529.
- [119] M. Meier, A. von Keudell, *Temperature dependence of the sticking coefficient of methyl radicals at hydrocarbon film surfaces*, J. Chem. Phys. **116** (2002) 51255136.
- [120] S. Yamasaki, U. K. Das, T. Umeda, J. Isoya, K. Tanaka, *Creation and annihilation mechanism of dangling bonds within the a – Si : H growth surface studied by in situ esr technique*, Journal of Non-Crystalline Solids **266-269** (2000) 529–533.
- [121] M. C. Hersam, N. P. Guisinger, J. Lee, K. Cheng, J. W. Lyding, *Variable temperature study of the passivation of dangling bonds at Si(100)- 2×1 reconstructed surfaces with H and D*, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 201–203.
- [122] R. Alvarez, M. C. Quintero, A. Rodero, *Radial description of excitation processes of molecular and atomic species in a high-pressure helium microwave plasmatorch*, J. Phys. D : Appl. Phys. **38** (2005) 3768–3777.
- [123] NIST Atomic Spectra Data Base, Available : <http://physics.nist.gov/asd3> (2008).
- [124] R. Pearse, A. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, Chapman and Hall, 1976.
- [125] C. Laux, T. Spence, C. Kruger, R. Zare, *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas*, Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) 125–138.
- [126] S. Vacquié, *L'arc électrique*, CNRS edition, 2000.

- [127] J. D. Yan, C. F. Pau, S. R. Wylie, M. T. C. Fang, *Experimental characterization of an atmospheric argon plasma jet generated by an 896 MHz microwave system*, J. Phys. D : Appl. Phys. **35** (2002) 2594–2604.
- [128] C. Chazelas, *Optimisation d'un réacteur à arc transféré destiné à la synthèse de nanopoudres d'oxyde*, Ph.D. thesis, Université de Limoges (2004).
- [129] A. Sola, M. Calzada, A. Gamero, *On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys **28** (1995) 1099–1110.
- [130] M. Calzada, M. Garcia, J. Luque, I. Santiago, *Influence of the thermodynamic equilibrium state in the excitation of samples by a plasma at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys **92** (2002) 2269–2275.
- [131] A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Ellipe, *Deposition of thin films of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}$ in a surfatron microwave plasma reactor with hexamethyldisiloxane as precursor*, Chem. Vap. Deposition **11** (2005) 317–323.
- [132] P. Gaucherel, B. Rowe, *Measurement of rates of charge exchange and dissociative recombination reactions in Ar- N_2 , Ar- H_2 and Ar- O_2 mixtures*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **25** (1977) 211–227.
- [133] E. Timmermans, *Atomic and molecular excitation processes in microwave induced plasmas. A spectroscopic study*, Ph.D. thesis, Eindhoven University of Technology (1999).

Annexes

Annexe I : Etude du dégraissage de pièces métalliques à l'aide d'une Torche à Injection Axiale

L'évolution du climat et la réduction des pollutions qui en sont la cause, sont aujourd'hui le cheval de bataille de tous les pays développés. Une des principales causes de cette pollution est l'utilisation des solvants et autres Composés Organiques Volatils (COV), que l'on retrouve, pour certains encore, dans les bains de dégraissage des ateliers de traitement de surface. Des mesures ont été prises pour supprimer les solvants tels que le Trichloroéthylène ou le Perchloroéthylène, qui sont nocifs pour la santé des ouvriers mais aussi pour l'environnement, mais cela a incommodé les industriels qui ont vu dans ces interdictions, le retrait de leurs meilleurs moyens de dégraissage.

L'évolution depuis quelques années des différentes torches plasma, a fait naître l'idée d'une autre application que celle du dépôt : la préparation de surface. Les industriels ont vu alors dans cette voie, une opportunité de supprimer complètement les produits qui se trouvent encore dans leurs installations et qui risquent de tomber sous le coup de la loi d'ici quelques années, lorsque les restrictions seront encore plus fortes.

En effet, l'utilisation des torches plasma pour dégraisser les pièces métalliques permettrait de ne plus utiliser les COV, qui dégagent des vapeurs dangereuses pour l'environnement, et de supprimer aussi les rejets dans les eaux de rinçage, ce qui permettrait en même temps de ne plus avoir à gérer une station de traitements des eaux de rinçage. Celle-ci génère, en effet, un coût supplémentaire dans le traitement des pièces et génère aussi des boues d'hydroxydes, qui doivent être elles aussi traitées dans des centres spécialisés.

Cependant, il restait un point qui posait un gros problème aux industriels, celui de la pression à laquelle les sources plasmas devaient travailler et qui leur imposait des installations sous vide, ce qui est difficilement envisageable d'un point de vue production et rapidité d'exécution. Or la récente maîtrise des plasmas à pression atmosphérique a permis d'envisager à nouveau l'utilisation de ces torches non seulement pour la réalisation de dépôts, mais aussi pour le traitement de surface comme le dégraissage.

Cette étude s'inscrit dans la suite de la thèse réalisée par Claire TENDERO soutenue en

"2005"[95], qui traitait, dans une de ses parties, du dégraissage de pièces en aluminium avant peinture comme alternative aux solvants. Claire Tendero a suivi l'effet de la torche plasma sur la couche de graisse déposée par des mesures d'énergie de surface et des analyses SDL. Elle a également fait des mesures de spectroscopie d'émission optique sur le plasma.

La présente étude a pour but de compléter les résultats obtenus afin de mieux évaluer s'il est possible ou non de dégraisser des pièces manufacturées et traitées avec une graisse de protection contre l'oxydation de l'air et de l'humidité et de mieux comprendre les phénomènes de surface. Elle vise à préciser l'influence d'un gaz périphérique et du temps de traitement et enfin à proposer un mécanisme de l'interaction du plasma avec la surface graissée. Des moyens de caractérisations complémentaires ont été utilisés : des mesures de variation de masse ont été systématiquement réalisées pour évaluer la quantité de graisse enlevée et des analyses XPS ont permis de caractériser les liaisons de surface formées suite au traitement.

Ce travail a été réalisé pendant les premiers mois de ma thèse, en parallèle de la conception et de la réalisation du réacteur de dépôt. Il m'a permis de prendre en main la torche TIA et a conduit à la rédaction d'une publication intitulée "Effect of atmospheric microwave plasma treatment on organic lubricant on a metallic surface" dans le journal "Surface and Coating technologies" 203 (2009) 1790-1796. Le contenu de cette publication est reporté intégralement ci-après.

Abstract

Coaxial injection microwave excited plasma torch, operating at atmospheric pressure has been tested to treat greased metallic surfaces. The treatment conditions were controlled using optical emission spectroscopy. The plasma treatment was carried out using argon plasma, with argon or oxygen in the periphery. The effect of plasma treatment on the grease was evaluated, using gravimetric analysis by weighing the sample before and after treatment, surface energy and X-ray photoelectron spectroscopic measurements. Initial period of treatment yielded etching of the grease, but, later on, the grease stabilized

forming polymeric films, independent of the gas present in the periphery. The etching behavior was explained by different mechanisms involved in the plasma grease surface and sub-surface interactions.

1 Introduction

The quality of surface treatment or applied coating is largely dependent on the initial surface state of the substrate. Therefore surface preparation is often needed to modify the initial surface conditions and reactivity, to make them more apt for further treatment [1]. Such treatments are ought to be non-destructive and uniform. Recently, plasma processes have been used for surface cleaning. As, plasmas are chemically active media working in wide temperature range, they can be exploited for applications such as surface treatment, waste destruction and chemical synthesis. Furthermore, these processes are environmental friendly. The general problem associated with plasma based processes is the vacuum requirement which makes the process costly and less productive. Thus, in recent years, many plasma sources operating at atmospheric pressure such as dielectric barrier discharges, plasma jets and microwave plasma torches have been developed [2]. These systems have extensively been studied and exploited for various applications like surface cleaning, delubrication, surface modification and thin film deposition. High pressure plasma systems, though simpler and cheaper to use are sometimes difficult to control compared to their low pressure counterparts, due to their high reactivity and inhomogeneous properties. In addition, they are not very well understood as yet.

Coaxial injection metallic microwave plasma torch [3,4], an atmospheric pressure plasma generating system, has been studied as a potential candidate for surface cleaning and delubrication of metallic surfaces. As such a system is practically not very complicated, environment friendly and, above all, integrable on production lines owing to its geometry, it can be potentially exploited in the industry. Another advantage of such torches is that the temperature of the plasma varies from something around 3000 K in the panache to around temperatures as low as 500 K in the flowing afterglow zone [5,6]. This implies that even temperature sensitive substrates can be treated, by optimising the position of the

substrate in the plasma and the continuous interaction time between a specific substrate zone and the plasma. In addition, the torch is made up of coaxial tubes, which make the torch apt for functioning with different gases in the central and the coaxial tubes.

This study was carried out to investigate the effect of treatment of atmospheric pressure plasma on a lubricated 2017 A aluminium alloy surface, used in the aviation industry. In industry, these alloys are to be cleaned for better adhesion of paint on their surface.

In this work, at first, optical emission spectroscopy has been conducted to study the effect of microwave power and peripheral gas on the plasma and to choose the best power to plasma coupling conditions. Then, the effect of plasma treatment on the lubricant has been studied using different characterization techniques.

2 Experiment

2.1 *Experimental Setup*

The atmospheric pressure metallic microwave plasma torch used in this study was developed at Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas at University of Paris Sud LPGP [4]. In the system, the microwaves, generated from a magnetron functioning at 2.45 GHz, are delivered to the plasma gas in the torch, through rectangular waveguides. The torch is made up of coaxial structure. The plasma generating gas flows out from the extremity of the central tube and gets excited by the microwaves to form plasma. At the periphery of the central tube, there is a passage for sheath gas to control the environment of the plasma gas. In addition, there is another large diameter hollow cylinder around the gas channels which defines the coaxial structure and couples the microwave energy in the plasma (Figure 1). In the present case, only argon gas was introduced in the centre at a flow rate 8 L min^{-1} , as introduction of oxygen results in instability and extinction of the plasma. The peripheral gases used were Ar and O_2 , and their respective effects on the delubrication of the metallic surface were studied. The plasma power was varied between 400 to 1000 W. The plasma generated under these conditions was stable, with a diameter

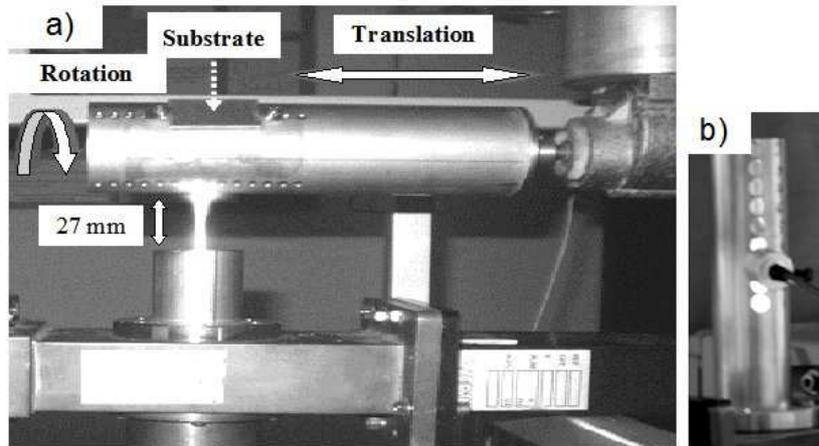


Figure 1. The photo of the experimental setup: a) the torch with the substrate holder b) the perforated coaxial tube for optical emission spectroscopy

of around 3 mm and a length of around 30 mm, but this size is slightly reduced when O₂ is the peripheral gas. The torch functions in open air.

To characterize the plasma, the tip of the torch was placed in a multi perforated metallic coaxial tube instead of the classical coaxial tube . The holes were present at different heights, and they served as the window for the emitted radiation (Figure 1). The optical fiber of the spectrometer was placed perpendicular to the plasma flame at different holes thus receiving the information of the species present in the plasma at each height.

2.2 Experimental Procedure

Rectangular 2017 A samples, of 40 mm × 20 mm, were mirror polished (using 3μ alumina paste in the last polishing step) and then they were cleaned using acetone and ethanol. Then a homogeneous lubricant layer was applied on the surface. The lubricant used for the study was a commercial one, Omniplex, developed and marketed by Cartec Impex. This brand is used to lubricate friction parts and resists relatively high temperatures up to 140 °C. The results of IR spectroscopy in reflection mode show the presence of OH, CH₃, CH₂, C=O and C-O-C, which implies that it is a mixture of hydrocarbons or for simplification we may designate it as a C_xH_yO_z type organic grease.

The samples were screwed, one at a time, on a cylindrical substrate holder (Figure 1). The

substrate holder executes two dimensional motion, translation on the axis perpendicular to the plasma plume and rotation around its own axis, thus making the sample move in a helical trajectory perpendicular to the plasma. The number of horizontal passes executed was around 3 to 4 per minute. For homogeneous treatment of substrates, the two speeds were adjusted in such a way that the centre to centre distance between two consecutive pass trajectories was of approximately 2 mm, as the area of interaction between the plasma and the sample surface was almost a 3 mm diameter circle. Temperature, using a thermocouple, was estimated on the substrate executing only simple translation, which yielded a maximum of 410 K for argon in periphery and 390 K for oxygen in periphery. However, during the real treatment, it executes rotationary motion as well, to measure the temperature in such a case is extremely difficult, nevertheless these values are more or less useful in giving a comparative measure.

These samples were then characterized by gravimetric analysis, using a Ohaus DV215CDM balance, to observe the amount of lubricant removed. To observe the possible chemical composition and structure variation on the surface, XPS was carried out using a Leybold LHS 12 system.

Spectroscopic measurements were carried out on the plasma in order to identify the species present in the plasma, using an optical fiber Avantes USB 2E954 spectrometer . The wavelength resolution of the system was 1 nm. No collimators or lenses were used. As the aim of study was just to identify the basic species present, their relative variation, as a function of torch parameters, and their probable effect on removal of the organic oil, very high resolution was not needed.

2.3 Optical Spectroscopy of Plasma: Determination of experimental conditions

The spectroscopic studies helped to determine the optimized working conditions of the torch and the effect of the peripheral gas on the resulting plasma.

A typical spectrum obtained at a distance of around 25 mm from the tip of the torch is shown in the Figure 2.

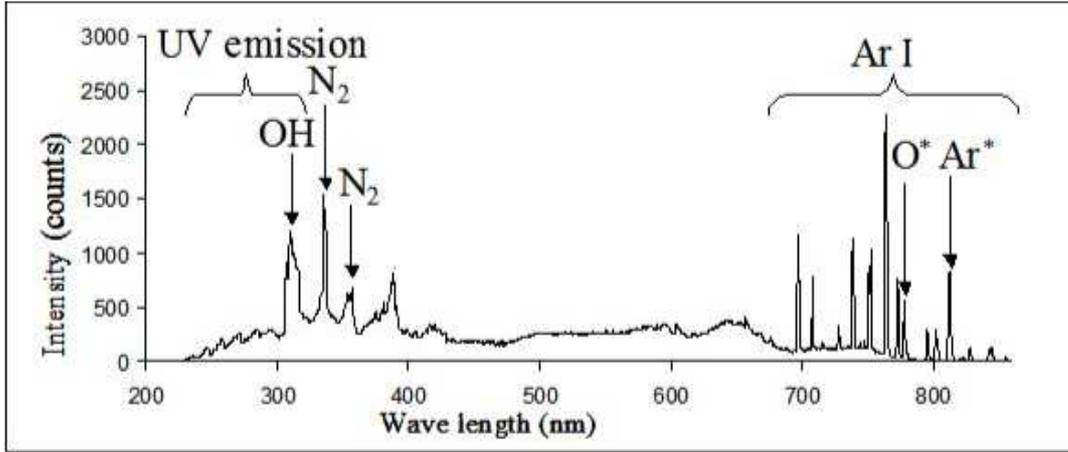


Figure 2. A typical optical emission spectrum observed at 25 mm distance, at 7 L min^{-1} central argon flow rate at a operating power 600 W. Different peaks of Ar and air species are visible

To simplify the analysis, the observations were based on the three peaks that were neatly visible for three different systems [7,8]:

- (1) the peak centered at 811 nm corresponding to Ar^* system representing the ${}^2\text{P}_{5/2} - {}^2\text{P}_{3/2}^0$ transition,
- (2) the peak centered at 777 nm corresponding to O^* system representing the ${}^5\text{P} - {}^5\text{S}^0$ transition,
- (3) the peak centered at 337 nm that can be attributed to N_2 second positive system, which is the $\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$ transition.

As the torch operates in open air, the presence of N_2 and O_2 , apart from the peripheral O_2 , is due to the incorporation of the ambient air as a result of turbulence. The presence of OH excited species results in ultra violet emission.

First of all, the effect of applied power on 8 L min^{-1} Ar plasma, without any periphery gas was studied in order to optimize the delivered power to the plasma. Figure 3 shows the effect of applied power on the 811 nm Ar peak with simple central argon flow rate of 8 L min^{-1} . For a given height and gas flow in the plasma, the peak intensity is highest when the applied power is around 600 W. The intensity of the peak increases with the applied power at low powers then we observe a plateau around 600 W and then a decrease in the peak intensity when the applied power is further increased. At first, the increase in applied power increases the collisions between the electrons and the neutral

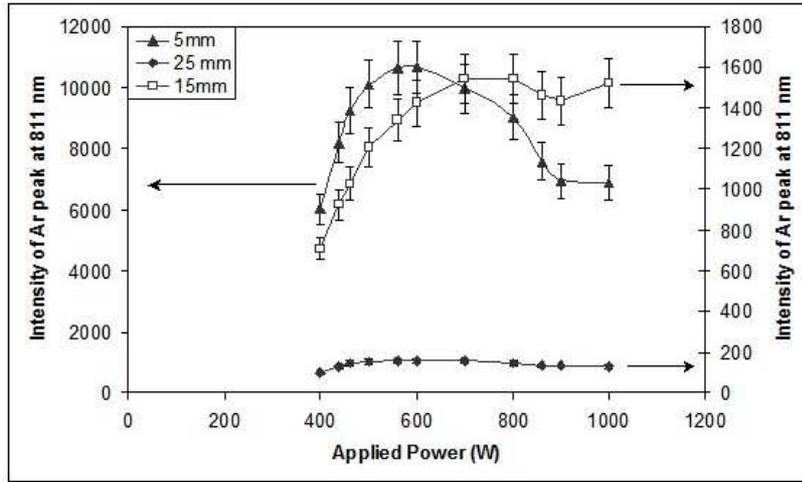


Figure 3. Variation in OES Ar* peak intensity at 811 nm as a function of applied power at different heights from the tip of the torch

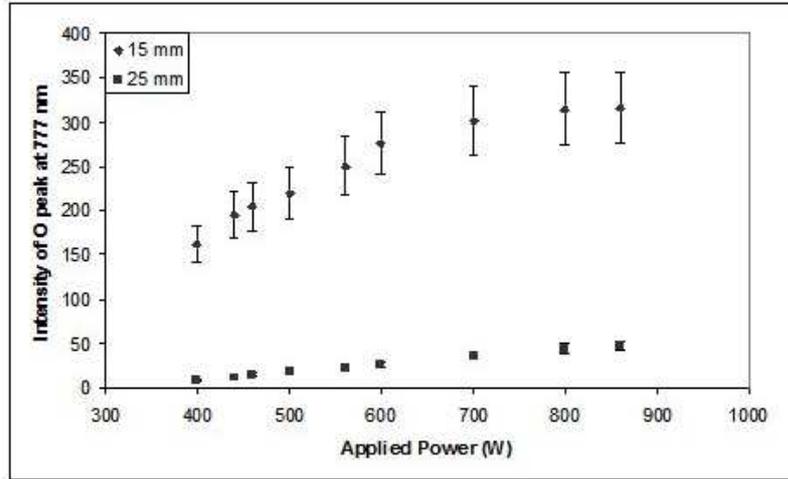


Figure 4. Variation in OES O* peak intensity at 777 nm as a function of applied power at different heights from the tip of the torch

species resulting in higher density of excited species or a slight increase in plasma volume. From 600 W onwards, no change or decrease in the peak intensity can either be due to increase in the turbulent character of the plasma and/or due to excitation of the peripheral ambient species, resulting in decrease in emission intensity of the Ar excited species. This hypothesis of increase in turbulence is supported by the increase in O* peak, as the oxygen species are incorporated from the ambient air, with the increase in applied power (Figure 4).

Thus, 600 W of applied power seems a reasonable choice as it lies in the plateau zone

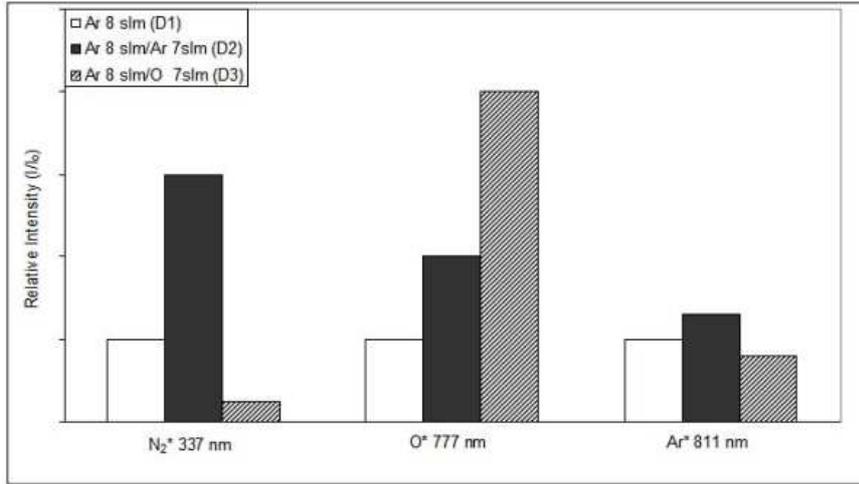


Figure 5. Influence of peripheral gas on the normalised peak intensity of Ar*, O* and N₂* measured by OES at 25 mm distance

with the highest Ar* 811 nm peak intensity (Figure 3).

The choice of flow rate of the peripheral gas was governed by two factors, one being the maximum excitation and the other being configuration of minimum turbulence in the plasma flow. To minimize turbulence, the shear stress between the two flows should be minimum, and to satisfy this condition, the periphery gas flow rate should be similar to the central gas flow. Thus, 7 L min⁻¹ flow of the peripheral gas with the central gas flow rate being 8 L min⁻¹ is quite justified (Table.1). The designations (D1, D2, D3) assigned in the Table 1 will be used in the text to describe different gas injection conditions.

Designation	Plasma gas	Flow rate (L min ⁻¹)	Peripheral gas	Flow rate (L min ⁻¹)
D1	Ar	8	None	0
D2	Ar	8	Ar	7
D3	Ar	8	O ₂	7

Table 1

Different gas injection conditions used in the study

Once the peripheral gas was introduced along with the central gas, the optical emission spectrum got changed, indicating a change in the nature of the plasma. The effect of 7 L min⁻¹ of the periphery gas flow of O₂(D3) and Ar(D2) on the peak intensity is shown by normalizing the peak intensities I/I_0 at 25 mm from the torch for the peaks of Ar*, O* and N₂*. I and I₀ are the respective peak intensities in presence and absence of the

peripheral gas respectively (Figure 5). With the addition 7 L min^{-1} of O_2 in the periphery (D3), the Ar peak at 811 nm was reduced by around 15 to 20%, whereas an increase of almost 25 to 30 % is observed when 7 L min^{-1} Ar (D2) was injected in the periphery.

At the same plasma position, the intensity of the O^* peak present at 777 nm increased from 4 to 5 times in case of D3 compared to D1. In case of D2, unexpectedly, over twofold increase in the O^* peak intensity is observed. In general, it is expected that presence of argon in the periphery (condition D2) would result in decreasing the quantity of oxygen in the plasma contrary to our observation. This implies that the argon gas in the periphery, due to turbulence, entraps the atmospheric oxygen. Thus, instead of making a protective sheath layer, it behaves as if it is part of the central gas that is flowing through a larger central orifice. This assumption of air entrapment is further confirmed by the fact that N_2 peak present at 337 nm gets increased by almost three times in amplitude for D2 and gets reduced by four times in D3 compared to D1. Although, the quantity of oxygen in D2 has increased compared to D1, the ratio O to Ar is lower than that of D3.

Thus, the conditions used for the treatment of metallic surface are microwave power of 600 W, central argon flow of 8 L min^{-1} and the peripheral gas (argon or oxygen) flow rate of 7 L min^{-1} . The substrate was placed at 27 mm from the tip of the torch.

3 Results

3.1 Gravimetric analysis

Figure 6 presents the evolution of the normalized staying lubricant mass as a function of treatment time. The normalization was done by dividing the mass of the staying lubricant by the surface area of the sample.

The graph shows that the mass decreases initially while treating by the plasma and then it increases slightly and then it almost remains constant. This trend in the gravimetric curves was consistent for the two plasma configurations used, D2 and D3. Error factor of around 15% was obtained by repeating the experiments 6 times for each point on the

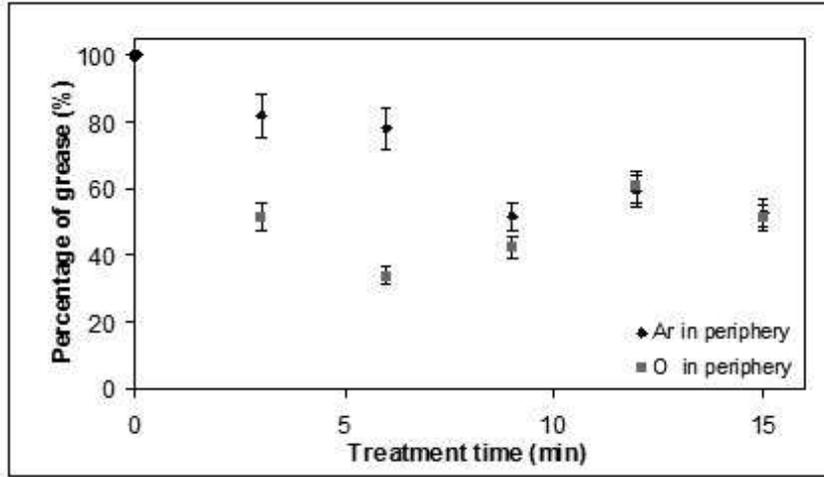


Figure 6. Percentage variation in mass per unit surface of the grease as a function of treatment time for Ar and O₂ in periphery respectively

curve.

The main visible difference in the two situations shown in Figure 6, is that D2 is less efficient compared to D3 in removing the grease at similar time periods. Up to 6 minutes of treatment with D3 configuration, the percentage of the staying lubricant reduces by 70% compared to 20% for D2. At 9 minutes of treatment, there is a sharp decrease in the lubricant mass for D2 compared to D3 where a slight increase or no change in mass seems visible. Later on, the two curves are very similar with little or no change in mass.

Behnke et al. [9] have also reported similar results with a decrease in mass due to plasma cleaning at first then stabilization due to the polymerization of the grease.

4 Surface Energy Evolution Using Ink

Plasmatreat® industrially calibrated inks were used to measure the surface energy evolution of the samples as a function of plasma treatment time for both the plasma configurations. The surface energy values of the inks vary from $30 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$ to $72 \pm 2 \text{ mN m}^{-1}$, with an interval of 2 mN m^{-1} . The inks are systematically applied on the surface using a small brush. If the ink on the surface retracts this implies that the surface energy of the sample is less than the value of the ink, which means an ink with lower

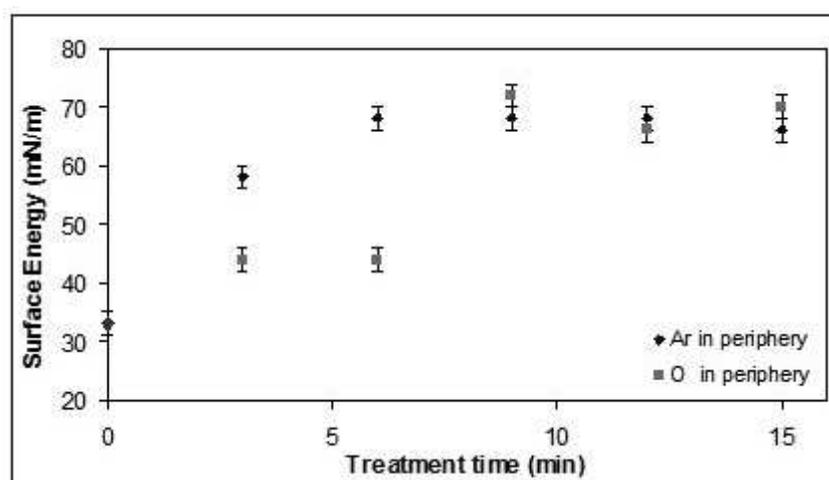


Figure 7. Variation in surface energy as a function of treatment time for Ar and O₂ in periphery respectively

energy is to be tested. If it does not retract, higher energy value inks are to be applied till the moment that they retract. This value is generally taken as the surface energy value of the substrate.

The plasma treatment, in either configuration, results in increase the value of surface energy.

Figure 7 shows that, in case where O₂ is present in the periphery, the surface energy increases slightly at 3 minutes and remains constant in the initial period up to 6 minutes. This changes sharply at 9 minutes treatment and then stays constant.

In the case of Ar in the periphery (D2), the surface energy increases straight away, and at 6 minutes it attains the maximum and then stays constant later on.

4.1 X Ray Photoelectron Spectroscopy

The XPS studies were carried out on untreated and treated samples for 6 and 15 minutes under the two different experimental conditions. The XPS spectra show presence of carbon and oxygen only as hydrogen goes undetected using this technique (Figure 8a). Thus the compositional analysis gives a simple ratio between the carbon and the oxygen present on the surface.

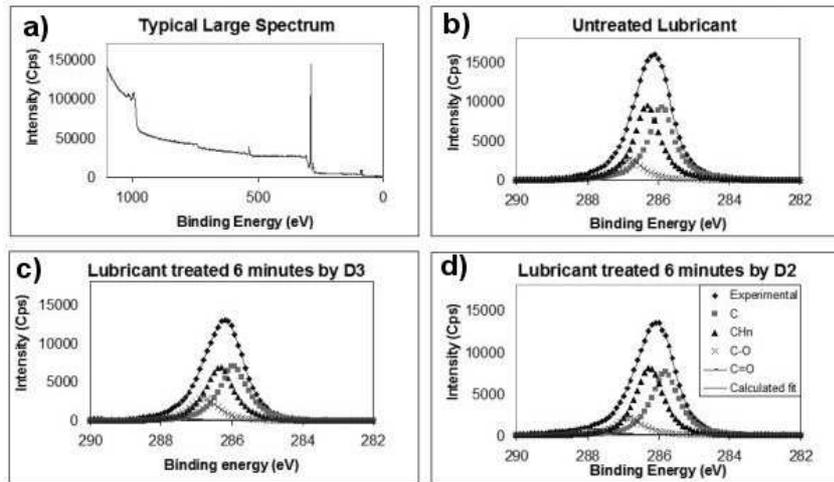


Figure 8. XPS spectra a) large spectrum b) C 1s spectrum of untreated lubricant c) C 1s spectrum of 6 minutes treated lubricant by D2 d) C 1s spectrum of 6 minutes treated lubricant by D3

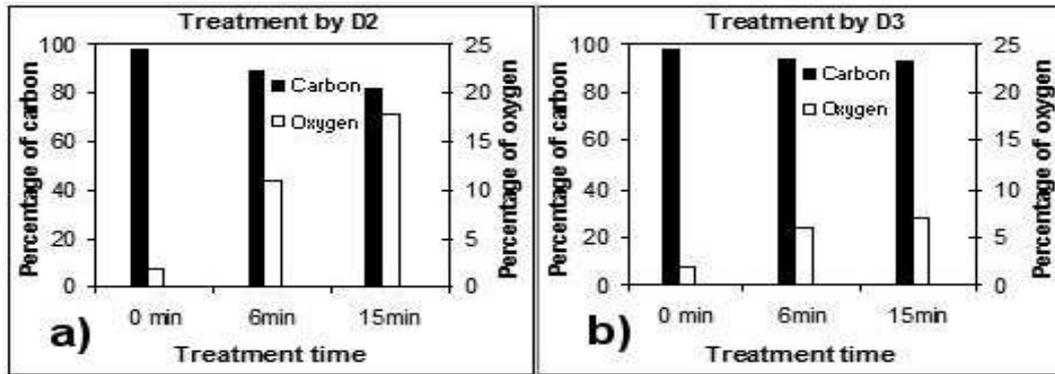


Figure 9. Relative percentage of O and C detected by XPS on the surface after plasma treatment a) in case of presence of O_2 in periphery b) in case of Ar in periphery

The deconvolution of C 1s peak for the untreated lubricant yields presence of C, CH_n and C-O bonds on the surface (Figure 8b).

Plasma treated samples show the presence of C=O bonds in addition to the increase in CH_n curve area after 6 minutes and this holds true for the samples produced by both configurations (Figure 8c,d). There is no new bond appearing up to 15 minutes, the spectrum is similar to the one treated for 6 minutes with difference in proportion of different peaks, though both types of sample show the same peaks.

Two conclusions can be drawn based on this observation: the lubricant is present on the surface and it is covering the surface as no traces of metallic elements are detected.

In terms of composition, it is interesting to note that the lubricant, in both configurations (Figure 9a,b), incorporated the oxygen at the surface which increased with the treatment time. The higher oxygen percentage in the plasma treated samples using Ar in the periphery is unexpected.

The XPS results show that, even after plasma treatment, the lubricant stays on the surfaces, covering it well. It gets modified or polymerised by plasma treatment as it behaved like a solid when introduced in the high vacuum chamber of XPS, unlike the untreated one which degassed for longer period of time.

5 Discussion on the results

The plasma surface cleaning takes place by the ions, radical species and ultraviolet radiations generated by the plasma which interact with the surface leading to different kinds of phenomena which can be physical, chemical or photochemical in nature [10]. The penetration depth of UV radiation is tens of nanometers, thus they can play a role in subsurface modifications [11]. Physical phenomena are result of particles impinging on to the surface to cause sputtering or thermal evaporation. This physical interaction can result in chemical modification of the surface such as decomposition of the surface molecules, specially in the presence of reactive plasma species. In the case of O₂ plasma, hot electrons, energetic ions atomic radicals and ultraviolet photons clean the substrate by all the three mentioned possible phenomena. In case of Ar, the main interaction is physical, thus the decrease in mass takes place due to sputtering and thermal evaporation of the lubricant, this may also enhance the chemical reactions in different conditions.

It has also been shown that, during plasma treatment of polymers specially PET (Polyethyleneterephthalate,) there are three marked zones during the treatment: initial etching dominated zone, then redeposition dominated zone and finally the equilibrium zone [12]. In other words, when polymers are treated with plasma, the surface of the polymers is almost simultaneously subjected to etching and redeposition processes. The initial treatment phase results in decrease in mass as the rate of etching is higher than the rate of redeposition. Later on, the rate of redeposition surpasses that of etching yielding to a

slight increase in mass and finally the two rates are equivalent and the surface becomes stabilized. The evolution of the chemical structure was confirmed by the evolution of the surface energy of the polymer.

Now going back to the experimental results, it can be seen that during the initial treatment time oxygen plays an important role in removing the organic lubricant, most probably by forming volatile oxides of carbon. In other words, the chemical interaction between the plasma and the surface initiates the surface cleaning. This result is quite aptly testified by the optical spectroscopic measurements of the plasma, Figure 5 shows presence of relatively high amount of oxygen radicals in case of the plasma with oxygen in the periphery (D3) compared to the one with argon in periphery (D2). Simultaneously, the UV rays interact with the surface and the subsurface, due to their relatively high penetration depth [11]. The presence of UV radiations in both types of plasma is testified by the spectroscopic measurements. The role of the UV radiations is limited compared to the plasma particles on the surface, but they play a non-negligible role in modifying the sub surface resulting in the radical formation and thus initiating a crosslinking or polymer formation.

Thus with time, as the subsequent sub surface layers become superficial and due to simultaneous and instantaneous redeposition of polymeric layers on the surface, the surface in itself becomes more stable and polymeric.

When these more stable layers are in contact with plasma, the possibility of chemical reaction is reduced, thus, in the case of oxygen in the periphery (D3), the etch rate diminishes due to either lack of argon species or their kinetic energy. However, in the case of argon in the periphery (D2), argon species play an important role by sputtering the organic molecules, and perhaps enhancing the chemical reactions.

The later part of the treatment where increase in mass takes place, is due to incorporation of plasma species, specially oxygen, in the lubricant. It should be noted that in this given case the redeposition cannot result in increase in mass owing to high gas flow rate and substrate movement.

The hypothesis that the surface layers get polymerised, is also justified by the observed

increase in the surface energy, during the etching dominated zone, which implies modifications in the surface structure (Figure 7). This surface energy then stabilizes in the later stages of treatment, beyond 6 minutes, which can be an indication of no real change in the surface structure taking place. The hypothesis of polymerisation is further supported by the low degassing time (similar to solids) in XPS characterization chamber, for the plasma treated samples compared to long degassing time in case of grease.

Presence of higher quantity of oxygen in the samples, in the case of treatment with the plasma having Ar in the periphery (D2), may be associated to incorporation of plasma radicals and species. The fact that the plasma with argon in the periphery has relatively higher temperature implies that the average kinetic energy of the radicals is higher, which may favor the impingement of radicals in the organic layer. Apart from this, it is unlikely that the temperature has played a major role as the difference in the estimated substrate temperature for the two plasmas was of the order of 30 K with the lower being around 390 K when the O₂ was in the periphery. These temperature values are overestimations as measurement was done on the substrate executing translatory motion only.

6 Conclusion

The atmospheric plasma treatment is effective in reducing considerably the amount of lubricant and increasing the surface energy of the sample significantly in a very short period of treatment time. Nevertheless, some of the lubricant stays on the surface in all the conditions studied so far, most probably, in form of polymeric residue.

The nature of gas in the periphery plays a role as we have seen that presence of oxygen instead of argon enhanced the sublimation of lubricant at initial stages, though the temperature was lower, where as, for the other plasma, the etching rate enhances after the initial treatment period.

Relatively simplified view of the possible reaction mechanism is given to interpret the results in the light of previously available literature, taking into account the different possible mechanisms of surface and sub surface reactions. The main problem that was

encountered was the role of temperature as the system is highly dynamic and the plasma substrate interaction is quite localised, the notion of temperature is more or less ambiguous.

The plasma treatment did not completely remove the applied grease layers but can be useful in removing the superficial layers of a highly resistant lubricant. In all, atmospheric pressure microwave plasma torch can be efficiently used in removing thin lubricant layers, specially in the final phase of surface cleaning treatment on a production line.

7 Acknowledgement

Authors would like to thank Dr. V. Fernandez and Mr. J. Hamon, of Institut de Matériaux de Nantes, University of Nantes, for permission and help for using XPS. First author is highly indebted to Limousin region for the research grant allocated to him to carry out the work on the atmospheric pressure plasma torch.

References

- [1] J. Edington, A. Padwal, A. Williams, J. O'Keefe, T. J. O'Keefe. *Metal Finishing* Vol 103, 2005, pp 38-41.
- [2] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince. *Spectrochimica Acta B*. Vol 61, 2006, pp 2-30.
- [3] M. Moisan, G. Sauve, Z. Zakrzewski, J. Hubert. *Plasma Sources Sci. Technol.* Vol 3, 1994, pp 584-592.
- [4] P. Leprince, E. Bloyet, J. Marec. Plasma torches FR 82 (156), 82. 09/06/1982.
- [5] Claire Tendero, Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques, PhD thesis, 2005, University of Limoges.
- [6] E. A. H. Timmermans, J. Jonkers, I. A. J. Thomas, A. Rodero, M. C. Quintero, A. Sola, A. Gamero, J. A. M. van der Mullen. *Spectrochimica Acta B*. Vol 53, 1998, pp 1553-1566

- [7] R. Yu, A.E. Kramida, J.Reader and NIST TEAM. *NIST Atomic spectra Database (version 3.1.5)*, available online: <http://physics.nist.gov/asd3>
- [8] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon. *The identification of molecular spectra*, Fourth edition, Chapman and Hall, 1976
- [9] J.F. Behnke, H. Steffen, A. Sonnenfeld, R. Foest, V. Lebedev, R. Hippler. *Proc. Int. Symp. High pressure low temperature plasma chemistry, HAKONE VIII*, Tartu, Estonia, 2002, 415.
- [10] C. C. Tsai, H. H. Haselton, W. D. Nelson, D. E. Schechter, V. B. Campbell, A. L. Glover, J. M. Googin, L. M. Thompson, ORNL/TM-12495, Report, Oak Ridge National Laboratory, 1994
- [11] A. Höllander, R. Wilken, J. Benish. *Surf. Coat. Technol.* Vol 116-119, 1999, pp 788-791.
- [12] Yoon Joong Hwang, Characterisation of atmospheric plasma interactions with textile/polymer substrates, PhD thesis, 2003, University of North Carolina.

Annexe II : Description du dispositif de dépôt pour le logiciel CST microwave studio®

Pour la discrétisation du milieu plasma, il est nécessaire d'écrire une sous-routine pour décrire le dispositif de dépôt et l'intégrer dans CST microwave studio®. Un exemple est donné ci-dessous.

```
' salman
' !!! Do not change the line above !!!

Sub Main ()

Dim i As Integer, j As Integer
Dim ntz As Integer, ntr As Integer
Dim plasma_name As String, comp_plasma_name As String
Dim r(1 To 6) As Double, z(1 To 41) As Double
Dim zdeb(1 To 41) As Double, zfin(1 To 41) As Double
Dim rdeb(1 To 5) As Double, rfin(1 To 5) As Double
Dim ne(1 To 41, 1 To 6) As Double
Dim wp(1 To 40, 1 To 5) As Double
Dim nu As Double, zz As Double, cte As Double
Dim nomprojet As String, nomfich As String

'@ define units

With Units
    .Geometry "mm"
    .Frequency "ghz"
    .Time "ns"
End With

'@ new component: component1

Component.New "component1"

'@ define brick: component1:waveguide

With Brick
    .Reset
    .Name "waveguide"
    .Component "component1"
    .Material "Vacuum"
    .Xrange "-43", "43"
```

```
.Yrange "-130", "157"  
.Zrange "0", "43"  
.Create  
End With
```

```
'@ define brick: component1:waveguide extension
```

```
With Brick  
.Reset  
.Name "waveguide extension"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.Xrange "-41", "41"  
.Yrange "157", "157+43"  
.Zrange "2", "41"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:coaxial extension
```

```
With Cylinder  
.Reset  
.Name "coaxial extension"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.OuterRadius "21"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "45", "45+60"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:upper transition ring
```

```
With Cylinder  
.Reset  
.Name "upper transition ring"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.OuterRadius "16"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "43", "43+2"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create
```

End With

```
'@ define cylinder: component1:lower transition ring
```

With Cylinder

```
.Reset  
.Name "lower transition ring"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.OuterRadius "16"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2", "0"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create
```

End With

```
'@ define cylinder: component1:base cavity
```

With Cylinder

```
.Reset  
.Name "base cavity"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.OuterRadius "30"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-13-2-30", "-2"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create
```

End With

```
'@ define cylinder: component1:Reactor
```

With Cylinder

```
.Reset  
.Name "Reactor"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.OuterRadius "167"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "43+2+60", "43+2+60+50"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"
```

```
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:upper lid base cavity
```

```
With Cylinder
```

```
.Reset  
.Name "upper lid base cavity"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "56/2"  
.InnerRadius "23/2"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-15", "-2-13"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create
```

```
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:inner cylinder base cavity
```

```
With Cylinder
```

```
.Reset  
.Name "inner cylinder base cavity"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "26/2"  
.InnerRadius "23/2"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-15-28", "-2-15"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create
```

```
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:centre cylinder base cavity
```

```
With Cylinder
```

```
.Reset  
.Name "centre cylinder base cavity"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "48/2"  
.InnerRadius "30/2"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-15-30", "-2-15"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"
```

```
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:outer cylinder base cavity
```

```
With Cylinder  
.Reset  
.Name "outer cylinder base cavity"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "56/2"  
.InnerRadius "52/2"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-15-28", "-2-15"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:antenna base
```

```
With Cylinder  
.Reset  
.Name "antenna base"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "10.5"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "-2-15-30", "43+2+30"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cylinder: component1:antenna
```

```
With Cylinder  
.Reset  
.Name "antenna"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.OuterRadius "6.5"  
.InnerRadius "0"  
.Axis "z"  
.Zrange "43+2+30", "43+2+30+19"  
.Xcenter "0"
```

```
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cone: component1:antenna tip
```

```
With Cone  
.Reset  
.Name "antenna tip"  
.Component "component1"  
.Material "PEC"  
.BottomRadius "6.5"  
.TopRadius "4.5"  
.Axis "z"  
.Zrange "43+2+30+19", "43+2+30+19+11"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ define cone: component1:antenna tip face
```

```
With Cone  
.Reset  
.Name "antenna tip face"  
.Component "component1"  
.Material "Vacuum"  
.BottomRadius "1.5"  
.TopRadius "2.5"  
.Axis "z"  
.Zrange "43+2+30+19+10", "43+2+30+19+11"  
.Xcenter "0"  
.Ycenter "0"  
.Segments "0"  
.Create  
End With
```

```
'@ boolean insert shapes: component1:coaxial extension, component1:antenna tip face
```

```
Solid.Insert "component1:coaxial extension", "component1:antenna tip face"
```

```
'@ boolean insert shapes: component1:antenna tip, component1:antenna tip face
```

```
Solid.Insert "component1:antenna tip", "component1:antenna tip face"
```

```
'@ define cylinder: component1:gas channel
```

```
With Cylinder
```

```

.Reset
.Name "gas channel"
.Component "component1"
.Material "Vacuum"
.OuterRadius "1"
.InnerRadius "0"
.Axis "z"
.Zrange "-2-15-30", "43+2+30+19+10"
.Xcenter "0"
.Ycenter "0"
.Segments "0"
.Create
End With

'@ boolean insert shapes: component1:waveguide, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:waveguide", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:coaxial extension, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:coaxial extension", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:upper transition ring, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:upper transition ring", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:lower transition ring, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:lower transition ring", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:base cavity, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:base cavity", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:antenna base, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:antenna base", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:antenna, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:antenna", "component1:gas channel"

'@ boolean insert shapes: component1:antenna tip, component1:gas channel
Solid.Insert "component1:antenna tip", "component1:gas channel"

nomprojet = GetProjectBaseName
nomfich = nomprojet & ".txt"
Open nomfich For Input As #11

```

```

ntz=41
ntr=6
' MsgBox CStr(ntz)
' MsgBox CStr(ntr)

For i=1 To ntr
Input #11, r(i)
r(i)=r(i)*1000.0
r(i)=r(i)*3.0
' zz=r(i)
' MsgBox CStr(zz)
Next i

For j=1 To ntz
Input #11, z(j)

z(j)=43+2+59+0.5*(z(j)*1000.0-15.0)*3.0/7.5

' zz=z(j)
' MsgBox "z"
' MsgBox CStr(zz)
For i=1 To ntr
Input #11 ,ne(j,i)
' zz=ne(j,i)
' MsgBox CStr(zz)
Next i
Next j

Close #11
cte=1.6e-19*1.6e-19/(9.1e-31*8.85e-12)

For i = 1 To ntr-1
If i=1 Then
rdeb(i)=r(i)
Else
rdeb(i)=r(i)-0.5*(r(i)-r(i-1))
End If
If i=5 Then
rfin(i)=1.5
Else
rfin(i)=r(i)+0.5*(r(i+1)-r(i))
End If
For j = 1 To ntz-1
zdeb(j)=z(j)
zfin(j)=z(j+1)
If j=40 Then
zfin(j)=43+2+59+30
End If
wp(j,i)=Sqr(ne(j+1,i)*cte)

```

```

Next j
Next i

nu=4.0e10
'nu=inputbox("nu(s-1)= ")
'MsgBox CStr(nu)

For i = 1 To ntz-1

For j = 1 To ntr-1

plasma_name = "plasma" & CStr(i) & "_" & CStr(j)

'@ define material: plasma_name
With Material
.Reset
.Name plasma_name
.FrqType "hf"
.Type "Normal"
.Epsilon "1.0"
.Mue "1.0"
.Kappa "0.0"
.TanD "0.0"
.TanDFreq "0.0"
.TanDGiven "False"
.TanDModel "ConstTanD"
.KappaM "0.0"
.TanDM "0.0"
.TanDMFreq "0.0"
.TanDMGiven "False"
.DispModelEps "Drude"
.EpsInfinity "1.0"
.DispCoeff1Eps wp(i,j)
.DispCoeff2Eps nu
.DispModelMue "None"
.Rho "0.0"
.Colour "0.988235", "0.662745", "0.980392"
.Wireframe "False"
.Transparency "66"
.Create
End With

'@ define cylinder: component1:plasma_name
With Cylinder
.Reset
.Name plasma_name
.Component "component1"
.Material plasma_name
.OuterRadius rfin(j)

```

```

.InnerRadius rdeb(j)
.Axis "z"
.Zrange zdeb(i), zfin(i)
.Xcenter "0"
.Ycenter "0"
.Segments "0"
.Create
End With

comp_plasma_name = "component1:" & plasma_name

'@ boolean insert shapes: component1:Reactor, component1:plasma_name
Solid.Insert "component1:Reactor", comp_plasma_name

'@ boolean insert shapes: component1:antenna tip face, component1:plasma_name
Solid.Insert "component1:antenna tip face", comp_plasma_name

Next j

Next i

'@ pick face

Pick.PickFaceFromId "component1:waveguide", "6"

'@ define port: 1

With Port
.Reset
.PortNumber "1"
.NumberOfModes "1"
.AdjustPolarization False
.PolarizationAngle "0.0"
.ReferencePlaneDistance "0"
.TextSize "50"
.Coordinates "Picks"
.Orientation "ymin"
.PortOnBound "False"
.ClipPickedPortToBound "False"
.Xrange "-43", "43"
.Yrange "-130", "-130"
.Zrange "0", "43"
.Create
End With

'@ define frequency range

Solver.FrequencyRange "2", "2.8"

End Sub

```

Annexe III : Spectres RBS, NRA et ERDA sur des couches déposées dans les conditions standards

Les spectres RBS, NRA et ERDA sur des couches déposées dans les conditions standards (puissance micro-onde de 500 W, débit de gaz plasmagène de 15 L.min⁻¹, débit de précurseur de 3.10⁻⁴ L.min⁻¹ et distance torche-porte-substrat de 30 mm) sont reportés ci dessous. Les conditions d'acquisitions sont rappelées ci-dessous.

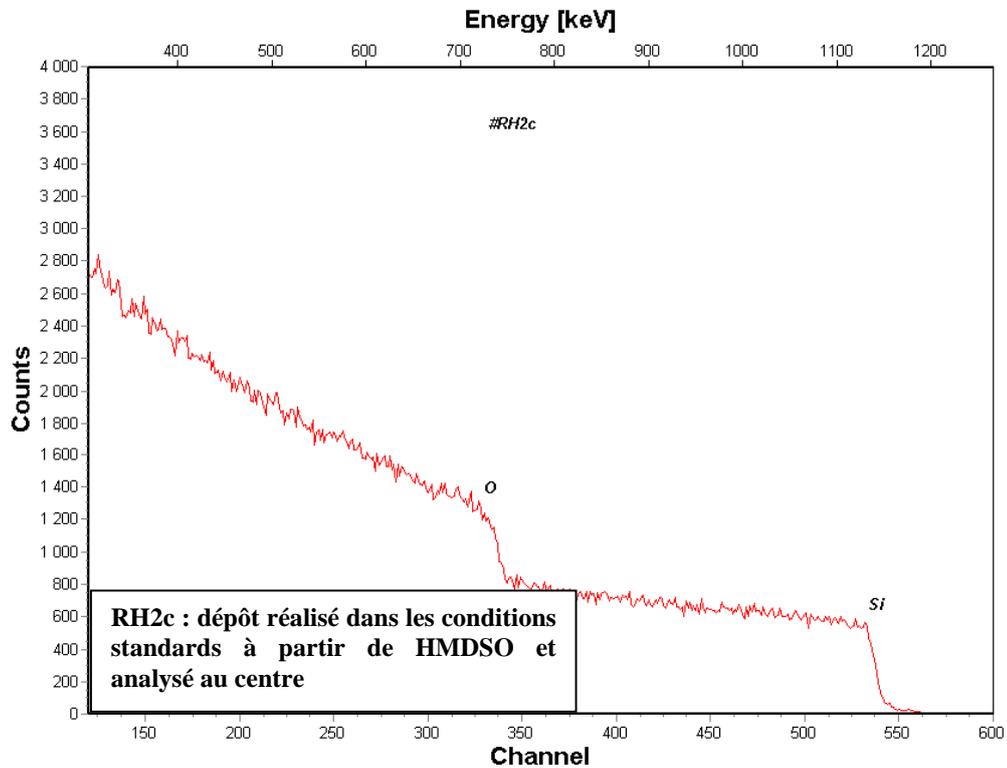
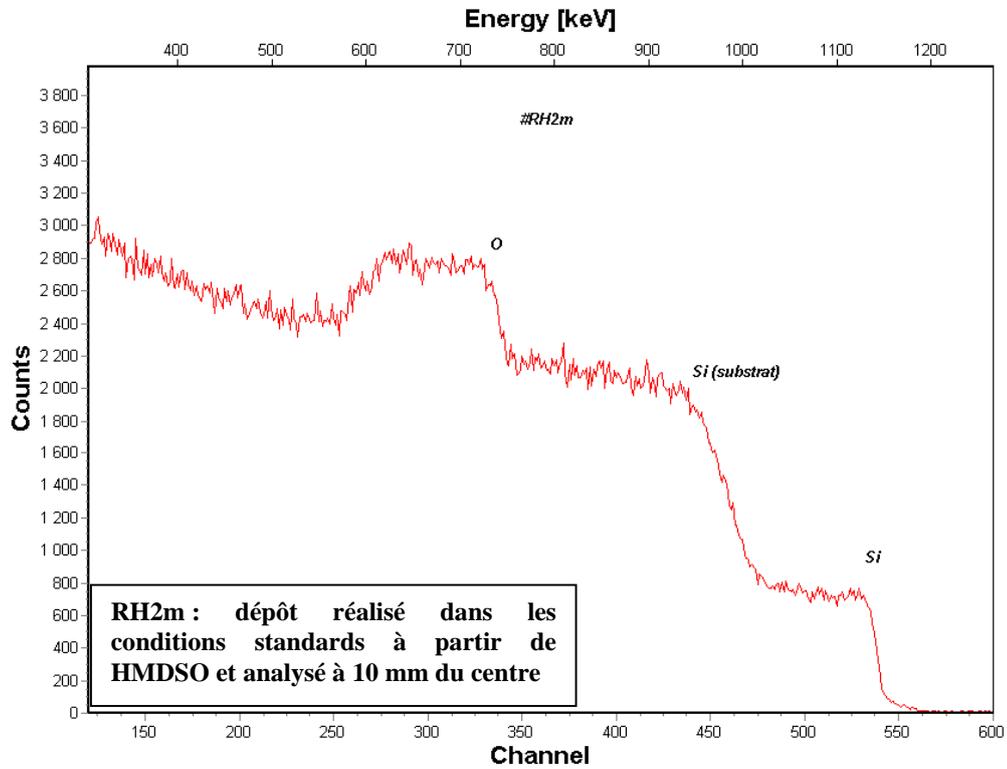
RBS : les échantillons ont été placés dans la chambre d'analyse sous une pression de 2x10⁻⁶ torr, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué d'un flux d'ions He⁺ délivré par un accélérateur électrostatique de type Singletron qui forme sur la cible un courant incident de 20 nA pour une surface d'analyse de quelques mm².

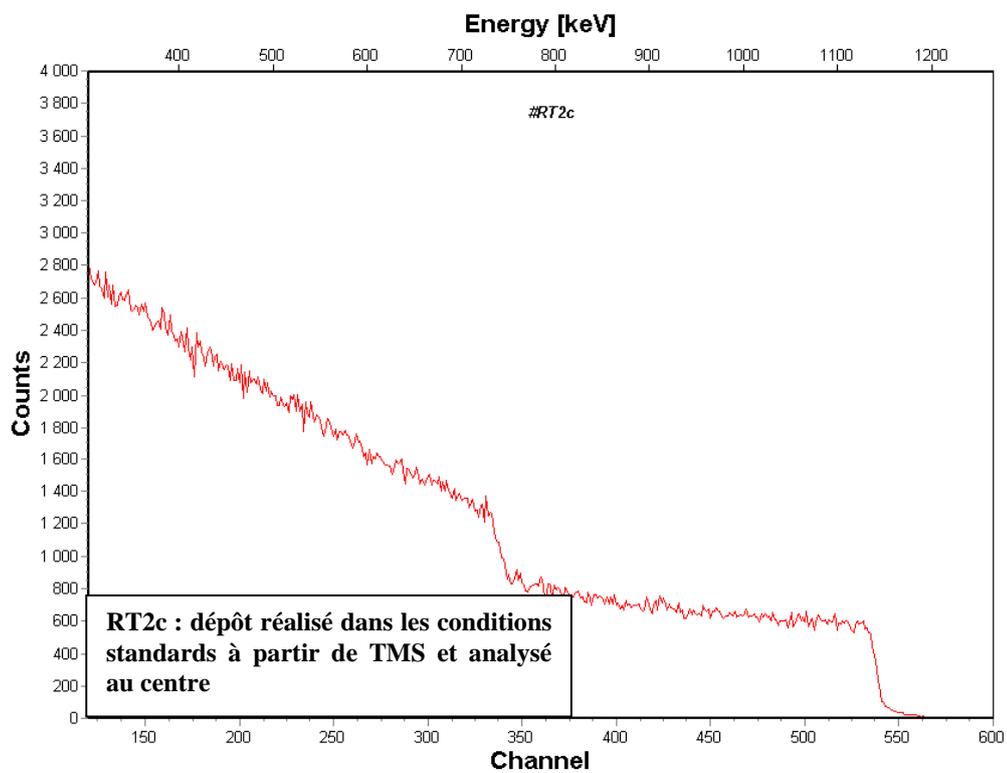
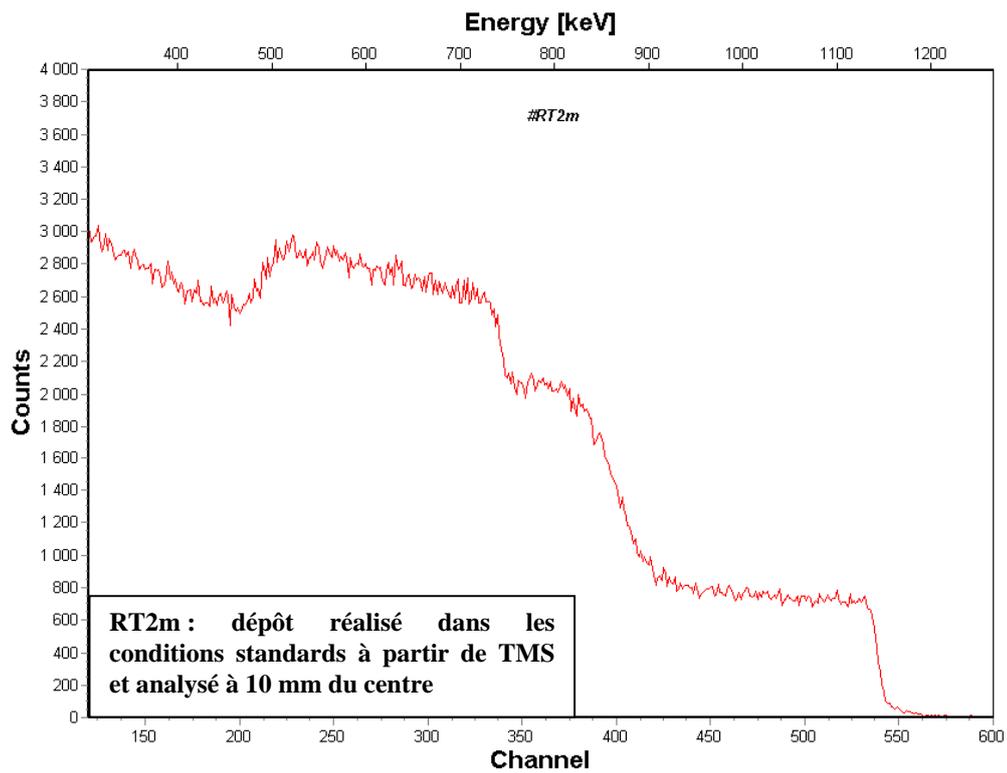
ERDA : les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles ont été détectées à 160° par rapport à la direction initiale. Le faisceau He⁺ mis en œuvre avait une énergie égale à 2,0 MeV formant sur la cible un courant incident de 4 nA pour une surface elliptique de dimensions 1x3 mm, la profondeur de matière analysée étant de l'ordre de 0,5 µm.

NRA : Un faisceau de deutrons a été envoyé sur la cible, la réaction utilisée est : 12C(d,p)13C. L'énergie du faisceau incident était de 1050 keV faisant un spot de 3 mm. La détection a été effectuée à 150° pour un courant incident de 50 nA et une charge intégrée de 30 µCb. La quantité de carbone a été déduite par comparaison à une référence de silicium implanté de carbone à une dose de 6,15x10¹⁷ atomes par cm².

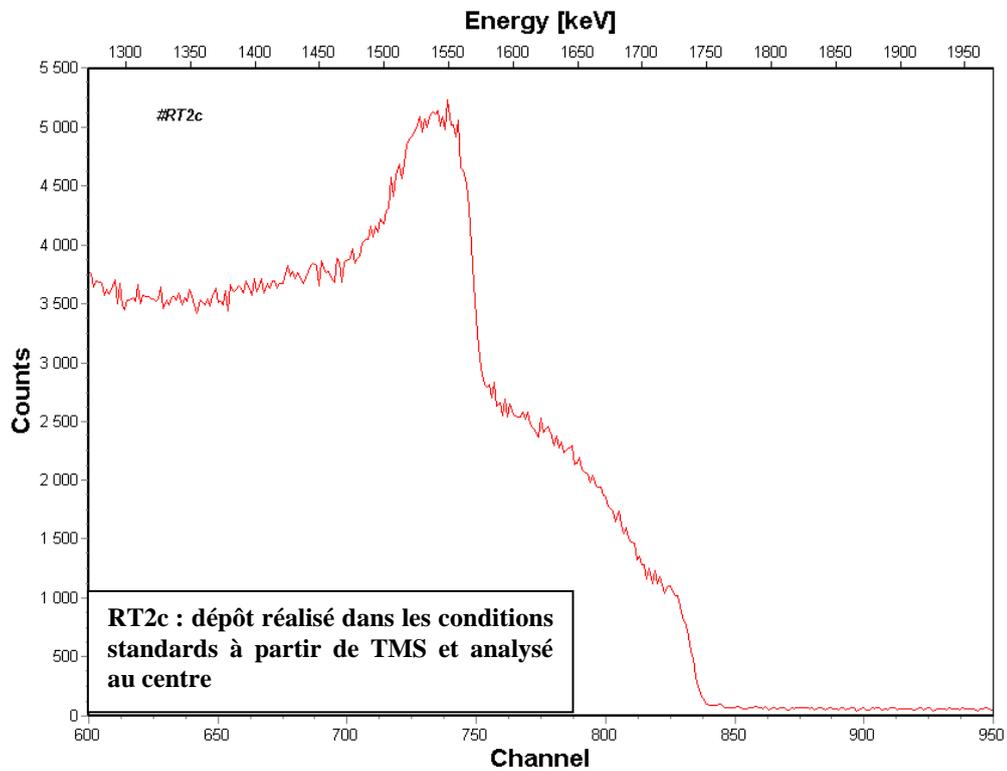
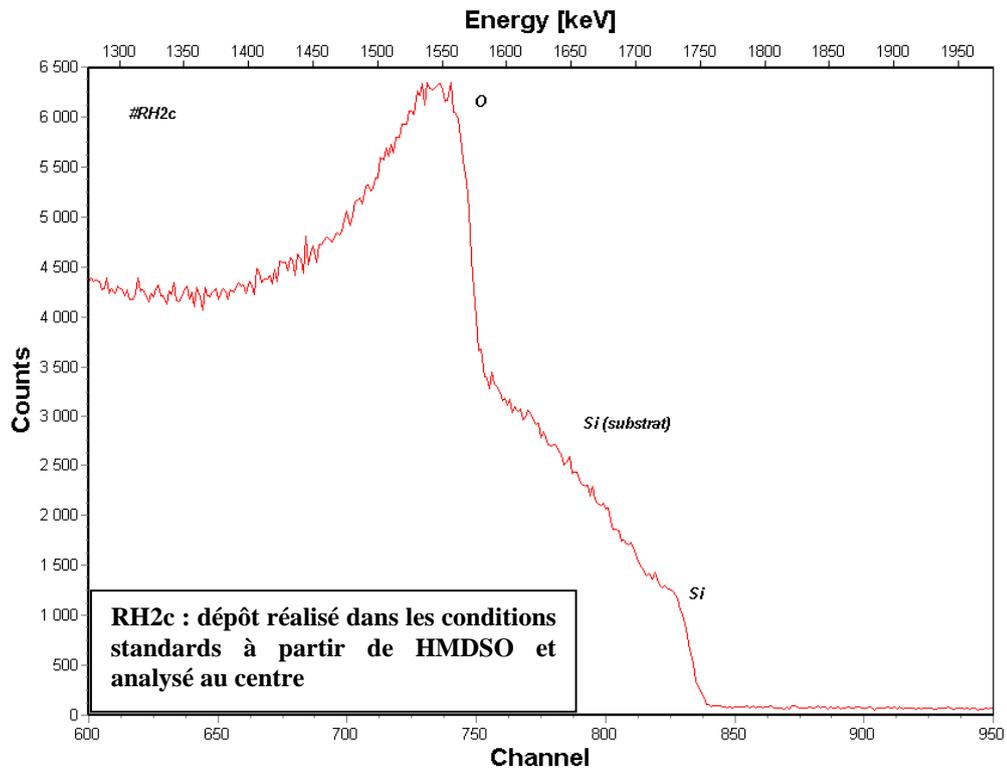
Les couches notées (RH2c) et (RH2m) correspondent à des couches déposées à partir de HMDSO, respectivement analysées au centre et à 10 mm du centre. Celles notées (RT2c) et (RT2m) correspondent à des couches déposées à partir de TMS et analysées respectivement au centre et à 10 mm du centre.

**SPECTRE RBS sous couche : He⁺ 2,0 MeV
 $\theta=160^\circ$; $\alpha=0^\circ$**

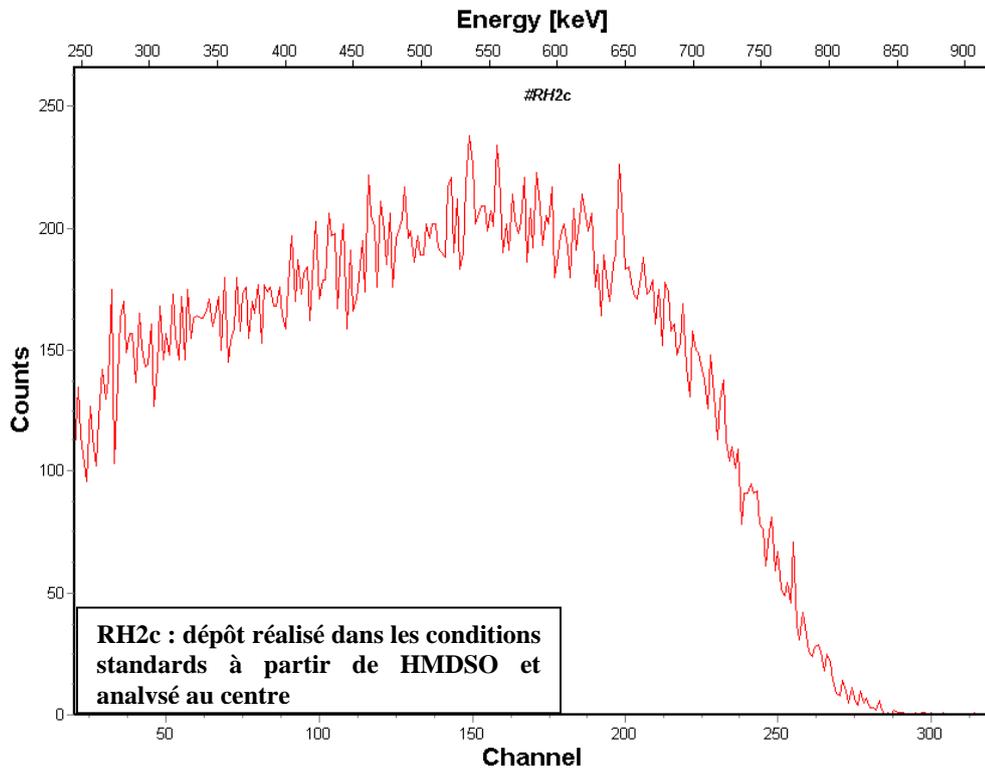
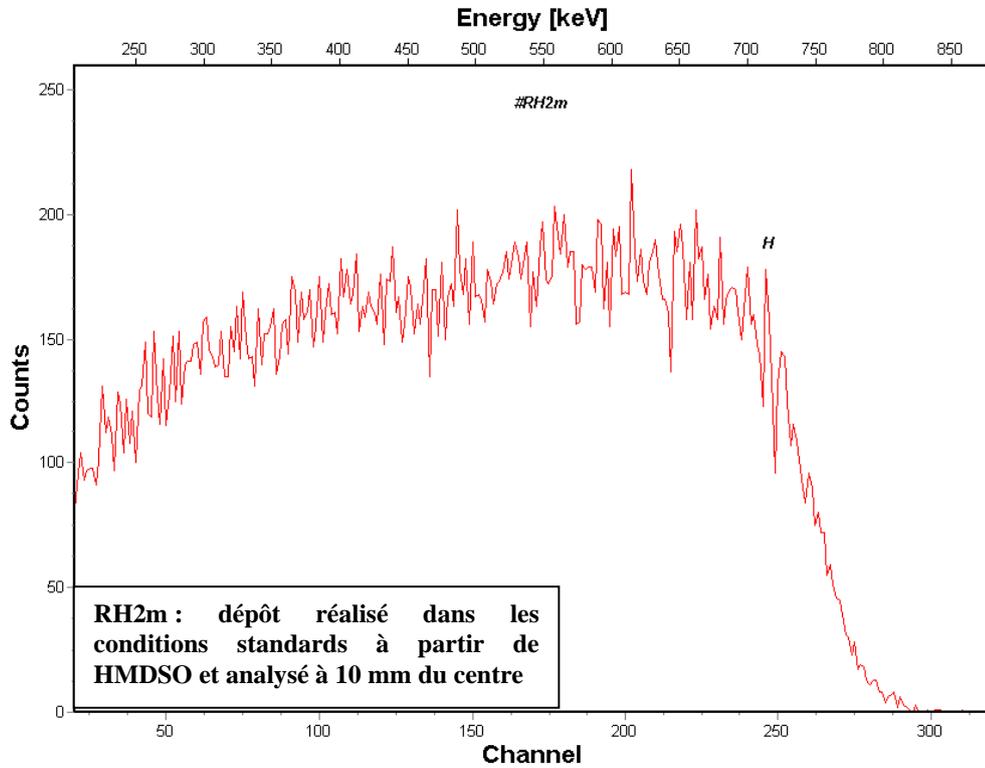


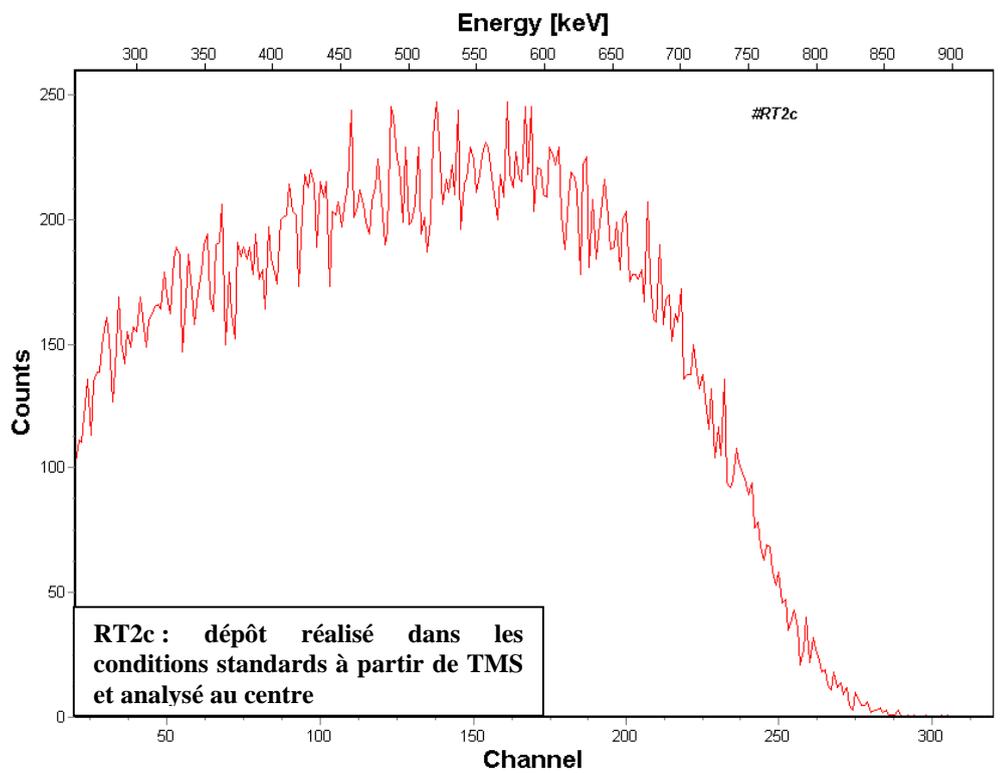
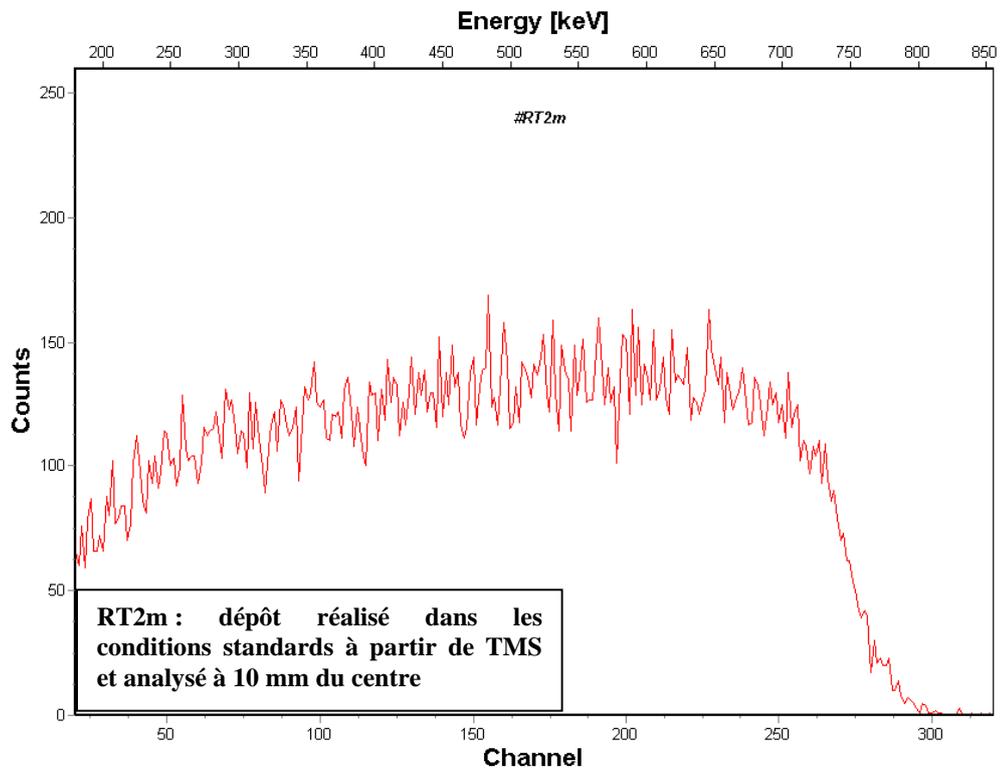


SPECTRES RBS : H⁺ 2 MeV
 $\theta=160^\circ$; $\alpha=0^\circ$



SPECTRES ERDA : He⁺ 2,0 MeV
 $\theta=20^\circ$; $\alpha=80^\circ$

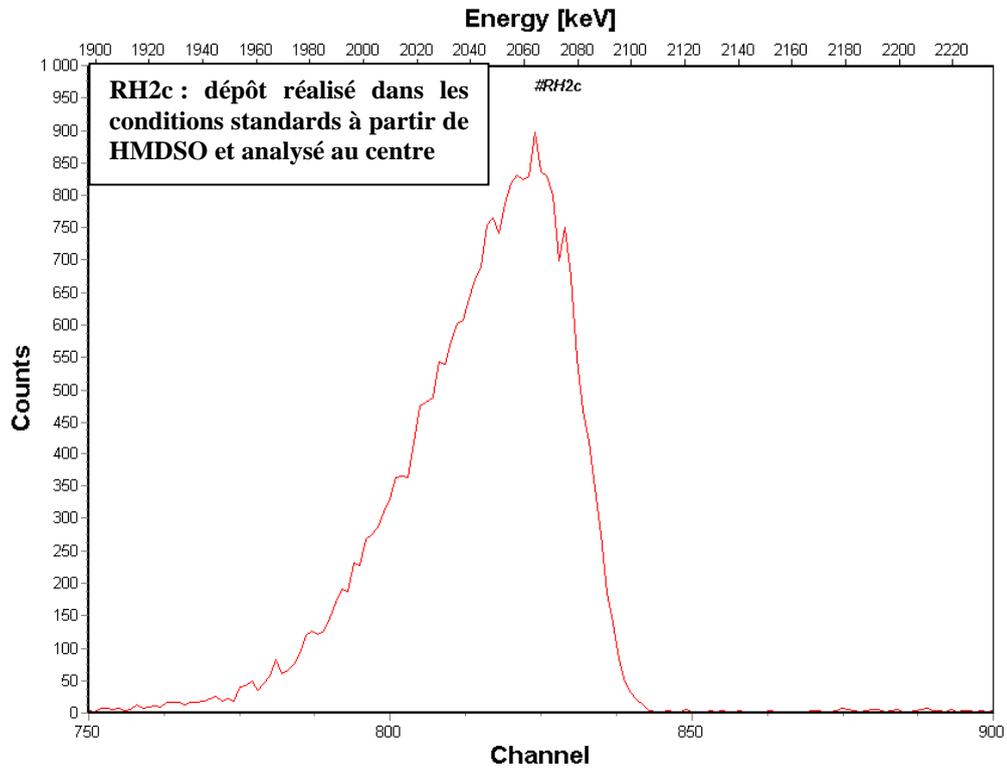
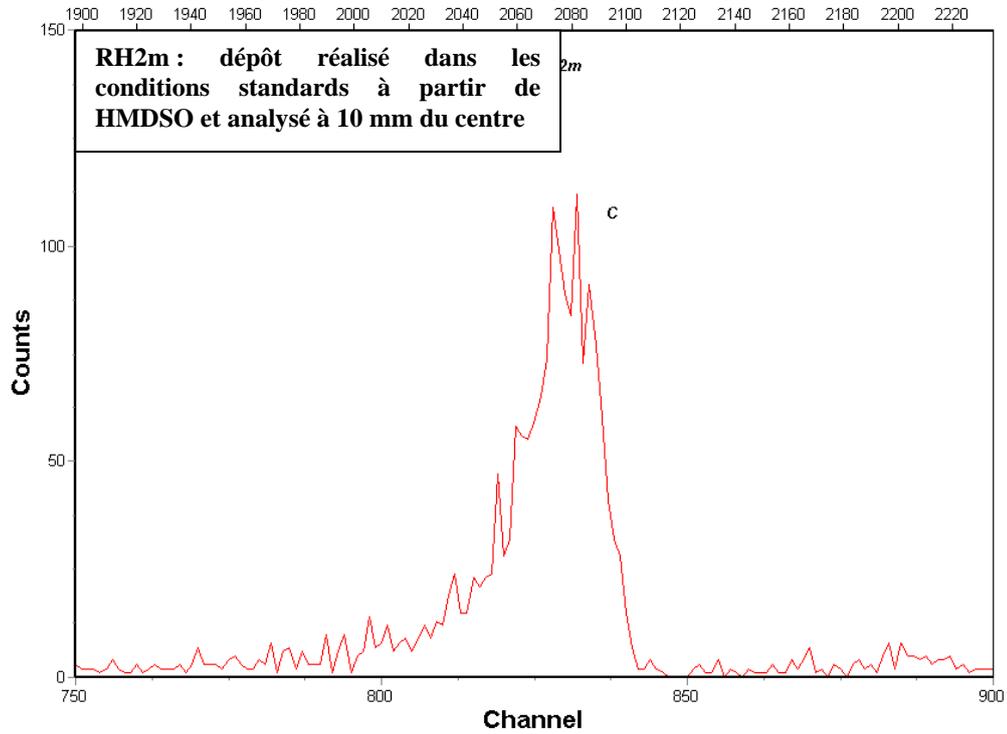


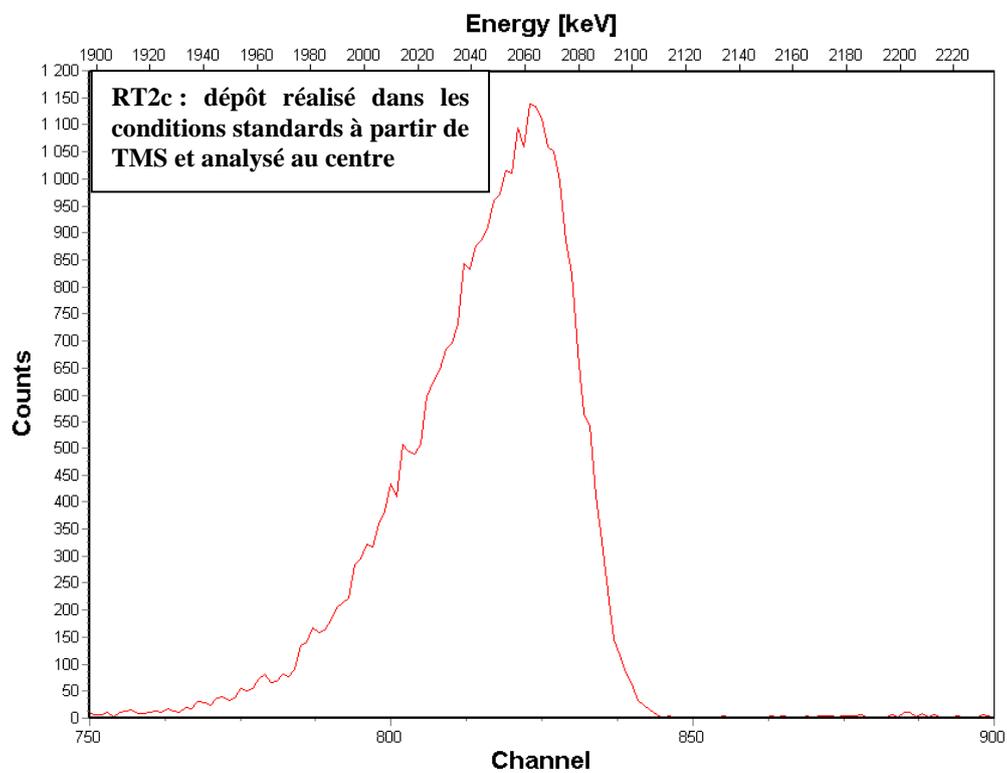
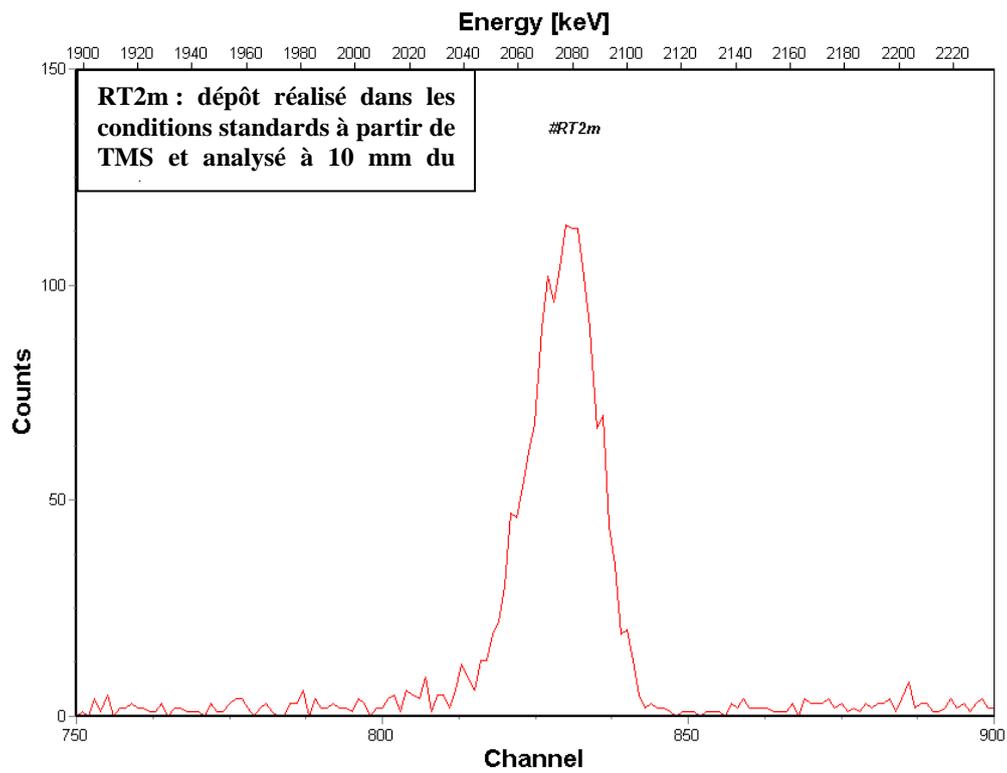


SPECTRES NRA : H⁺ 1050 KeV

$\theta=150^\circ$; $\alpha=0^\circ$

Energy [keV]





Abstract

A new open air CVD process assisted by a microwave axial injection torch to deposit thin silicon oxide films has been developed. To obtain these films, in an environment and operator friendly manner, it was necessary to design and install the gas injection system and incorporate the torch in an open metallic chamber containing a mobile substrate holder, which in turn modifies the microwave-plasma energy transfer. Hence, a simulation study is carried out using CST microwave studio in order to optimize the torch parameters (waveguide length= 202 mm, base cavity depth= 13 mm) and the geometry (simple cylinder) around the torch to maximize and stabilize this energy transfer during the process. These results are confirmed by the experiments and helped improving the reactor design. Thin silicon oxide films are deposited using two different organometallic precursors (TMS, HMDSO). The parametric studies showed that transparent films at a relatively high deposition rate ($450 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ for 1.5 minutes) could be obtained in conditions: 500 W for microwave power, $3 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for precursor flow rate, 30 mm for torch to substrate distance and $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for total plasma flow (argon). A decrease in the net deposition rate from $1500 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ after 15 seconds to almost zero after 5 minutes and evolution of the film from transparent (< 1.5 minutes) to powdery (> 1.5 minutes) was observed. The increase in the substrate temperature during the process is identified to play an important role. The films and the gas phase are analyzed using different techniques allowing a simplistic vision of the possible mechanisms involved in the process.

Keywords: plasma, microwave, atmospheric pressure, TIA, electromagnetic modeling, PECVD, thin film, silicon oxide, OES

Résumé

Un nouveau procédé de dépôt CVD à l'air libre, utilisant une torche micro-onde à injection axiale, a été développé pour le dépôt de couches minces d'oxyde de silicium. Pour obtenir ces films en toute sécurité, il a été nécessaire de concevoir et d'installer un système d'injection des gaz puis d'incorporer la torche dans un réacteur métallique ouvert. L'introduction d'un porte-substrat mobile modifiait le couplage micro-onde / plasma. De ce fait, une approche par simulation a été conduite (logiciel CST microwave-studio) afin d'optimiser les paramètres de fonctionnement de la torche (longueur du guide d'onde = 202 mm, profondeur de la cavité = 13 mm). Ces résultats, confirmés expérimentalement, ont permis de rendre maximum et de stabiliser le transfert d'énergie pendant le traitement, dans un réacteur aux dimensions optimisées. Des couches minces d'oxyde de silicium ont été obtenues à partir de deux précurseurs organométalliques (TMS, HMDSO). Une étude paramétrique a montré que des films transparents pouvaient être déposés à une vitesse relativement élevée dans les conditions suivantes : puissance micro-onde de 500 W, débit de précurseur de $3 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une distance torche-substrat de 30 mm dans un débit total de gaz plasmagène (argon) de $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Il a été observé une diminution de la vitesse de dépôt de $1500 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ après 15 secondes à quasiment 0 après 5 minutes. Par ailleurs, les films évoluent d'une apparence transparente (< 1.5 minutes) à poudrée (> 1.5 minutes). L'augmentation de la température du substrat pendant le dépôt a été identifiée comme le paramètre responsable de cette évolution. Les films et le plasma ont été analysés par différentes techniques afin de proposer des mécanismes de décomposition des précurseurs.

Mots clefs : plasma, micro-onde, pression atmosphérique, TIA, modélisation électromagnétique, PECVD, couche mince, oxyde de silicium, OES