

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

## ÉCOLE DOCTORALE

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

## FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Année : 2012

Thèse N° 43-2012

## Thèse

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée par

**Xavier LANDREAU**

Soutenue publiquement le 20/11/2012

**Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique**

Thèse dirigée par Pascal Tristant et Christelle Dublanche-Tixier

### JURY :

<b>T. BELMONTE</b>	Directeur de Recherche CNRS, IJL (Nancy)	Président
<b>P.Y. JOUAN</b>	Professeur, Université de Nantes, IMN	Rapporteur
<b>P. RAYNAUD</b>	Directeur de Recherche CNRS, LAPLACE (Toulouse)	Rapporteur
<b>C. DUBLANCHE-TIXIER</b>	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Examineur
<b>P. TRISTANT</b>	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Examineur
<b>C. DUCROS</b>	Ingénieur, CEA-Liten (Grenoble)	Examineur
<b>T. MERLE</b>	Professeur, Université de Limoges, SPCTS	Invité
<b>C. BOISSE-LAPORTE</b>	Directeur de Recherche CNRS, LPGP (Paris Sud)	Invité
<b>R. ZERROUKI</b>	Professeur, Université de Limoges, LCSN	Invité
<b>C. JAOLU</b>	Maitre de conférences, Université de Limoges, SPCTS	Invité
<b>P. CHAGNON</b>	Ingénieur statisticien, RHODIA-SOLVAY (S <sup>t</sup> Fons)	Invité



*À mes parents exceptionnels,  
Yannick et Martine.*

*À Olivia.*





La structure des films amorphes organosiliciés n'est pas aussi désordonnée qu'on pourrait le croire. Une formation de parachutistes illustre ce désordre sur une échelle de longueur intermédiaire dite « MRO » (*Medium Range Order*). Chacun de ces parachutistes obéit à un petit nombre de règles pour se lier aux voisins les plus proches mais leurs degrés de liberté restent suffisamment importants pour permettre l'existence de plusieurs structures sur quelques longueurs de corps humains.



# Avant-propos

Au terme de ma thèse, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime ainsi toute ma gratitude envers M. Thierry Chartier, Directeur du Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface pour m'avoir permis de réaliser ce laborieux travail de recherche dirigé par M. Pascal Tristant et Mme. Christelle Dublanche-Tixier. Que ces derniers soient particulièrement remerciés pour leur soutien durant ces 3 années de travail.

Je tiens à remercier M. Patrice Raynaud et M. Pierre-Yves Jouan pour s'être acquitté de la tâche de rapporteur et pour m'avoir fait part de leurs critiques constructives et de leurs appréciations. Je suis par ailleurs honoré d'avoir compté parmi les membres du jury M. Cédric Ducros, Mme Thérèse Merle, M. Pierre Chagnon, M. Cédric Jaoul, Mme. Caroline Boisse-Laporte et Mme. Rachida Zerrouki, fort impliqués qui plus est dans ce travail de thèse ou dans la critique du présent manuscrit. J'adresse enfin tous mes remerciements à M. Thierry Belmonte pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à M. Etienne Laborde, M. Pierre Carles, Mme. Julie Cornette ainsi qu'à l'équipe du CITRA (M. Guillaume Bouscarrat, M. Julien Fougeyrollas et M. Arnaud Moign) dont j'ai particulièrement apprécié l'expertise technique, la disponibilité sans faille ainsi que les petits moments de brain-storming autour d'un bon café.

Cette étude expérimentale n'aurait pu être accomplie sans les concours de M. Nicolas Lory, M. Porfirio Costa et M. Yvan Pauliat pour m'avoir confectionné de superbes pièces mécaniques indispensables au bon fonctionnement de mes dispositifs de mesures et pour m'avoir épaulé dans la mise en œuvre du procédé, notamment au moment de son transfert. Je joins à ces remerciements M. Christophe Le Niniven pour m'avoir transmis nombres de conseils scientifiques, pragmatiques et philosophiques qui m'ont beaucoup apportés.

Je remercie vivement mes anciens stagiaires M. Pierre Fuzet, M. Briac Lanfant et M. Guillaume Morin pour leur soutien scientifique et leur investissement exceptionnel. Enfin, une dédicace toute particulière à mes deux compagnons de galère en les personnes de M. Zakaria Bouchkour et M. Jean-Pierre Lavoute avec lesquels j'ai beaucoup partagé au SPCTS et en dehors. Je n'oublie bien sûr pas mon successeur sur ce travail, M. Yoan Gazal, à qui j'adresse à la fois tous mes remerciements et tous mes encouragements pour le travail déjà effectué et celui à venir (« Pailin, Pailin » !). Je remercie également M. Christophe Chazelas pour son soutien amical tout au long de ce travail et pour m'avoir montré, souvent avec humour, tout l'intérêt d'une approche conjointe matériaux/procédés, encore trop rare aujourd'hui.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tout le personnel du SPCTS, de l'ENSCI, de l'ENSIL et du GEMH, et notamment le personnel du service de la scolarité, de la bibliothèque, de la reprographie, de l'accueil et de l'entretien pour m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions possibles.

Je termine cet avant-propos en remerciant ma compagne, Olivia, pour m'avoir toujours soutenu dans ce travail et m'avoir montré le « yang » là où je ne voyais souvent que du « yin ». J'espère lui rendre la pareille dans moins d'un an maintenant, lorsque son tour viendra.

*Ce travail de recherche a été réalisé avec le soutien financier de la Région Limousin, du Collège Doctoral de Site de Limoges et du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.*



# Index des acronymes

AFM : (*Atomic Force Microscopy*) Microscopie à force atomique  
ASM : (*Asymmetric Stretching Mode*) Mode d'élongation asymétrique  
AO : Auto-Organisation  
AOC : Auto-Organisation par les Contraintes  
AOE : Auto-Organisation par les champs Electriques  
AOP : Auto-Organisation par Patterning  
AOT : Auto-Organisation par la Température  
ANOVA : (*ANalysis Of VAriance*) Analyse de la variance  
APPJ : (*Atmospheric Pressure Plasma Jet*) Jet plasma à la pression atmosphérique  
BE : (*Bound Exciton*) Exciton lié  
BSD : (*Back-Scattering Detection*) Détection par rétrodiffusion  
BSM : (*Basic simplex method*) Méthode du simplexe à pas constant  
CI : Circuits Intégrés  
CVD : (*Chemical Vapor Deposition*) Dépôt chimique en phase vapeur  
CPT : (*Cold Plasma Torch*) Torche plasma froid  
DBD : Décharge à Barrière Diélectrique  
DLA : (*Diffusion Limited Aggregation*) Diffusion de surface limitée par l'agrégation  
DC : Décharge Couronne  
DFT : (*Density Funtional Theory*) Théorie de la fonctionnelle de la densité  
DMC : Décharge en Mode Continu  
DM : Dynamique Moléculaire  
DOE : (*Design Of Experiments*) Méthode des plans d'expériences  
DRX : Diffraction des Rayons X  
ERDA : (*Elastic Recoil Detection Analysis*) Analyse par détection des atomes de recul  
EDS : (*Energy Dispersive Microscopy*) Microscopie à dispersion d'énergie  
FTIR : (*Fourier Transformed Infra-Red*) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
FWHM : (*Full Width at Half Maximum*) Largeur à mi-hauteur  
ICP : (*Inductively Coupled Plasma*) Plasma à couplage inductif  
LCSN : Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles  
LITEN : Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nano-matériaux  
LPGP : Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasma  
LTE : (*Local Temperature Equilibrium*) Equilibre thermodynamique local  
MEB : Microscopie Electronique à Balayage  
MEMS : (*Micro-Electro-Mechanical System*) : Système micro-électro-mécanique  
MET : Microscopie Electronique en Transmission  
MINATEC : campus d'innovation en micro et nano technologies  
MRO (*Medium Range Order*) Ordre structural à moyenne distance  
MSM : (*Modified Simplex Method*) Méthode du simplexe à pas adaptatif  
NRA : (*Nuclear Reaction Analysis*) Analyse par réactions nucléaires  
OES : (*Optical Emission Spectroscopy*) Spectroscopie d'émission optique  
OFAT : (*One Factor At Time*) Méthode expérimentale à « un facteur à la fois »  
PECVD : (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

PLTE : (*Partial Local Temperature Equilibrium*) Equilibre thermodynamique local partiel  
PDR : Plan D'expériences de Rechtschaffner  
RBS : (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford  
SPCTS : Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface  
TIA : Torche à Injection Axiale  
VPE : (*Vapor Phase Epitaxy*) Epitaxie en phase vapeur  
STM-UHV : (*Scanning Tunneling Microscopy in Ultra-Hight Vacuum*) Microscopie à effet tunnel en milieu ultra-vide  
XPS : (*X-ray Photo-electrons Spectroscopy*) Spectroscopie de Photoélectrons X  
TO : (*Transverse Optical*) Mode de vibration optique transverse  
LO : (*Longitudinal Optical*) Mode de vibration optique longitudinal

# Liste des tableaux

1.1	Nombres d'onde des vibreurs caractéristiques de la surface de la silice amorphe . . . . .	9
1.2	Equipes internationales employant la TIA dans les années 2010-2012 . . . . .	14
1.3	Sélection de quelques procédés AP-PECVD employés pour le dépôt de couches minces organosiliciées dans le monde en 2011 et 2012 . . . . .	14
1.4	Propriétés électriques fondamentales de l'oxyde de silicium utilisé comme oxyde de grille dans les l'industrie des CI (mesurées à température ambiante). . . . .	25
2.1	Paramètres plasma caractéristiques de la TIA, de la MPT et de l'ICP mesurés en utilisant l'argon comme gaz plasmagène. . . . .	40
2.2	Propriétés générales, physiques et atomiques des wafers de Si(100) utilisés pour le dépôt de films minces organosiliciés . . . . .	41
2.3	Espèces identifiées et transitions électroniques associées . . . . .	53
2.4	Points de fusion des entités utilisées pour la détermination de plusieurs températures du plasma en sortie de la TIA. . . . .	54
3.1	Facteurs et modalités. . . . .	61
3.2	Application de la méthode de construction de la matrice de Rechtschaffner par règles combinatoires à la présente étude. . . . .	65
3.3	Transformation de la matrice d'expériences en plan d'expérimentation et valeurs des réponses. . . . .	66
3.4	Vue de dessus (à l'échelle 1:1) des dépôts issus du plan d'expériences de Rechtschaffner (essais 1 à 11) . . . . .	67
3.5	Estimation des coefficients du modèle . . . . .	68
3.6	Résumé de l'analyse statistique et ANOVA . . . . .	76
3.7	Caractéristiques du maillage puis optima mono- et multicritères calculés. . . . .	80
3.8	Validation des modèles en trois points particuliers du domaine expérimental. . . . .	80
4.1	Caractérisations morphologiques des dépôts : de l'échelle macrométrique à l'échelle nanométrique . . . . .	94
4.2	Récapitulatif des bandes d'absorption caractéristiques des films organosiliciés . . . . .	98
4.3	Résultats des analyses par faisceau d'ions : composition de la couche de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ élaboré à la température de substrat de $90^\circ\text{C}$ . . . . .	99



# Table des figures

1.1	J. J. Berzelius et C. N. Fenner . . . . .	2
1.2	Liaisons covalentes de SiO <sub>2</sub> (à gauche), angles entre les liaisons covalentes . . . .	3
1.3	Vue schématique du quartz $\alpha$ dextrogyre (P3 <sub>2</sub> 21) en projection suivant l'axe C et du polymorphe haute temperature $\beta$ (P6 <sub>4</sub> 22) suivant le même axe . . . . .	4
1.4	Projection schématique de la structure cristalline de la coésite C/2c parallèlement au plan (010); structure de la cristobalite $\beta$ . . . . .	4
1.5	Représentation schématique d'un réseau plan cristallin de silice (à gauche). Vue schématique de la structure de la silice amorphe à l'échelle MRO . . . . .	5
1.6	Vue de dessus par STM-UHV à l'échelle atomique du réseau polygonal 2D d'un film de silice amorphe déposé par PECVD sur un substrat de Ru(0001) ; Corrélations avec la simulation ; Analyses statistiques de la population annulaire ; Statistiques angulaires des liaisons intra- et inter-tétraédriques . . . .	6
1.7	Effet de l'incorporation d'atomes de carbone sur l'angle Si-O-Si moyen du réseau silicié . . . . .	7
1.8	Formation de la liaison hydrogène dite stabilisatrice dans le réseau silicié. . . . .	8
1.9	Liaisons chimiques de l'interface Si-SiO <sub>2</sub> . . . . .	8
1.10	Représentation de la surface de la silice et des différents types de groupements. . . . .	9
1.11	Représentation schématique des étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	10
1.12	Schéma de principe d'une DBD. . . . .	12
1.13	Schéma de principe du jet plasma à pression atmosphérique APPJ . . . . .	12
1.14	Schéma de principe d'une torche à injection axiale (TIA), d'après le modèle breveté par Leprince et al. . . . .	13
1.15	Dépôt localisé de SiO <sub>x</sub> amorphe par Holländer et al. et localisation de nanovolcans de GaAs par croissance préférentielle sur des surfaces prépatternées en réseaux pyramidaux par EBL. . . . .	15
1.16	Exemple de surface nanostructurée (simulée) selon les nœuds du champ électrique produit par le plasma ; Edifices nanométriques de SiO <sub>x</sub> crûs selon une approche mixte sous l'effet de contraintes interfaciales . . . . .	16
1.17	Les différents modes de croissance des films minces. . . . .	17
1.18	Image STM témoignant de la dynamique rotationnelle d'ad-dimères Si-Si sur substrat de Si(001) et reconstruction schématique du phénomène. . . . .	20
1.19	Vue de dessus de deux modèles d'îlots fractal. Exemple d'îlot fractal de SiO <sub>x</sub> de type B d'après Pratontep et al . . . . .	20
1.20	Représentation schématique de deux îlots de matière en formation sur des substrats à réseau de surface triangulaire et carré . . . . .	21
1.21	Mouvements de diffusion de surface compétitifs d'un îlot de matière formé d'un tétramère déposé sur substrat métallique (100) . . . . .	21

1.22	Exemples d'auto-organisation de plots de GaAs sur surfaces vicinales de Si (100) et sur substrat de même composition patterné par nano-indentation. . . .	24
1.23	Diagramme de bandes de l'hétéro-structure Si-SiO <sub>2</sub> obtenu d'après les premières mesures historiques de photoémission de Williams. . . . .	25
1.24	Emballage « Tetra Classic » . . . . .	26
1.25	Séquençage haut-débit d'une biopuce (ou microarray) à ADN par lecture en fluorescence de plots de silice fonctionnalisés . . . . .	27
2.1	Schéma de principe de la torche à injection axiale (TIA) utilisée dans notre travail, développée d'après le modèle de Leprince et al . . . . .	38
2.2	Schéma d'un couple élémentaire N-P exploitant l'effet Peltier dans le module de régulation Peltier . . . . .	39
2.3	Schéma des zones caractéristiques du plasma issu d'une torche à injection axiale à la pression atmosphérique. . . . .	41
2.4	Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique. . . .	43
2.5	Schéma de principe de l'analyse par réactions nucléaires. . . . .	44
2.6	Schéma de principe de l'analyse par détection des atomes de recul. . . . .	45
2.7	<i>Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion (RBS)</i> . . . .	45
2.8	Spectrométrie infrarouge de type T-FTIR et SR-FTIR : de la source infrarouge au spectre expérimental . . . . .	46
2.9	Représentation schématique des composantes du champ électrique d'une onde électromagnétique en incidence oblique . . . . .	47
2.10	Exemple de spectre élargi de photoélectrons typique d'un film de silice amorphe. Effet du décapage sur le pic C1s. . . . .	48
2.11	Schéma de principe du fonctionnement d'un nanoindenteur et géométries possibles d'indenteurs. . . . .	48
2.12	Courbe de charge-décharge typique montrant les différentes grandeurs en présence . . . . .	49
2.13	Représentation schématique du processus d'indentation illustrant la dépression de l'échantillon et la diminution de la profondeur de pénétration après déchargement . . . . .	49
2.14	Représentation schématique du nanoindenteur utilisé pour le nanoscratch . . . .	51
2.15	Représentation schématique du montage OES mis en œuvre. Le jeu de miroirs renvoie une image horizontale sur la fente d'entrée du monochromateur avec un grandissement de 2 . . . . .	51
2.16	Spectres d'émission d'un plasma d'argon dans l'air avec et sans ajout de précurseur HMDSO. . . . .	52
2.17	Pic spectroscopique du laser YAG à 632 nm. . . . .	54
3.1	Comparaison des fréquences de parution de travaux employant des stratégies de type OFAT et DOE) au cours des 15 dernières années dans le secteur AP-PECVD . . . . .	60
3.2	Diagramme d'Ishikawa. . . . .	63
3.3	Exemple de courbes de charge et de dureté permettant de déterminer la valeur de dureté d'une couche donnée . . . . .	63
3.4	Domaine expérimental en vue plane et tridimensionnelle. . . . .	64
3.5	Représentations plane et tridimensionnelle des traitements expérimentaux retenus au sein du domaine expérimental. . . . .	66
3.6	Nuage de points pour la réponse dureté. . . . .	69
3.7	Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse dureté . .	69

3.8	Illustration de l'interaction forte B*C pour la réponse dureté. . . . .	69
3.9	Nuage de points pour la réponse module d'Young. . . . .	70
3.10	Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse module d'Young . . . . .	71
3.11	Illustration de l'interaction forte B*C pour la réponse module d'Young . . . . .	71
3.12	Nuage de points pour la réponse épaisseur . . . . .	72
3.13	Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse épaisseur. . . . .	72
3.14	Illustration de l'interaction forte B*C pour la réponse épaisseur. . . . .	72
3.15	Nuage de points pour la réponse température finale de surface. . . . .	73
3.16	Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse $Y_4$ . . . . .	73
3.17	Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la stœchiométrie. . . . .	74
3.18	Comparaison de la qualité descriptive et prédictive de différents modèles . . . . .	76
3.19	Application de la méthode de Henry aux modèles décrivant les réponses $Y_1$ , $Y_2$ , $Y_3$ et $Y_4$ ; b. Valeurs résiduelles supprimées en fonction des valeurs prédites par les différents modèles. tracé des résidus en fonction des traitements expérimentaux attestant de l'absence d'autocorrélation. . . . .	78
3.20	Prédiction de l'effet des facteurs B (distance torche-substrat), C (débit de précurseur) et D (débit d'argon) sur les réponses dureté, module d'Young et épaisseur. . . . .	79
3.21	Vue de dessus du dépôt de validation n°3. . . . .	81
3.22	Dépôt-test dévoilant la présence de grains poudres de dimensions micrométriques . . . . .	82
3.23	Evolution des contraintes thermiques en fonction de la température finale de surface. Corrélation entre l'épaisseur des films et leur température à la surface à la fin du dépôt . . . . .	84
4.1	Evolution de la température de surface du substrat pour 3 valeurs de distance torche-substrat . . . . .	92
4.2	Vitesse de dépôt en fonction du temps, estimée à partir de la mesure de l'épaisseur des films pour 6 échantillons de répétition, avec et sans prise en compte de la rugosité totale . . . . .	95
4.3	Relation entre l'angle de la liaison Si-O-Si et la fréquence de vibration calculée des modes TO et LO de l'élongation asymétrique de Si-O-Si dans le cas d'une silice et d'un film mince de type $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ déposé par PECVD . . . . .	96
4.4	Spectres FTIR en mode transmission (T-FTIR) des dépôts de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ d'épaisseurs micrométriques pour différentes températures de substrat. . . . .	97
4.5	Décomposition Gaussienne de la bande ASM du vibreur Si-O-Si pour l'ensemble des températures. . . . .	98
4.6	Estimation de la stœchiométrie des films de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ à partir du décalage en fréquence de la composante $\text{TO}_1$ de la bande $\gamma$ Si-O-Si (ASM) . . . . .	99
4.7	Evolution de la stœchiométrie x des films de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ en fonction de la température. Comparaison de l'effet des groupements Si-( $\text{CH}_3$ ) <sub>x</sub> et Si-OH sur la stœchiométrie x en fonction de la température. . . . .	99
4.8	Evolution de l'intensité du mode $\text{TO}_2$ (reflétant la surface spécifique) en fonction de la température. . . . .	100
4.9	Décomposition Gaussienne de la bande OH pour l'ensemble des températures. . . . .	100
4.10	Image de microscopie à force atomique en mode tapping de couches de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ déposées pendant 5 secondes à des températures de 20°C, 30°C et 40°C sur des substrats de Si(100) et montrant une croissance 2D ou mixte. . . . .	103

4.11	Distribution en taille des îlots, déterminée par analyse d'images AFM sur l'ensemble de la surface ( $5 \mu\text{m}^2$ ) des couches. . . . .	103
4.12	Spectres FTIR en mode réflexion spéculaire des dépôts de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ d'épaisseurs nanométriques ( $\sim 40 \text{ nm}$ ) pour différentes températures de substrat . . . . .	104
4.13	Décomposition Gaussienne de la bande ASM du vibreur Si-O-Si pour l'ensemble des températures. . . . .	104
4.14	Evolution de la stoechiométrie $x$ des films de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ en fonction de la température. Teneur en carbone estimée par XPS après décapage. . . . .	105
4.15	Exemple de spectre global de photoélectrons pour l'échantillon élaboré à $90^\circ\text{C}$ (a.). Spectres de photoélectrons Si 2p (b.), O 1s (c.) C 1s (d.) . . . . .	105
4.16	Evolution de la teneur en hydrogène estimée à partir des variations d'intensité de la bande Si-OH ( $930 \text{ cm}^{-1}$ ). Evolution de l'intensité du mode $\text{TO}_2$ et du mode $\text{TO}_3$ en fonction de la température du substrat . . . . .	106
4.17	Spectre expérimental (courbe continue en noir) et simulé de $\text{N}_2^*$ ( $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ , $337 \text{ nm}$ ) sous SPECAIR. température rotationnelle le long du plasma pour un débit de $16 \text{ L/min}$ de gaz plasmagène et de $33 \text{ mL/min}$ de gaz de bullage. . . . .	108
4.18	Mesure de températures de gaz à partir de la fusion de corps purs simples et composés : comparaison avec les résultats d'analyses OES. . . . .	108
4.19	Vue 2D axisymétrique des lignes de courants obtenues pour un écoulement laminaire d'argon (débit d'entrée $\sim 5 \text{ L/min}$ ). Vue de dessus d'un film de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ élaboré à une température de substrat de $160^\circ\text{C}$ après 5 minutes de dépôt . . . . .	109
5.1	Exemple de laboratoire sur puce d'échelle micrométrique (à gauche). Lecture en fluorescence de plots de silice d'un microarray . . . . .	114
5.2	Exemples d'auto-organisation d'îlots de InAs sur un substrat de GaAs (001) patterné par nano-indentation et d'îlots de Ge sur substrat de Si(100) patterné par la même technique. Auto-organisation de plasma localisé à l'anode d'une micro-DBD en fonction de la pression et du courant appliqué . . . . .	115
5.3	Sites d'adsorption possibles sur la surface d'un cristal de Kossel . . . . .	115
5.4	Sites d'adsorption potentiels sur un substrat nanoindenté par une pointe de type : analogie avec le cristal de Kossel. . . . .	116
5.5	Images MEB-FEG en vue de dessus des indents réalisés sur wafer de silicium (100) . . . . .	117
5.6	Images MEB-FEG en vue de dessus des indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche d'or de $20 \text{ nm}$ d'épaisseur . . . . .	118
5.7	Images MEB-FEG en vue de dessus d'indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche d'or-platine épaisse de $20 \text{ nm}$ . . . . .	119
5.8	Images MEB-FEG en vue de dessus d'indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche de platine pur épaisse de $2 \text{ nm}$ . . . . .	119
5.9	Image MEB-FEG de trois matrices carrées d'indents sur substrat Si(100)/Pt et dont le pas $D_{\text{int}}$ vaut 1, 2 et $3 \mu\text{m}$ . . . . .	120
5.10	Observations MEB-FEG après dépôt pendant 5 secondes sur le substrat Si(100)/Pt patterné par nano-indentation, effectuées après nettoyage à l'éthanol. . . . .	121
5.11	Observations MEB-FEG après dépôt pendant 5 secondes sur le substrat Si(100) patterné par nano-indentation, effectuées après nettoyage à l'éthanol . . . . .	122
5.12	Nano-îlots de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ sur Si(100) déposés à une température de surface de $120^\circ\text{C}$ , aucune croissance préférentielle au centre des indents n'est constatée ; dépôt de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ sur substrat de Si(100) à $30^\circ\text{C}$ , après 10, 15 et 20 secondes . . . . .	123

---

5.13	Réaction typique de chimie click catalysée par le cuivre . . . . .	124
5.14	Réaction de propargylation à la surface des plots . . . . .	125
5.15	Greffage de la 3-azido-7-hydroxycoumarine par chimie click. . . . .	125
5.16	Spectres FTIR de nano-îlots non-fonctionnalisés et fonctionnalisés à la 3-azido-7-hydroxycoumarine. . . . .	125
5.17	Résultats d'analyse XPS de la surface des nanoplots de silice fonctionnalisés à la 3-azido-7-hydroxycoumarine . . . . .	126
5.18	Perspectives : création d'un réseau microfluidique par nanoscratch pour la fonctionnalisation sélective des îlots de silice localisés au centre des indents . . .	127



# Table des matières

## Introduction générale

<b>1</b>	<b>Généralités sur les films minces organosiliciés déposés par procédés plasma</b>	<b>1</b>
1.1	Introduction . . . . .	1
1.2	Historique. . . . .	2
1.3	Aspects structuraux. . . . .	2
1.3.1	Cas de la silice cristalline . . . . .	2
1.3.1.1	Unités constitutives . . . . .	2
1.3.1.2	Le polymorphe Quartz $\alpha$ . . . . .	3
1.3.1.3	Les polymorphes Coésite et Cristobalite $\beta$ . . . . .	4
1.3.2	Cas des films amorphes. . . . .	4
1.3.2.1	Echelles d'ordre . . . . .	5
1.3.2.2	Théorie et modèles structuraux . . . . .	5
1.3.2.3	Défauts structuraux . . . . .	6
1.3.2.4	Chimie de surface. . . . .	8
1.4	Procédés d'élaboration. . . . .	10
1.4.1	Le dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	10
1.4.1.1	Principes généraux de la CVD. . . . .	10
1.4.1.2	Les méthodes PECVD et AP-PECVD. . . . .	11
1.4.2	Les sources plasma à la pression atmosphérique . . . . .	11
1.4.2.1	Les décharges continues et basses fréquences . . . . .	11
1.4.2.2	Les plasmas radio-fréquences. . . . .	12
1.4.2.3	Les sources plasmas micro-ondes. . . . .	13
1.4.2.4	Résumé. . . . .	13
1.4.3	Les méthodologies d'élaboration à l'échelle nanométrique. . . . .	15
1.4.3.1	L'approche bottom-up . . . . .	15
1.4.3.2	L'approche top-down . . . . .	16
1.4.3.3	L'émergence . . . . .	16
1.4.4	Les premiers instants de la croissance. . . . .	17
1.4.4.1	Aspects thermodynamiques . . . . .	17
1.4.4.2	Aspects cinétiques . . . . .	18
1.4.4.3	L'auto-organisation . . . . .	22
1.5	Applications des dépôts de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ . . . . .	24
1.5.1	Filière de la micro-électronique . . . . .	24
1.5.1.1	Applications électroniques. . . . .	24
1.5.1.2	Propriétés électriques particulières pour applications optoélectroniques . . . . .	25
1.5.2	Filière de l'agroalimentaire . . . . .	26
1.5.2.1	Emballage alimentaire. . . . .	26
1.5.2.2	Défauts structuraux pour applications anti-microbiennes . . . . .	26
1.5.3	Filière de la santé. . . . .	27

1.5.3.1	Les micro labopuces ou lab-on-chip . . . . .	27
1.5.3.2	Les nano lab-on-chip. . . . .	28
1.5.3.3	Intérêt de l'AP-PECVD . . . . .	28
1.6	Conclusion du chapitre I. . . . .	28
<b>2</b>	<b>Moyens expérimentaux</b>	<b>37</b>
2.1	Introduction . . . . .	37
2.2	Dispositif de dépôt plasma . . . . .	37
2.2.1	La torche à injection axiale . . . . .	37
2.2.1.1	Historique de la TIA utilisée. . . . .	37
2.2.1.2	Principe de fonctionnement de la TIA . . . . .	38
2.2.1.3	Détails de l'échangeur thermique. . . . .	39
2.2.1.4	Paramètres physiques caractéristiques . . . . .	40
2.2.2	Gaz et matériaux utilisés. . . . .	41
2.2.2.1	Substrats de dépôt. . . . .	41
2.2.2.2	Gaz plasmagène. . . . .	42
2.2.2.3	Précurseur de dépôt. . . . .	42
2.3	Techniques de caractérisation. . . . .	42
2.3.1	Moyens de caractérisation des films minces. . . . .	42
2.3.1.1	Caractérisation morphologique des films. . . . .	43
2.3.1.2	Caractérisation de la composition chimique, de la structure et de la microstructure. . . . .	44
2.3.1.3	Caractérisation des propriétés mécaniques . . . . .	48
2.3.2	Moyens de caractérisation de la phase plasma. . . . .	51
2.3.2.1	Spectroscopie d'émission optique. . . . .	51
2.3.2.2	Mesure de températures de gaz. . . . .	53
2.3.2.3	Moyens intrusifs de mesure de la température. . . . .	54
2.4	Conclusion du chapitre II. . . . .	55
<b>3</b>	<b>Modélisation et optimisation des propriétés physico-chimique des films micrométriques par plan d'expériences</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction. . . . .	59
3.2	Traitements de surface et plans d'expériences : actualités. . . . .	60
3.3	Définition des objectifs de l'étude et des réponses. . . . .	60
3.3.1	Objectifs. . . . .	60
3.3.2	Définition des réponses. . . . .	61
3.4	Application du plan de Rechtschaffner au procédé TIA. . . . .	61
3.4.1	Définition des facteurs et modalités . . . . .	61
3.4.2	Détail des réponses. . . . .	63
3.4.3	Définition du domaine expérimental. . . . .	64
3.4.4	Définition du modèle empirique. . . . .	64
3.5	Construction du plan d'expériences. . . . .	65
3.5.1	Principe de construction de la matrice d'expériences de Rechtschaffner . . . . .	65
3.5.2	Plan d'expérimentation et résultats . . . . .	66
3.6	Analyse des résultats . . . . .	68
3.6.1	Analyse mathématique des résultats d'essai. . . . .	68
3.6.2	Analyse graphique du modèle : interprétations successives des cinq PDR. . . . .	68
3.6.2.1	Analyse de la réponse dureté ( $Y_1$ ) . . . . .	68
3.6.2.2	Analyse de la réponse module d'Young ( $Y_2$ ) . . . . .	70
3.6.2.3	Analyse de la réponse épaisseur ( $Y_3$ ). . . . .	71

	3.6.2.4	Analyse de la réponse température finale de surface ( $Y_4$ ) . . . . .	73
	3.6.2.5	Analyse de la réponse stœchiométrie ( $Y_5$ ). . . . .	74
	3.6.3	Analyse statistique des résultats . . . . .	75
	3.6.3.1	Interprétation des modèles. . . . .	75
	3.6.3.2	Prédiction et optimisation. . . . .	78
	3.6.3.3	Validation des modèles. . . . .	80
3.7		Discussion et compléments. . . . .	82
	3.7.1	Cas de l'interaction B*C. . . . .	82
	3.7.2	Corrélations dureté - module d'Young . . . . .	82
	3.7.3	Corrélations propriétés mécaniques - épaisseur. . . . .	83
	3.7.4	Corrélations propriétés mécaniques - température. . . . .	83
	3.7.5	Mesure des propriétés d'adhérence à l'optimum multi-critères. . . . .	84
3.8		Conclusion du chapitre III . . . . .	85
<b>4</b>		<b>Effets de la température de surface sur les propriétés structurales : de l'échelle micro à l'échelle nano</b>	<b>91</b>
	4.1	Introduction . . . . .	91
	4.2	Intérêts de la régulation en température du substrat. . . . .	91
	4.3	Effets de la température sur les propriétés morphologiques et structurales de films d'épaisseurs micrométriques . . . . .	92
	4.3.1	Effets de la température sur la morphologie et la vitesse de croissance. . . . .	92
	4.3.1.1	Conditions expérimentales de dépôt. . . . .	92
	4.3.1.2	Analyse MEB de la morphologie de surface : problématique de la poudre. . . . .	93
	4.3.1.3	Effet de la température sur la vitesse de dépôt . . . . .	93
	4.3.2	Analyse T-FTIR des films d'épaisseurs micrométriques . . . . .	95
	4.3.2.1	De la silice cristalline aux films organosiliciés . . . . .	95
	4.3.2.2	Analyse globale des spectres T-FTIR . . . . .	97
	4.3.2.3	Décomposition de la bande ASM (980-1250 $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	98
	4.3.2.4	Décomposition de la bande OH (3000-3690 $\text{cm}^{-1}$ ) . . . . .	100
	4.3.3	Discussion et conclusions. . . . .	101
	4.4	Effets de la température sur les mécanismes de croissance et les propriétés structurales des films d'épaisseurs nanométriques . . . . .	102
	4.4.1	Effets de la température sur les mécanismes de croissance : analyses des films déposés par AFM. . . . .	102
	4.4.2	Analyse SR-FTIR des films d'épaisseurs nanométriques. . . . .	103
	4.4.2.1	Analyse globale des spectres T-FTIR . . . . .	103
	4.4.2.2	Décomposition de la bande ASM (980-1250 $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	104
	4.4.2.3	Discussion : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique. . . . .	107
	4.5	Conclusion du chapitre IV et perspectives . . . . .	107
<b>5</b>		<b>Croissance de nano-îlots de silice 2D auto-organisés sur des substrats de silicium, de platine et d'or : vers des applications lab-on-chip</b>	<b>113</b>
	5.1	Introduction. . . . .	113
	5.2	Contexte, intérêts et objectifs : les besoins de la biodétection à haut-débit. . . . .	113
	5.3	Croissance de plots de $\text{SiO}_x\text{HyCz}$ sur substrats gabarits . . . . .	115
	5.3.1	Théorie de la croissance d'îlots sur les marches cristallines. . . . .	115
	5.3.2	Croissance sur surfaces nanoindentées . . . . .	116
	5.3.3	Choix des substrats . . . . .	117

	5.3.3.1	Substrat Si(100) . . . . .	117
	5.3.3.2	Substrat Si(100)/Au . . . . .	117
	5.3.3.3	Substrat Si(100)/Au-Pt . . . . .	118
	5.3.3.4	Substrat Si(100)/Pt . . . . .	119
5.4		Etude paramétrique de l'auto-organisation des îlots . . . . .	120
	5.4.1	Influence de la température de surface . . . . .	120
	5.4.2	Effet de la distance inter indents . . . . .	120
	5.4.2.1	Résultats obtenus pour le substrat Si(100)/Pt . . . . .	121
	5.4.2.2	Résultats obtenus pour le substrat Si(100) . . . . .	103
	5.4.3	Influence des autres paramètres de dépôt . . . . .	122
5.5		Fonctionnalisation des îlots par chimie click . . . . .	123
	5.5.1	La chimie click : une approche élégante et populaire . . . . .	124
	5.5.2	Procédure et résultats expérimentaux . . . . .	124
5.6		Perspectives : élaboration d'un réseau microfluidique par nano-scratch et fonctionnalisation sélective . . . . .	126
5.7		Conclusion du chapitre V . . . . .	127
 <b>Conclusion générale</b>			 <b>129</b>
<b>A</b>	<b>Propriétés thermiques du module Peltier et informations pratiques</b>		<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Protocole expérimental de dépôt</b>		<b>135</b>
<b>C</b>	<b>Conception d'un système d'allumage de la torche</b>		<b>139</b>
<b>D</b>	<b>Calcul de la surface rayonnée observée par pyrométrie</b>		<b>143</b>
<b>E</b>	<b>Spectres RBS et ERDA</b>		<b>145</b>
<b>F</b>	<b>Principe de la <i>Modified Simplex Method</i></b>		<b>147</b>
<b>G</b>	<b>Modélisation de l'écoulement laminaire non-isotherme du jet d'argon à proximité du substrat</b>		<b>151</b>
<b>H</b>	<b>Publications, proceedings, communications</b>		<b>157</b>

# Introduction générale

Le dioxyde de silicium ou silice occupe, parmi les oxydes, une place exceptionnelle ; en effet, par ses propriétés cristallographiques, ses modes de genèse, sa réactivité, ou encore son importance pétrographique, il est l'oxyde le plus employé de l'industrie. Cependant, si la structure, la microstructure, les phases et les propriétés induites de la silice cristalline sont aujourd'hui bien comprises et largement définies dans la littérature, les propriétés physico-chimiques liées à la structure étonnante de la silice amorphe, notamment en couche, restent méconnues, nonobstant des 50 dernières années de recherche sur le sujet. Cet état de fait est causé par l'absence d'ordre à longue distance dans le réseau atomique silicié, qui rend difficile sa description au-delà des premiers voisins d'un atome. Ce réseau est constitué d'une charpente tridimensionnelle de tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]$  liés les uns aux autres par leurs sommets selon des liaisons covalentes directionnelles, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, d'où la formule globale  $\text{SiO}_2$ . Au sein de ce réseau, les unités  $[\text{SiO}_4]$  peuvent s'agencer de façon particulière pour former des structures bien ordonnées à courte distance qui conditionnent ensuite les propriétés de l'édifice tout entier (réactivité, propriétés mécaniques, optiques, électriques, *etc.*). La maîtrise de ces propriétés est donc capitale et réside tout d'abord dans la possibilité de les caractériser par des techniques d'analyse à l'échelle atomique et à l'échelle moléculaire. Parmi ces techniques, la spectroscopie infrarouge est particulièrement adaptée, notamment pour les couches d'oxyde les plus minces (de l'ordre du nanomètre), pour lesquelles les techniques de spectroscopie RAMAN, de diffraction des rayons X et de neutrons sont très limitées. En complément de ces outils, les techniques d'imagerie atomique se révèlent de plus en plus performantes comme en témoigne la première observation directe du réseau de la silice amorphe résolue dans l'espace réel (par STM-UHV) par l'équipe de Lichtenstein *et al.* au début de l'année 2012. L'ensemble de ces moyens de caractérisation permet d'obtenir localement ou statistiquement une cartographie fidèle du réseau silicié dans 2 et 3 dimensions de l'espace.

Dans un second temps, ces informations peuvent être corrélées aux procédés d'élaboration des couches. Parmi les procédés les plus répandus et les plus étudiés, figurent les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) assistés par plasma et fonctionnant à la pression atmosphérique (AP-PECVD). Depuis quelques années, ces dispositifs se placent en alternative des procédés basse pression, rendus onéreux par leurs systèmes de pompage à vide et devenus moins compétitifs dans des marchés émergents comme celui du biomédical notamment. Toutefois, dans la filière des couches siliciées, les procédés fonctionnant à la pression atmosphérique présentent un certain nombre de contraintes technologiques particulièrement complexes à surmonter. Les difficultés rencontrées pour la production de films nanométriques de pureté électronique d'une part, ou le développement de films à perméation contrôlée d'autre part, freinent encore l'engouement pour ce type de procédé dans des secteurs comme l'optoélectronique ou l'agro-alimentaire. Par ailleurs, l'inclusion systématique de défauts intrinsèques et extrinsèques constitue depuis longtemps un obstacle majeur à l'obtention de couches de  $\text{SiO}_2$  de qualité satisfaisante pour une exploitation dans l'industrie électronique ou optique. Ainsi, pour exploiter pleinement le potentiel de ces films, il est nécessaire d'identifier les défauts structuraux générés durant ou après la phase de croissance et de mesurer leur incidence sur les propriétés structurales des films qui les intègrent. Ces défauts, souvent produits lors des premiers stades de la croissance des films, sont en effet susceptibles de modifier notablement ses propriétés globales. De fait, une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des films à l'échelle nanométrique, ainsi que de l'influence des paramètres de dépôt qui les contrôlent, est impérative.

En amont de l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des films d'épaisseurs nanométriques, il est souvent nécessaire d'identifier, de hiérarchiser puis de modéliser l'effet de ces paramètres à l'échelle micrométrique. En effet, lors du passage de

l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique, de nouvelles propriétés de la matière apparaissent et modifient sensiblement les modèles développés ; ces propriétés sont liées à l'expression de forces de faibles intensités mises à jeu (de type Van der Waals) et dont l'influence n'est plus négligeable à cette échelle : il s'agit des propriétés dites « émergentes ». Une bonne connaissance des phénomènes opérés à l'échelle micrométrique permet donc d'aborder au mieux les phénomènes nouveaux qui apparaissent à la confluence des échelles micro-nano.

Depuis 20 ans environ, notre laboratoire s'intéresse au dépôt de couches organosiliciées élaborées par PECVD. Les travaux réalisés ont été initiés avec les thèses de H. Del Puppo (1992), de C. Régnier (1995) et de F. Naudin (2000) au moyen de procédés PECVD micro-onde fonctionnant à basse pression. Leurs études ont permis d'aboutir à une maîtrise du procédé et ont montré de nombreuses potentialités d'utilisation de ce matériau pour des applications de couches barrières notamment. Plus récemment, ce travail a été poursuivi par Claire Tendero (2005) puis Syed Salman Asad (2009) avec la mise en place d'un procédé fonctionnant à la pression atmosphérique : la torche à injection axiale (TIA). Après avoir réussi à stabiliser le transfert d'énergie pendant le traitement, S.S. Asad a initié le dépôt de couches de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  d'épaisseurs micrométriques et a étudié l'effet de plusieurs paramètres de réglage de la torche sur la vitesse de dépôt et la composition principalement, notamment par une analyse de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique. Ses études ont également mis en exergue quelques faiblesses du procédé comme la production de poudre en phase homogène liée à un réchauffement progressif de la surface du substrat lors du dépôt. Cependant, celles-ci n'ont pas apporté de solution à cet inconvénient. Nos travaux de thèse s'inscrivent directement dans la continuité de ces études en adoptant toutefois une approche centrée sur l'étude du matériau : l'objectif premier est de capitaliser le savoir-faire acquis par le laboratoire sur le dispositif TIA d'une part, puis de caractériser de manière précise les changements structuraux s'opérant au sein des dépôts organosiliciés lors de modifications des paramètres de réglage d'autre part. Ce second aspect, qui sera traité pour plusieurs échelles d'épaisseur de dépôt, répond aux besoins industriels dans les secteurs de l'électronique et de l'agroalimentaire essentiellement. En vertu des besoins actuels très importants dans le domaine de la biodétection dite à haut-débit, nous proposerons enfin une application originale des dépôts produits par la TIA en initiant la construction d'un nanocapteur à lecture en fluorescence à partir de nanostructures siliciées auto-organisées sur des substrats de Si(100) et Si(100)/Pt patternés par nanoindentation.

Le présent manuscrit est articulé comme suit :

- Le premier chapitre propose, tout d'abord, un bref historique des films minces organosiliciés puis dresse le bilan des principaux résultats de l'étude structurale et microstructurale entreprise sur ce matériau depuis plusieurs décennies d'activités de recherche scientifique. Dans un second temps, ce chapitre décrit plusieurs techniques de dépôt de revêtements de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en se focalisant sur les dispositifs PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique. Il fournit ensuite le détail des différentes méthodologies d'élaboration de couches minces, à savoir les approches *top-down* et *bottom-up*. Dans un dernier temps, ce chapitre bibliographique expose quelques unes des propriétés physico-chimiques des films organosiliciés leur conférant des qualités remarquables pour des applications de couches barrières ou de capteurs dans les trois grandes filières de l'électronique, l'agroalimentaire et la santé.
- Les outils expérimentaux employés pour élaborer, puis caractériser les couches organosiliciées élaborées dans notre travail sont exposés dans le second chapitre. L'accent est porté sur la conception et les évolutions intégrées à notre dispositif de dépôt PECVD permettant, notamment, le contrôle de la température de surface du substrat par un échangeur thermique de type Peltier. Ce dispositif de dépôt, basé sur une torche à injection axiale (TIA) fonctionnant à la pression atmosphérique, sera aussi minutieusement décrit.
- En adoptant une démarche pragmatique, le troisième chapitre choisit de standardiser, puis de capitaliser le travail effectué depuis 7 années consécutives sur la hiérarchisation des effets des paramètres de réglages de la TIA sur les propriétés des films déposés, ceci par la mise en œuvre d'un plan d'expériences de Rechtschaffen. Ainsi, des fonctions de transfert liant les réponses physico-chimiques des films organosiliciés d'épaisseurs micrométriques aux facteurs expérimentaux sont

explicitées. Cette étude préliminaire est primordiale afin de comprendre et de maîtriser, par la suite, l'évolution des propriétés de la matière lors du passage d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique.

- La caractérisation des propriétés structurales et microstructurales des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  d'épaisseurs micrométriques puis nanométriques fait précisément l'objet du quatrième chapitre. L'accent est porté sur la compréhension des effets de la température de surface sur les mécanismes de croissance à l'échelle nanométrique et sur leur influence aux échelles supérieures. Ce travail, essentiellement mené par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) constitue le cœur de notre manuscrit. En complément de ces analyses, nous rapportons brièvement en fin de chapitre les premiers résultats d'étude de la phase plasma corrélés à une simulation numérique de l'écoulement gazeux, ceci afin de comprendre les interactions plasma-surface susceptibles d'expliquer les morphologies et propriétés structurales observées sur nos dépôts.
- Enfin, suite aux résultats de l'étude des dépôts d'épaisseurs nanométriques présentés au chapitre IV, le chapitre V se consacre à l'étude de la croissance et des mécanismes d'auto-organisation d'édifices nanométriques de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés sur des substrats patternés par nanoindentation. En vertu des besoins actuels très importants dans le domaine de la biodétection dite à *haut-débit*, nous utilisons ces résultats pour initier la construction d'un nanocapteur à lecture en fluorescence à partir de nanostructures siliciées auto-organisées sur des substrats de Si(100) et Si(100)/Pt prépatternés. Les étapes de fabrication rapportées comprennent une réflexion autour des mécanismes d'auto-organisation associés à la croissance des nanoplots de silice, du choix du substrat de dépôt au travers d'essais de nano-indentation, de l'analyse de l'effet des paramètres du patterning sur la croissance des îlots ; enfin s'ensuivent les étapes de fonctionnalisation de la surface des plots de silice par une approche originale et populaire : la chimie click.

Ce mémoire se termine par la présentation des conclusions essentielles dégagées lors de ce travail de thèse et des perspectives envisageables pour parachever la réalisation du nano lab-on-chip initiée.



# Chapitre 1

## Généralités sur les films minces organosiliciés déposés par procédés plasma

### 1.1 Introduction

Ce chapitre introductif se propose d'établir un bilan sur l'état des connaissances dans les films minces de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés selon des procédés PECVD. Dans une première partie, nous présenterons un bref historique de ce matériau avant d'explicitier quelques-unes de ses propriétés structurales, physiques et chimiques pour des films cristallins puis amorphes.

Dans un second temps, nous décrirons les différentes techniques employées pour l'élaboration des revêtements de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en nous focalisant sur les dispositifs PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous tâcherons ensuite d'explicitier les aspects thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance et d'organisation des revêtements. Ces mécanismes, auxquels nous ferons appel aux chapitres IV et V, concernent la diffusion d'ad-atomes sur les terrasses, le long des marches atomiques et à proximité des frontières d'îlots, la germination puis la dynamique des germes stables et enfin les phénomènes de transport de masse. Ce volet sera refermé en décrivant brièvement les méthodes permettant de contrôler la cinétique de croissance afin de sélectionner un mode de croissance en particulier. Dans une troisième et dernière partie, quelques applications industrielles des films minces de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  seront présentées. Pour des raisons de concision, le propos sera limité à la description des procédés de dépôt et films minces ayant apporté une contribution majeure dans les trois grandes filières que sont la microélectronique, l'agro-alimentaire et la santé.

### 1.2 Historique

Sur Terre, la *silice* ou dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est l'entité majoritaire des matériaux tectosilicatés et représente, sous sa forme libre, 60,6% de la masse de la croûte continentale terrestre. Ce composé est connu pour sa dureté depuis l'Antiquité et considéré comme élément par les alchimistes puis les chimistes jusqu'en 1823. C'est à cette date que le scientifique Suédois Jöns Jacob Berzelius (Fig. 1.1) isole pour la première fois du silicium par chauffage d'un mélange de potassium et de  $\text{SiF}_4$  [1], démontrant alors que la silice est constituée d'au moins deux éléments distincts. Par la suite, les cristallographes démontrent l'existence de plusieurs structures amorphes et cristallines de ce composé, et en l'espace de 100 ans, 6 variétés polymorphiques sont rapportées et classifiées. Ainsi, le chimiste Von Rath découvre la tridymite en 1868, puis la cristobalite en 1884. Le quartz  $\beta$  est observé par Le Châtelier en 1889 et ses différences avec le quartz  $\alpha$  sont présentées par Otto Mügge en 1907. Fenner (Fig. 1.1) présenta le premier les conditions de stabilité thermodynamique des différentes espèces en 1913 [2]. D'autres polymorphes furent trouvés plus récemment par synthèse au laboratoire,

puis dans la nature : la coésite (1953), la kéatite (1954) et enfin la stishovite (1961).

Si les recherches sur les matériaux siliciés massifs ont été soutenues pendant plusieurs siècles par de très nombreuses branches industrielles, c'est l'émergence de la filière microélectronique et de l'industrie des circuits intégrés au XX<sup>ème</sup> siècle qui a impulsé les recherches sur la silice en couche mince. En effet, la silice est le seul oxyde natif d'un semi-conducteur, stable dans l'eau et aux hautes températures, possédant d'excellentes propriétés d'isolation électrique. Par ailleurs, sa capacité à former une interface quasi-parfaite avec son substrat ainsi que ses aptitudes de barrière ont représenté des critères de choix pour ces industries. Pour faire croître cet oxyde, celles-ci ont développé de manière compétitive et concomitante les procédés CVD et d'oxydation thermique. Avec le temps, les méthodes CVD, puis PECVD sont devenues prédominantes car moins chronophages.

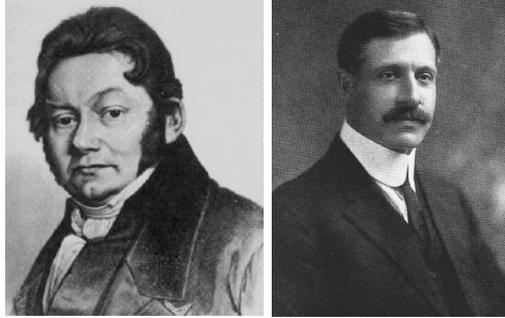


FIG. 1.1 – J. J. Berzelius (à gauche) et C. N. Fenner (à droite) [2].

Parallèlement à la filière microélectronique, les couches minces organosiliciées ont trouvé de nombreuses applications dans les domaines de l'optique, et plus récemment dans la chimie, la biochimie et la médecine autour de capteurs de toutes sortes, tels que les capteurs de gaz mais aussi d'ADN plus connus sous le terme de biopuces, qui feront précisément l'objet du cinquième chapitre de ce mémoire. Bien que détrônées dans les années 1980 par les couches épaisses dans ce domaine particulier, la notion de « Lab-on-Chip » (Laboratoire sur puce), apparue vers 1985, a donné grâce à certaines innovations techniques un regain d'intérêt vis-à-vis des couches minces et ultraminces, qui ont retrouvé dans ces applications l'opportunité d'exploiter entièrement leurs capacités d'intégration. Le développement des technologies sol-gel (impression jet-d'encre, nano-lithographie par *dip-pen* ou par micro/nano-pipette...) permettant le dépôt d'édifices siliciés micrométriques et nanométriques organisés a particulièrement impulsé la recherche dans ces domaines de la santé et du vivant [3]. Ce n'est que récemment que les technologies de dépôt plasma sont devenues compétitives en démontrant des capacités et des reproductibilités équivalentes pour un coût comparable [4]. Par ailleurs, l'engouement simultané pour les technologies de dépôt fonctionnant à la pression atmosphérique plutôt qu'à pression réduite a ouvert encore davantage l'éventail des possibilités dans le secteur du biomédical [5]. La communauté scientifique des films minces organosiliciés dédiés aux applications biomédicales et notamment aux biocapteurs conflue aujourd'hui dans de grands colloques périodiques tels que Biosensors ou encore WBC (*World Biomaterials Congress*). L'explosion du nombre de contributions à WBC dans le secteur des films organosiliciés, depuis 40 à Baden en 1980 jusqu'à plus de 200 à Chengdu en 2012, témoigne d'un intérêt toujours croissant pour les applications de ce matériau dans ce domaine.

## 1.3 Aspects structuraux

### 1.3.1 Cas de la silice cristalline

Il existe des relations étroites entre les diverses structures de la silice cristalline. Toutes, à l'exception d'une seule, la stishovite, présentent les mêmes unités tétraédriques  $[\text{SiO}_4]$  s'associant par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. Cependant les modes d'association varient fortement d'une structure à l'autre, ce qui entraîne des modifications importantes des propriétés physiques et chimiques associées.

#### 1.3.1.1 Unités constitutives

Dans la littérature, *silice* est un nom générique recouvrant toutes les formes stœchiométriques connues de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{X}_z$  amorphe ou cristallin. Le terme de silice cristalline ne fait donc pas référence à une forme cristallographique unique parfaitement identifiée comme pour Si ou

GaAs mais à une famille de cristaux : tous différents, ils partagent cependant certaines caractéristiques physico-chimiques fondamentales. Cette multitude de structures constitue l'ensemble des variétés allotropiques ou *polymorphes* recensés de  $\text{SiO}_2$ . La littérature en rapporte aujourd'hui plus de 100 se répartissant dans les géométries cubique, monoclinique, hexagonale, orthorhombique, rhomboédrique et tétragonale. Dans la quasi-totalité de ses formes<sup>1</sup>, le dioxyde de silicium apparaît comme le modèle le plus simple des silicates : une charpente tridimensionnelle constituée de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés les uns aux autres par leurs sommets selon des liaisons covalentes directionnelles, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres (Fig. 1.2), d'où la formule globale  $\text{SiO}_2$ . L'angle des liaisons O-Si-O est voisin de celui des sommets d'un tétraèdre régulier,  $\sim 109^\circ$ , tandis que la longueur typique de la liaison Si-O est comprise entre 0,152 nm et 0,169 nm. Remarquons que cette longueur est légèrement plus faible que la somme des rayons des atomes qui la constituent : Si (0,11 nm) + O (0,066 nm) = 0,18 nm. Ainsi, pour plus de lisibilité sur le schéma ci-dessous (Fig. 1.2), les rayons atomiques ont été volontairement réduits et l'interpénétration des champs électroniques n'est pas représentée.

Contrairement à l'angle O-Si-O, l'angle Si-O-Si varie fortement autour de sa valeur nominale ( $\sim 145^\circ$ ) sur la plage  $[120^\circ ; 180^\circ]$ , ceci pour de très faibles variations des énergies de liaisons associées. Par ailleurs, rappelons que la rotation atomique autour de cette liaison est presque entièrement libre (modèle de *Zachariasen-Warren* [6]). La conséquence directe de la flexibilité des liaisons pontantes de la silice est sa grande facilité à former des structures amorphes, en dépit du nombre important de polymorphes cristallins offerts. Ainsi, l'essentiel des films siliciés déposés par CVD ou crûs par oxydation thermique dans l'industrie des circuits intégrés (CI) sont amorphes.

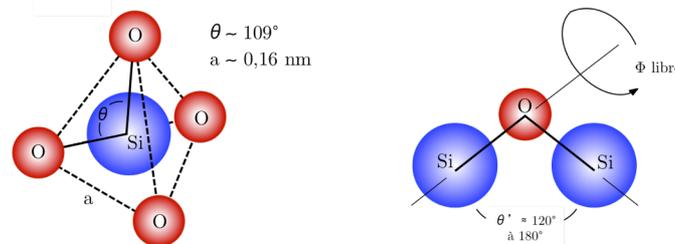


FIG. 1.2 – Liaisons covalentes de  $\text{SiO}_2$  (à gauche), angles entre les liaisons covalentes (à droite).

La connaissance des structures cristallines est une aide très précieuse dans la compréhension de la structure de volume et de surface des silices amorphes. En particulier, bien qu'il n'existe pas d'ordre à longue distance dans un réseau vitreux, un ordre à courte distance peut subsister sur une échelle de quelques longueurs inter-atomiques [7]. Ces réseaux peuvent alors présenter des angles de liaisons ou des distances inter-atomiques très proches de ceux des polymorphes cristallins et montrer par conséquent des propriétés physiques (isolation électrique, dureté, élasticité, etc.) très voisines. Dans la suite de ce chapitre bibliographique, nous choisirons de présenter uniquement les structures cristallographiques de trois variétés allotropiques de la silice, notamment le quartz  $\alpha$ , la coésite et la cristobalite  $\beta$  dont les caractéristiques structurales se retrouvent très fréquemment au sein de films organosiliciés déposés par PECVD.

### 1.3.1.2 Le polymorphe Quartz- $\alpha$

De manière similaire aux autres variétés polymorphiques, la structure du quartz est formée de tétraèdres pratiquement réguliers et associés par leurs sommets dans les trois directions de l'espace. Au sein de ces tétraèdres, l'ion  $\text{Si}^{4+}$  de rayon ionique 0,039 nm, est entouré par quatre atomes d'oxygène de rayon ionique 0,14 nm disposés aux sommets. Comme tous les oxygènes sont de coordination, il n'y a aucune valence libre. Par ailleurs, la structure du quartz  $\alpha$  peut être plus aisément comprise lorsque l'on considère cette phase comme une déformation de sa phase de haute température  $\beta$  [8]. En effet, le quartz  $\beta$  cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système hexagonal 622. Il est énantiomorphe et les cristaux associés sont donc droits ou gauches [9]. Par ailleurs, le quartz  $\beta$  droit possède un groupe spatial  $P6_422$  (Fig. 1.3). En revanche, le quartz  $\alpha$  cristallise dans la tétartoédrie holoaxe du système hexagonal [9]. Le quartz  $\alpha$  droit a pour groupe spatial  $P3_221$  (Fig. 1.3). Les tétraèdres situés aux altitudes 0, 1/3 et 2/3 s'enroulent autour de l'axe ternaire  $3_2$ . Par ailleurs, le groupe spatial du quartz  $\alpha$  gauche est  $P3_121$  et son hélice associée tourne dans le sens inverse autour de l'axe hélicoïdal  $3_1$ . La probabilité d'obtenir un quartz  $\alpha$  gauche ou bien un quartz  $\alpha$  droit vaut donc 1/2. Retenons

<sup>1</sup> Exception faite de la silice fibreuse et de la stishovite constituée par des octaèdres de  $\text{SiO}_6$  agencés selon une structure de type rutile

aussi pour la suite que le quartz  $\alpha$  possède une structure<sup>2</sup> en couches dont la trame est composée à 66% d'anneaux à 6 tétraèdres, au sein desquels l'angle Si-O-Si vaut approximativement  $143^\circ$ .

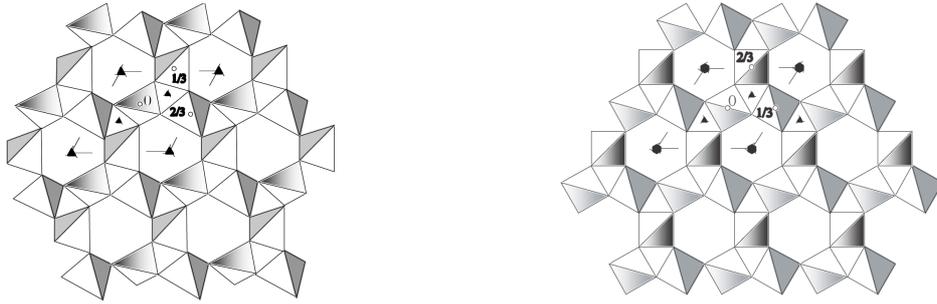


FIG. 1.3 – Vue schématique du quartz  $\alpha$  dextrogyre ( $P3_221$ ) en projection suivant l'axe  $C$  [8] (à gauche) et du polymorphe haute température  $\beta$  ( $P6_422$ ) suivant le même axe (à droite).

### 1.3.1.3 Les polymorphes Coésite et Cristobalite $\beta$

La coésite est la phase haute pression de la silice cristalline. La structure atomique de ce cristal est une répétition périodique d'un cercle à 4 (parfois 3) tétraèdres arrangés en  $Si_4O_8$  ou  $Si_8O_{16}$  (Fig 1.4). L'angle Si-O-Si développé au sein de ces anneaux vaut en moyenne  $129^\circ$  [10]. Par ailleurs, la coésite présente une symétrie monoclinique ( $a=c=7,17 \text{ \AA}$  et  $b=12,38 \text{ \AA}$ ) associée à un groupe d'espace  $C/2c$ . En revanche, le polymorphe basse température cristobalite  $\beta$  cristallise dans le système cubique  $227$  ( $a = 7,126 \text{ \AA}$ ). Sa structure se rapproche fortement de celle du diamant. Par analogie, les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone tandis que les oxygènes sont placés à égale distance des atomes de silicium [11]. Enfin, les anneaux à six membres au sein de la structure cristobalite sont de forme ditrigonale (Fig 1.4) et peuvent présenter des angles inter-tétraédriques très obtus ( $\sim 170^\circ$ ). Le groupe spatial pour cette structure est  $Fd3m$  [8].

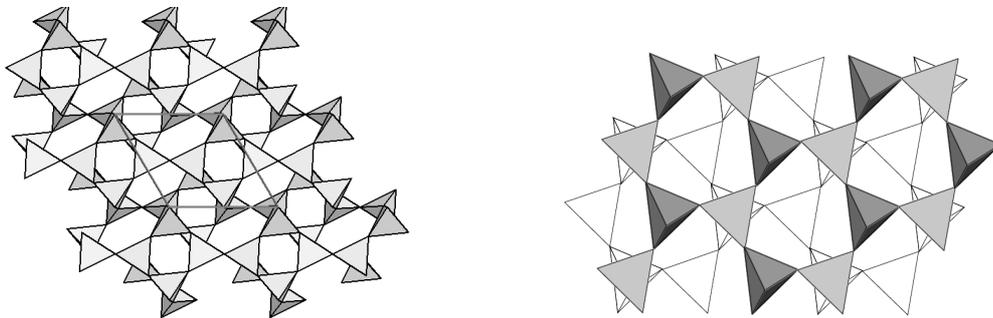


FIG. 1.4 – Projection schématique de la structure cristalline de la coésite  $C/2c$  parallèlement au plan  $(010)$  (à gauche) ; structure de la cristobalite  $\beta$  (à droite).

### 1.3.2 Cas des films amorphes

Si la structure, les phases et les propriétés induites de la silice cristalline sont aujourd'hui bien comprises et largement définies dans la littérature, les propriétés physico-chimiques liées à la structure étonnante de la silice amorphe, notamment en couche, restent méconnues, nonobstant des 50 dernières années de recherche sur le sujet. Dans un premier temps, nous présenterons un descriptif sommaire des différentes échelles d'organisation structurale de la silice amorphe puis nous décrirons dans un second temps les différents modèles de simulations développés actuellement pour reproduire et comprendre ces structures. Dans un troisième temps, nous expliciterons les différents types de défauts structuraux intervenant dans le réseau silicié, puis nous terminerons en décrivant l'état chimique de surface de la silice amorphe et les propriétés qui en découlent.

<sup>2</sup> Par « structure », nous entendons « nature » et « position » des atomes dans la maille (dans le cas de composés cristallins) ou dans le volume à l'échelle MRO (dans le cas d'amorphes). La microstructure, quant à elle, est définie par la structure et par l'écart à la structure, c'est à dire par la structure assortie des défauts structuraux de dimensions 1, 2 et 3.

### 1.3.2.1 Echelles d'ordre

Habituellement, l'ordre structural dans une silice amorphe en couche est divisé selon trois échelles de longueur : ordres de *courte*, *moyenne* et *longue* distances (Fig. 1.5). L'ordre à courte distance, ou *SRO* (*Short Range Order*), désigne l'organisation du réseau atomique silicié au sein d'un espace sphérique de rayon  $r < \sim 3$  Å [12], capable d'englober une unique unité tétraédrique de type  $[\text{SiO}_4]$ . En revanche, l'échelle d'ordre intermédiaire *MRO* (*Medium Range Order*) correspond à un espace tridimensionnel tel que  $\sim 5 < r < 50$  Å et englobe donc une multitude de tétraèdres. Enfin, la dernière échelle d'ordre structural, moins décrite dans la littérature, caractérise l'ordre à longue distance (*LRO* - *Long Range Order*). En 1991, Galeener a proposé de scinder cet ordre en deux catégories [13] : la première catégorie, que nous appellerons  $\text{LRO}_1$  dans la suite de ce mémoire, désigne un ordre *crystallin* à longue distance et concerne les matériaux amorphes dans lesquels un motif du MRO se répète périodiquement. En revanche,  $\text{LRO}_2$  décrira un ordre *non-crystallin* à longue distance ne comportant pas de structures périodiques.

Comparativement aux autres échelles d'ordre, le MRO concentre toutes les réflexions actuelles, comme en témoigne l'abondante littérature sur le sujet [14, 15, 16]. Les recherches portent notamment sur son influence sur le *First Sharp Diffraction Peak* (*FSDP*) dans le facteur de structure  $S(Q)$ , ainsi que son effet sur les modes vibrationnels de basses fréquences ( $10\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ) souvent regroupés sous l'appellation « pic de Boson » en spectroscopie Raman [17]. D'autres propriétés de la matière sont aussi fortement conditionnées par la structure atomique du MRO, citons pour exemple la capacité calorifique  $C_v$ , dont l'évolution avec la température présente un décrochage dans l'intervalle 10-30 K. Ainsi, dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous concentrerons essentiellement sur l'échelle MRO plutôt que sur les autres échelles d'ordre.

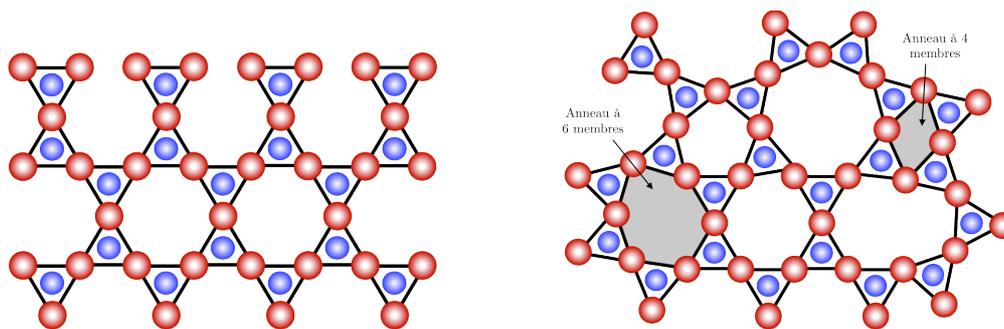


FIG. 1.5 – Représentation schématique d'un réseau plan cristallin de silice (à gauche). Vue schématique de la structure de la silice amorphe à l'échelle MRO (à droite).

### 1.3.2.2 Théorie et modèles structuraux

Comme mentionné précédemment, l'échelle MRO décrit un environnement tétraédrique non aléatoire de la silice amorphe. Par ailleurs, les techniques habituelles de diffraction des neutrons ou de diffraction des rayons X ne permettent pas d'obtenir une vue détaillée du MRO car l'information tridimensionnelle du réseau vitreux est projetée dans un espace unidimensionnel. Ainsi, la fin des années 1980 a été marquée par un fort engouement pour le développement de modèles de dynamique moléculaire (DM) capables de représenter fidèlement le réseau de silice amorphe dans les 3 dimensions de l'espace. En particulier, la possibilité de décrire le comportement de 100 000 atomes à la fois, ainsi que la dynamique des structures associées, ont été des atouts extrêmement porteurs. Les premiers modèles développés par Sarnthein, Pasquarello et Car [18] ont tout d'abord permis de reconstruire les fonctions de densité des états vibrationnels de la silice amorphe puis, dans un second temps, de reproduire les spectres d'absorption infrarouge et Raman obtenus expérimentalement [19]. En parallèle, les données recueillies ont permis de faire la contre-démonstration d'un résultat erroné mais souvent admis jusqu'alors : l'existence du doublet de bandes associé aux vibrations stretching des liaisons Si-O dans les spectres de neutrons de la silice est la résultante de déplacements locaux des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ , et pas d'un effet couplé des modes longitudinaux et transverses optiques (LO-TO) [20]. Par ailleurs, les études en DM ont pu confirmer que les deux bandes  $D_1$  et  $D_2$  classiquement observées par spectroscopie Raman de la silice pouvaient être attribuées respectivement aux vibrations des cycles à quatre et trois tétraèdres, comme suggéré initialement par Galeener en 1982 [21].

De manière complémentaire et concomitante à la DM, la structure de la silice amorphe a fait l'objet de nombreuses modélisations à l'aide de méthodes Monte-Carlo. Ces simulations ont démontré leurs capacités à gérer des distributions très étendues de longueurs de liaisons et d'angles inter-liaisons au sein de réseaux amorphes, en faisant appel à des fonctions dynamiques artificielles ainsi qu'à des permutations de liaisons. En 2003, Vink et Barkema se sont particulièrement illustrés en générant un réseau de grande envergure et pleinement relaxé, ceci à l'aide 300 000 atomes [22], montrant par la suite la possibilité de reproduire avec une parfaite exactitude les fonctions de corrélations totales ainsi que les fonctions d'interférences. Néanmoins, les résultats de recherche les plus retentissants de ces 20 dernières années sont très certainement ceux présentés par Lichtenstein *et al.* en 2012 [23, 24] : ces derniers ont pour la première fois obtenu une image du réseau de la silice amorphe résolue dans l'espace réel, ceci par microscopie à effet tunnel en milieu ultra-vide (*STM-UHV*). Par la suite, cette observation unique a été utilisée comme outil de vérification des résultats de simulation en fonctionnelle de la densité (DFT - *Density Functional Theory*), ainsi que pour l'analyse statistique des populations annulaires présentes dans le film silicié. Comme l'atteste la figure 1.6 a, le premier résultat fondamental des auteurs tient au fait que le film de silice est amorphe dans le plan  $xy$  observé en vue de dessus (qui correspond au plan du substrat) mais extrêmement bien ordonné suivant l'axe  $z$ . Les unités tétraédriques  $[\text{SiO}_4]$  du plan observé sont donc liées aux unités  $[\text{SiO}_4]$  de la strate inférieure selon des angles Si-O-Si proches de  $180^\circ$ . En d'autres termes, la strate des oxygènes pontants constitue un plan miroir de la couche visualisée. Par ailleurs, l'orientation spatiale des anneaux de la couche a révélé un certain couplage du réseau silicié avec le plan de coupe (0001) du substrat métallique. En effet, une observation attentive de la partie droite de l'image b dévoile une zone quasiment cristalline constituée de plusieurs hexagones réguliers juxtaposés. Cependant, la partie gauche fait apparaître des anneaux de tailles variables et confirme le caractère globalement amorphe de la couche. Le « couplage de cristallinité » entre la couche et son substrat est donc faible.

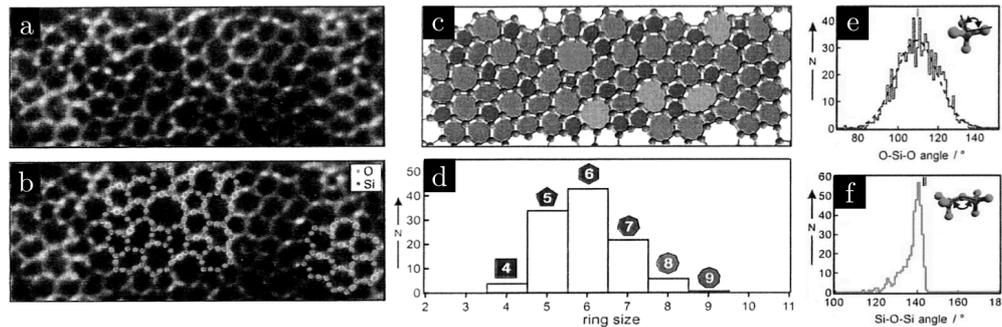


FIG. 1.6 : a – Vue de dessus par *STM-UHV* à l'échelle atomique du réseau polygonal 2D d'un film de silice amorphe d'épaisseur  $1 \mu\text{m}$  déposé par *PECVD* sur un substrat de  $\text{Ru}(0001)$  ; b – Corrélations avec la simulation ; c et d – Analyses statistiques de la population annulaire ; e et f – Statistiques angulaires des liaisons intra- et inter-tétraédriques [24].

En 2012, l'analyse statistique de la distribution angulaire et dimensionnelle des populations annulaires rapportée dans les figures 1.6 c, d, e et f a ouvert de nouvelles voies de compréhension de la structure des films minces de silice amorphe. Tout d'abord, il semble que l'environnement d'un anneau dépende de sa taille ; en effet, statistiquement, les anneaux de plus de 6 membres sont systématiquement entourés d'anneaux de tailles inférieures, ce qui n'avait jamais été constaté jusqu'alors. L'explication avancée par les auteurs serait que la distribution en taille est contrôlée à la fois par les angles intra- et inter-tétraédriques, ceci dans tout le volume du film [24]. Même si cela reste à démontrer, nous pensons en revanche que ce phénomène est exclusif ou fortement spécifique des surfaces et ne doit justement pas être généralisé au volume. En effet, en appui au « couplage de cristallinité » explicité précédemment, nous croyons que l'agencement non-aléatoire des anneaux observés au sein des parties amorphes pourrait davantage s'expliquer par un effet indirect de la structure cristalline du substrat sur celle du film mince, à l'instar des phénomènes d'hétéroépitaxie observés pour les couches cristallines.

### 1.3.2.3 Défauts structuraux

Nous avons présenté dans les paragraphes bibliographiques précédents les caractéristiques structurales volumiques de films de silice amorphes exempts de défauts, c'est à dire idéaux. En réalité, l'ensemble des films siliciés industriels ou de laboratoire présente une microstructure particulière, c'est à dire un écart à la structure des  $\text{SRO}$ ,  $\text{MRO}$ ,  $\text{LRO}_1$  et  $\text{LRO}_2$ , dont l'incidence sur les propriétés globales du matériau n'est pas négligeable. Les défauts

structuraux associés résultent des conditions de croissance de l'oxyde ainsi que des conditions de traitement antérieurs (rugosité, état chimique de surface du substrat par exemple) et postérieurs à la croissance (traitements thermiques, exposition à l'ambiante, implantation ionique, contraintes mécaniques, *etc.*). Parmi ces défauts, trois grandes catégories sont distinguées : les défauts intrinsèques, les défauts extrinsèques et les défauts d'interface substrat-SiO<sub>x</sub> [25].

Les défauts d'origine intrinsèque sont la conséquence d'un arrangement local particulier des atomes de silicium et d'oxygène dans lequel les distances et les angles  $\theta$  entre les atomes varient, mais suffisamment peu pour qu'il n'y ait pas rupture de liaisons inter-atomiques<sup>3</sup>. Ces variations engendrent la formation d'un réseau continu mais orienté de manière aléatoire, appelé « réseau à micro-hétérogénéités » [26]. Par ailleurs, d'autres imperfections intrinsèques, telles que les défauts ponctuels, peuvent apparaître et perturber la périodicité du réseau sur un ou deux sites atomiques. Ces défauts ponctuels, combinés entre eux, peuvent ensuite conduire à la formation de défauts plus complexes. Ponctuels ou complexes, chacun d'eux est causé par des interstitiels (substitution d'un atome par un autre) ou par des lacunes (d'oxygène ou de silicium) associées à des liaisons contractées, cassées ou encore pendantes. Ces défauts, très classiques, conduisent majoritairement à la formation de ponts peroxydes Si-O-O-Si (dans le cas d'interstitiels) et à des liaisons Si-Si (dans le cas de lacunes) [27].

Les défauts d'origine extrinsèque sont causés par la présence d'atomes étrangers au sein du réseau silicié (comme par exemple le carbone). Ceux-ci s'intègrent selon leur valeur de rayon atomique, leur état d'ionisation et en fonction des conditions thermodynamiques de leur introduction. Ainsi, un atome de silicium peut, par exemple, être échangé avec un atome de type accepteur (groupe III) ou de type donneur (groupe V), tandis qu'un atome d'oxygène peut être facilement substitué par un anion de taille et charge équivalentes. Par analogie aux défauts intrinsèques, on parlera de défauts ponctuels ou complexes. Par ailleurs, rappelons que ces impuretés peuvent pénétrer avant, pendant ou après la croissance du film de silice par exposition à l'ambiante, par métallisation, implantation ionique, diffusion atomique... *etc.* [25]. Dans le cas précis de l'incorporation d'atomes de carbone, les forces de répulsion qui existent entre les 4 branches Si-O des unités tétraédriques [SiO<sub>4</sub>] sont modifiées ou perturbées. En effet, du fait de l'électronégativité de l'atome de carbone (3,79) plus faible que celle de l'atome d'oxygène (5,22), les électrons de valence de la liaison Si-C sont spatialement plus proches de l'atome de silicium. Ceci engendre une augmentation des forces de répulsion entre les branches Si-O existantes et la branche Si-C nouvellement formée (figure 1.7) et conduit à une diminution de l'angle Si-O-Si moyen. Lorsque le taux de substitution carbone-oxygène devient important, l'augmentation de ces forces de répulsion sur-contraint alors le réseau silicié et peut provoquer des fractures au sein du film [28].

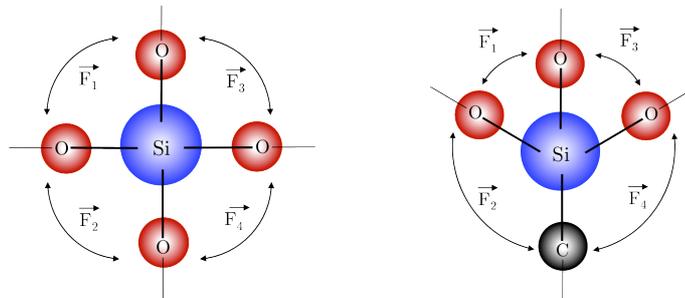


FIG. 1.7 – Effet de l'incorporation d'atomes de carbone sur l'angle Si-O-Si moyen du réseau silicié : la faible électronégativité du carbone devant celles des atomes d'oxygène augmente les forces de répulsion  $F_2$  et  $F_4$  donnant l'inégalité  $F_2=F_4 > F_3=F_1$ . Ce déséquilibre provoque la diminution de l'angle Si-O-Si moyen. La formation de liaisons Si-Si qui se substituent aux liaisons Si-O-Si peut également conduire à des effets similaires.

A l'identique du carbone, la substitution d'atomes d'oxygène par des atomes d'hydrogène (dont l'électronégativité est encore plus faible, *i.e.* 2,2) peut conduire aux mêmes effets de diminution d'angle Si-O-Si et de développement de contraintes internes, mais à des niveaux plus élevés. Cependant, dans le cas de films nanoporeux, Lucovsky *et al.* ont démontré que ces contraintes pouvaient être fortement relaxées ou « stabilisées » par l'apparition de liaisons hydrogènes, dû à la proximité des groupements chimiques à l'intérieur de ces concavités [28]. Par un processus analogue, lors d'une présence simultanée d'atomes d'hydrogène et de carbone au sein du réseau silicié, la réduction de l'angle Si-O-Si peut induire une diminution de la distance entre deux atomes d'oxygène portés par cette liaison Si-O-Si et par une liaison Si-OH,

<sup>3</sup> Les amplitudes des variations angulaires stipulées sont de l'ordre du degré.

augmentant alors la probabilité qu'un atome d'hydrogène établisse une liaison hydrogène avec un oxygène du réseau silicié (figure 1.8). Cette configuration chimique permet alors de « stabiliser » le réseau amorphe, en augmentant le degré d'interconnexion O-H-O moyen.

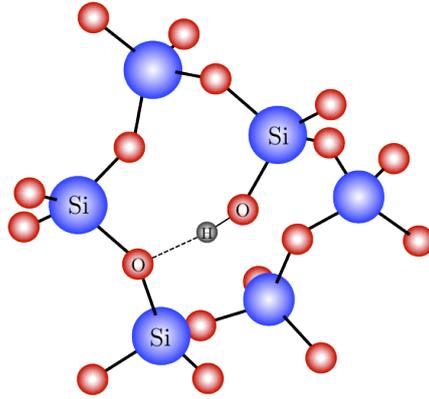


FIG. 1.8 – Formation de la liaison hydrogène dite « stabilisatrice » dans le réseau silicié [29].

Le dernier type de défaut structural rencontré dans les films de silice amorphe concerne les défauts d'interface substrat-SiO<sub>2</sub> liés au raccordement des deux matériaux<sup>4</sup> [30]. Prenons l'exemple de l'interface Si-SiO<sub>2</sub> : au sein du film de silice, la distance moyenne entre deux atomes de silicium est de 3,06 Å contre 2,34 Å dans le silicium cristallin. Autrement dit, l'oxydation d'un atome de silicium correspond à un accroissement relatif en volume d'un facteur ~2,35. L'interface Si-SiO<sub>2</sub> associée présentera donc beaucoup plus de liaisons contraintes, distordues ou pendantes qu'il n'y en a dans le volume de l'oxyde. Une illustration schématique des liaisons chimiques les plus probables à l'interface Si-SiO<sub>2</sub> sont représentées sur la figure 1.9.

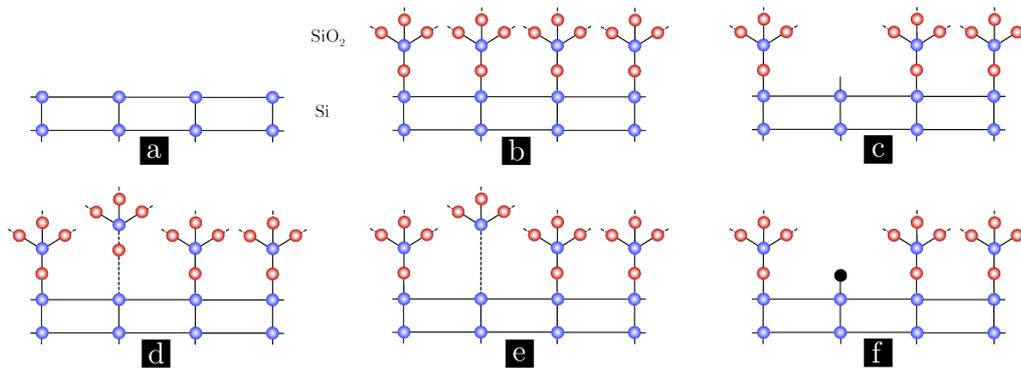


FIG. 1.9 - Liaisons chimiques de l'interface Si-SiO<sub>2</sub> (a) surface Si libre, (b) interface parfaite, (c) liaison Si<sub>3</sub>≡Si- pendante, (d) liaison Si-O faible, (e) liaison Si-Si faible, (f) impureté à l'interface [30].

### 1.3.2.4 Chimie de surface

La surface des films de silice, et notamment leur chimie, conditionne fortement les propriétés physico-chimiques du film définitif et en particulier sa réactivité. En permanence, la surface d'un film solide de SiO<sub>2</sub> exhibe deux types de groupements : les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Ces derniers sont à l'origine d'interactions et de réactions chimiques (de greffage) entre le film de silice et des chaînes polymériques déjà formées, ou bien des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis de ces groupements silanols. Dans des conditions particulières, les ponts siloxanes peuvent être "activés", ce qui leur confère alors une certaine réactivité. Par ailleurs, la surface de silice peut se recouvrir de plusieurs couches d'eau au contact de l'atmosphère : selon les résultats de Tripp et Hair [31], la quantité d'eau adsorbée serait de 2,5 à 4 molécules d'eau/nm<sup>2</sup>. Cependant, cette valeur change en fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel (séchage, frittage ou autre) et surtout de l'état d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées et à partir de 200°C pour la couche en interaction forte. Au-delà de 450°C, les groupements silanols se condensent pour

<sup>4</sup> Le propos à suivre n'est valable que dans le cas d'un substrat métallique ou métalloïde cristallin.

former des liaisons siloxanes en libérant une molécule d'eau : c'est la déshydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1100°C pour que leur disparition soit totale [32].

L'étude de la surface de la silice consiste principalement à déterminer la nature et la répartition des fonctions Si-OH, ainsi que la quantité d'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépend non seulement du nombre d'atomes de silicium par unité de surface, mais également du nombre de groupements -OH susceptibles d'être liés à un atome de silicium particulier. Outre les ponts siloxanes Si-O-Si, trois autres types de groupements de surface peuvent être distingués (Fig. 1.10) puis classés suivant leur réactivité [32, 33]. Le premier type de groupement, le plus réactif, concerne les silanols isolés ou libres, pour lesquels l'atome de silicium impliqué forme trois liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène de cœur. Ceux-ci peuvent coexister avec un second type de groupement moins réactif : les Si-OH vicinaux ou pontants, où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour former des liaisons hydrogène. Enfin, un dernier type de groupement, largement minoritaire et bien moins réactif [34], peut se former à la surface de la silice : il s'agit des silanols géminés, pour lesquels deux fonctions hydroxyles sont liées au même atome de silicium.

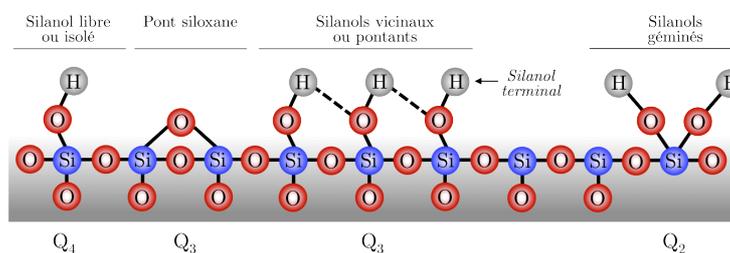


FIG. 1.10 – Représentation de la surface de la silice et des différents types de groupements. En spectroscopie du solide RMN  $^{29}\text{Si}$ , chaque type d'atome de silicium est distingué par son degré de condensation  $Q^n$ , où  $n$  représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium [35].

Afin de caractériser la surface de la silice amorphe, deux techniques spectroscopiques ont été développées : la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire du silicium [35] (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [36, 37]. Cependant, dans le cas des films minces, les analyses FTIR sont plus adaptées car non-destructives. Par ailleurs, les informations obtenues sont très similaires : chacune des techniques permet d'identifier aussi bien les silanols libres que les silanols géminés ou vicinaux, comme nous le montrerons en partie 4 de ce mémoire. La plage spectrale 3650-3750  $\text{cm}^{-1}$  est la plus souvent étudiée par spectroscopie infrarouge car elle rassemble toutes les vibrations d'élongation des vibrateurs silanols [38]. De plus, comme le nombre d'onde associé à chacune de ces vibrations dépend à la fois du site (géminé, isolé) et de l'environnement chimique (présence ou non de liaisons hydrogène), il est possible de distinguer chaque contribution de manière claire<sup>5</sup> [39]. Le tableau 1.1 ci-dessous récapitule l'ensemble des contributions IR caractéristiques des différents types de silanols ainsi que des ponts siloxanes présents en surface [40].

Type de silanol	Silanols libres	Silanols vicinaux	Silanols géminés	Ponts siloxane
IR	$\nu_{\text{Si-O}} = 940 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 3660 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 3745 \text{ cm}^{-1}$ (sans liaison H)	$\gamma_{\text{Si-O}} = 470 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{Si-O}} = 610 \text{ cm}^{-1}$
	$\nu_{\text{O-H}} = 3745 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 3720 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 3740 \text{ cm}^{-1}$ (avec une liaison H)	$\nu_{\text{Si-O}} = 1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$
Proche IR	$\nu_{\text{O-H}} = 7330 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 7246 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{O-H}} = 7290 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{O-H}} = 7330 \text{ cm}^{-1}$	

TAB. 1.1 – Nombre d'ondes des vibrateurs caractéristiques de la surface de la silice amorphe [41, 42].

<sup>5</sup> Le propos n'est valable que dans le cas d'une surface siliciée idéale, *i.e.* exempte de molécules d'eau adsorbées. Dans le cas, d'une surface réelle, les interactions entre les silanols et les molécules d'eau voisines entraînent une superposition des absorptions caractéristiques sur la plage 3000-3760  $\text{cm}^{-1}$  et compliquent l'interprétation. Il faut alors avoir recours à des méthodes de déconvolution spectrales particulières.

## 1.4 Procédés d'élaboration

Les protocoles expérimentaux actuels permettant d'obtenir des films minces organosiliciés sont variés mais plus ou moins maîtrisés. Parmi les plus répandus et les plus étudiés, figurent les procédés CVD assistés par plasma et fonctionnant à la pression atmosphérique (AP-PECVD). Depuis quelques années, ces dispositifs se placent en alternative des procédés basse pression, rendus onéreux par leurs systèmes de pompage à vide et devenus aussi moins compétitifs dans la filière du biomédical notamment. Dans un premier temps, nous expliciterons le principe de la CVD et présenterons les intérêts d'utilisation des méthodes assistées par plasma. Nous dresserons ensuite un descriptif concis des principaux procédés AP-PECVD utilisés dans l'industrie ou encore au stade de la recherche avant de nous intéresser aux différentes méthodologies de croissance des films. Nous terminerons cette section bibliographique en explicitant les aspects thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance des films déposés par les méthodes décrites auparavant.

### 1.4.1 Le dépôt chimique en phase vapeur

#### 1.4.1.1 Principes généraux de la CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer au contact d'une surface solide à recouvrir, ou bien au contact d'un autre gaz au voisinage de cette surface. Plusieurs processus de transport de matière et réactions chimiques de surface interviennent alors : celles-ci conduisent à la formation d'au moins un produit solide (Fig 1.11) sur le substrat chauffé [43].

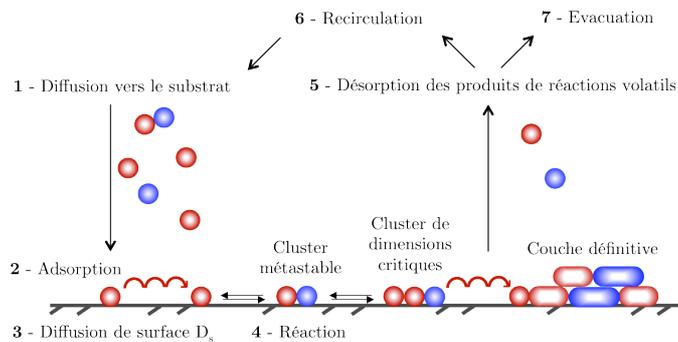


FIG. 1.11 – Représentation schématique des étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Généralement, les auteurs de la littérature [44] s'accordent à considérer que le dépôt chimique en phase gazeuse est la résultante de plusieurs processus fortement couplés, c'est à dire réagissant les uns sur les autres en cascade, ou bien de manière concomitante. Parmi ces processus, figurent notamment :

- la diffusion en phase gazeuse des réactifs vers le substrat ;
- l'adsorption d'une ou de plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat ;
- la diffusion sur la surface du substrat ;
- les réactions chimiques, la germination ;
- la diffusion dans le substrat des atomes déposés à la surface (si la température est suffisamment élevée et si la diffusion à l'état solide est possible) ;
- la désorption de produits volatils formés lors de la réaction ;
- la diffusion de ces produits volatils à travers la couche limite vers la phase gazeuse.

Parmi les processus faisant l'objet de couplages, figure notamment la diffusion des réactifs en phase gazeuse (étape 1 sur le schéma) qui se trouve affectée par la recirculation des produits volatils formés (étape 6), et inversement. L'analyse de ces étapes oblige à considérer la diffusion de gaz dans la couche limite en avant de l'interface solide/gaz. De même, les étapes 2 et 5 d'adsorption et de désorption interagissent mutuellement au travers des lois de sorption sur surfaces solides. Les phénomènes associés sont très variés : adsorption physique et (ou) adsorption chimique, édification d'une couche mono-atomique ou mono-moléculaire et (ou) édification de films multimoléculaires, *etc.* [45]. Enfin, les étapes de diffusion et de réaction chimique (étapes 3 et 4) se limitent entre elles selon les lois classiques de cinétique de croissance et de diffusion [46].

Les couplages énoncés illustrent les difficultés importantes rencontrées pour maîtriser ce procédé. Par ailleurs, la notion même de « couplage » souligne à quel point le recours à des

stratégies expérimentales spécifiques (comme les plans d'expériences par exemple) est nécessaire lorsque l'on souhaite hiérarchiser, capitaliser et surtout comprendre les effets des paramètres d'un procédé de type CVD sur les propriétés induites du film mince. Souvent absentes de la littérature, ces méthodes expérimentales cèdent leur place à des stratégies paramétriques de type OFAT (*One Factor At Time*) ne permettant pas d'estimer et d'interpréter l'influence de la variation d'un seul facteur sur la réponse choisie, car celle-ci subit précisément l'impact d'un autre facteur non pris en compte.

#### 1.4.1.2 Les méthodes PECVD et AP-PECVD

Les procédés CVD assistés par plasma (PECVD) ont pour objectif essentiel l'abaissement de la température de synthèse grâce à l'énergie fournie par les collisions électroniques en phase gazeuse (dissociation des précurseurs avec formation de radicaux) et par les ions incidents au substrat. Bien que la PECVD soit souvent classée dans la catégorie des procédés CVD (catégorie dite « dynamique » [43]), la chimie engendrée par les espèces énergétiques du plasma (notamment les électrons) est très éloignée de celle à l'équilibre thermodynamique. Cependant, la PECVD hérite de nombreuses potentialités de la CVD et en ajoute d'autres, spécifiques : en particulier, elle offre la possibilité d'utilisation de catalyseurs supportés, pré-déposés aléatoirement (films ultraminces, recuits, dépôt plasma de nanoparticules) ou suivant des motifs (substrat-gabarits). Elle autorise ensuite le contrôle strict des deux phénomènes inverses que sont le dépôt et la gravure. Enfin, dans le cas de dépôt de couches minces organosiliciées, elle permet la décomposition des précurseurs silylés par les électrons - processus régi par des collisions inélastiques et donc intrinsèquement hors-équilibre thermodynamique. Cela rend la cinétique de volume beaucoup plus riche, mais accroît également la complexité du procédé. Un dernier aspect concerne la possibilité de contrôle des flux d'espèces chargées sur le substrat ; en effet, la polarisation continue (DC) ou radiofréquence (RF) du substrat permet un contrôle direct du flux d'ions incident. Ces derniers peuvent jouer alors, suivant les espèces, le rôle de précurseur du dépôt ou d'agent graveur pour les structures les moins stables.

Outre les avantages économiques liés à l'absence de système de pompage, les méthodes PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique se distinguent par des spécificités propres, qui varient suivant le type de plasma considéré. Par exemple, dans le cas des plasmas froids, l'augmentation de la pression a pour conséquence la production spontanée à faibles densités de puissance de plasmas filamenteux de petites dimensions [47, 48]. Un autre exemple de ces spécificités concerne les flux de diffusion laminaires souvent négligeables devant les autres flux de transfert de matière. Les plasmas à pression atmosphérique présentent donc des particularités que ne permettent pas de reproduire les plasmas sous vide ou ultra-vide. Actuellement, ces spécificités intéressantes sont mises à contribution par plusieurs laboratoires pour des applications de dépôt localisés [49, 50, 51], de synthèse et d'auto-organisation de nano-édifices [52, 53, 54] ou encore de production de nano-particules avec des distributions en taille particulières [54, 55].

### 1.4.2 Les sources plasma à la pression atmosphérique

Dans cette partie bibliographique, seules les principales sources plasma employées dans les laboratoires de recherche ou dans l'industrie pour la réalisation de couches minces organosiliciées sont présentées, l'objectif n'étant pas le détail précis de leur fonctionnement largement explicité par ailleurs [56]. Nous classerons les différents dispositifs selon des caractéristiques propres au procédé, à savoir leurs modes et fréquences d'excitation. Ainsi, trois familles distinctes d'outils AP-PECVD seront distingués : les décharges continues (DC) et basses fréquences (BF), les plasmas initiés par radio-fréquences (RF) et enfin les décharges micro-ondes. Au sein de chaque partie, nous proposerons le détail d'un procédé représentatif de la famille considérée. Dans un dernier temps, nous fournirons un tableau de synthèse listant l'ensemble des procédés recensés pour le dépôt de films minces organosiliciées avec un détail particulier sur la torche à injection axiale (TIA), qui est le procédé de dépôt employé dans cette thèse.

#### 1.4.2.1 Les décharges continues et basses fréquences

Les fréquences associées aux décharges BF sont inférieures au Mégahertz. Selon leur conception, ces dispositifs peuvent fonctionner en mode continu ou bien en mode pulsé, la particularité du travail en mode pulsé étant le faible échauffement du procédé malgré la quantité très importante d'énergie injectée au sein de la décharge.

La famille des décharges continues est essentiellement représentée par les torches à plasma d'arc [57], qui peuvent elles-mêmes se scinder en deux sous-catégories : les torches à arc soufflé et les torches à arc transféré [57]. Cependant chacune d'elles comporte les parties suivantes : une cathode pour l'émission électronique, un système d'injection du gaz plasmagène et une

tuyère pour canaliser le plasma. Parmi les décharges fonctionnant en mode pulsé (ou sinusoïdal), figurent la décharge couronne [58] -décharge générée par une faible densité de courant pulsé-, la décharge à barrière diélectrique (DBD) [59] (figure 1.12) ou le dérivé de ces deux procédés développé par la société AcXys Technologies [60] permettant un traitement en post-décharge à partir d'une décharge créée entre deux électrodes coaxiales. Concrètement, une décharge à barrière diélectrique est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique dont l'une des deux électrodes est recouverte de diélectrique. Ce plasma faiblement ionisé ( $n_e = 10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) est caractérisé par une température électronique de quelques électron-volts (eV) bien supérieure à celle des espèces neutres (300 K) qui sont majoritaires. Quatre types de décharges sont distinguées : la décharge sombre de Townsend, la décharge luminescente, la décharge corona ou filamentaire et la décharge d'arc.

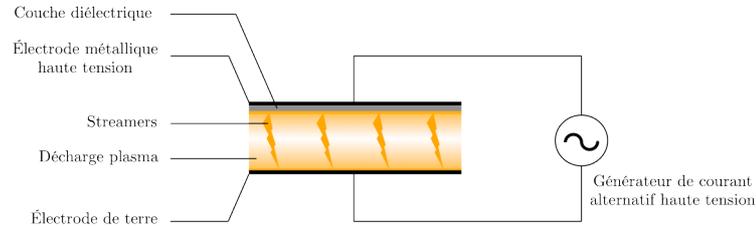


FIG. 1.12 – Schéma de principe d'une DBD. Le dispositif représenté comprend deux électrodes métalliques planes et parallèles : au moins une de ces électrodes est recouverte d'une couche diélectrique qui empêche le régime d'arc et permet une meilleure répartition des filaments (*streamers*) de la décharge. Afin d'assurer la stabilité de la décharge, la distance entre les électrodes est limitée à quelques millimètres (loi de Paschen [61]).

#### 1.4.2.2 Les plasmas radio-fréquences

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

Parmi les systèmes haute puissance, les systèmes IST<sup>6</sup> [62] et ICP (*Inductively Coupled Plasma*) [63] sont les plus répandus en raison de leur faible coût justifié par une conception relativement simple. Dans le cas du système ICP, le plasma est initié puis entretenu par un enroulement hélicoïdal alimenté en radiofréquences (>1 MHz). Un tube céramique peut être disposé au centre de l'enroulement afin de modifier la géométrie du plasma selon les besoins.

Parmi les décharges RF fonctionnant à basse puissance, le jet plasma à pression atmosphérique (APPJ - *Atmospheric Pressure Plasma Jet*) est le plus usité pour sa polyvalence et ses performances [64]. L'APPJ est bâti sur le modèle d'une torche plasma RF de petites dimensions (< 200 mm) fonctionnant à faible puissance (~100-500W) et développé initialement par l'équipe de H.F. Hicks [65]. Ce système comprend deux électrodes concentriques (Fig. 1.11) : une électrode interne est reliée à un générateur RF tandis que l'électrode externe refroidie à l'eau est placée à la masse. Le gaz plasmagène circule entre les électrodes à une vitesse comprise entre 1 et 20 m.s<sup>-1</sup>. Une fois la décharge initiée, un jet plasma de longueur ~10 mm se forme en sortie de 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.

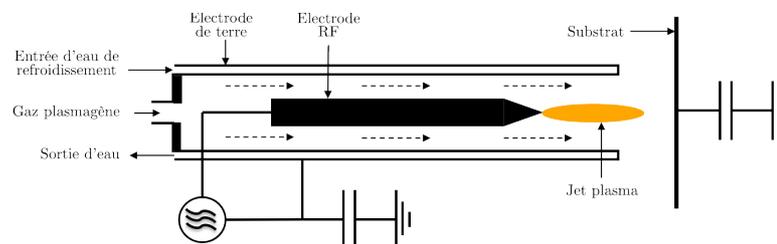


FIG. 1.13 – Schéma de principe du jet plasma à pression atmosphérique APPJ [64].

Parmi les autres décharges RF de basses puissances, figurent également la torche à plasma froid ou *CPT* (*Cold Plasma Torch*) développée par H. Koinuma *et al.* [66], les systèmes à cathodes creuses inventés par Janca *et al.* [67], le système à électrode tournante (Kakiuchi [68]) ou encore les microplasmas qui sont très usités actuellement.

<sup>6</sup> IST désigne le nom de l'institut développant le procédé.

### 1.4.2.3 Les sources plasma micro-ondes

Les sources plasmas fonctionnant dans la gamme des micro-ondes ne contiennent pas d'électrodes. Dans la plupart des configurations, c'est un système de guide d'onde qui apporte l'énergie au gaz plasmagène en écoulement. Dans les premiers instants de la décharge, les micro-ondes arrachent les électrons du gaz plasma, puis le transfert d'énergie se fait entre le champ électromagnétique créé et ces électrons. Après cette phase transitoire, les électrons libres entrent en phase avec le champ électrique et entrent en collision avec les particules lourdes de manière inélastique. Au travers de ces collisions, ils transfèrent une partie de leur énergie aux espèces lourdes, essentiellement par excitation des états vibrationnels des molécules.

La famille des sources plasmas micro-ondes est représentée par deux grands types de montages : les cavités résonnantes [51, 69, 70] et les torches plasmas [71] (qui peuvent être métalliques [72] ou semi-métalliques [73]). Si les cavités résonnantes exploitent le principe de résonance à partir d'une géométrie particulière (engendrant une onde électromagnétique stationnaire stable), les torches fonctionnent suivant le principe d'une transition guide rectangulaire-ligne coaxiale (Fig. 1.14). Dans ce dernier cas, les modes des ondes électromagnétiques en propagation sont sélectionnés par le guide (mode  $TE_{10}$  dans le cas d'un guide rectangulaire et mode TEM dans le coaxe). Cette sélection a pour effet de limiter les pertes d'énergies dues à l'excitation des modes parasites. Par ailleurs, la présence d'un court-circuit et d'un amorçeur aux extrémités du guide d'onde permet « d'accorder » le circuit (c'est à dire d'optimiser la transition entre les modes  $TE_{10}$  et TEM) et de réduire la puissance réfléchie. Les puissances de fonctionnement de telles torches sont en général comprises entre 400 et 1000 W, tandis que la fréquence associée se situe autour de 2,45 GHz. Cependant, en exploitant certains résultats issus de la simulation numérique, plusieurs équipes sont parvenues à créer et stabiliser des plasmas avec des puissances situées en-deçà ou au-delà de ces valeurs [74]. Par ailleurs, des modifications significatives de la géométrie de la torche peuvent conduire à des systèmes dérivés où la puissance nécessaire est plus importante : c'est le cas du dispositif TIAGO (*TIA sur Guide d'Onde*) constitué d'une juxtaposition de plusieurs torches [75].

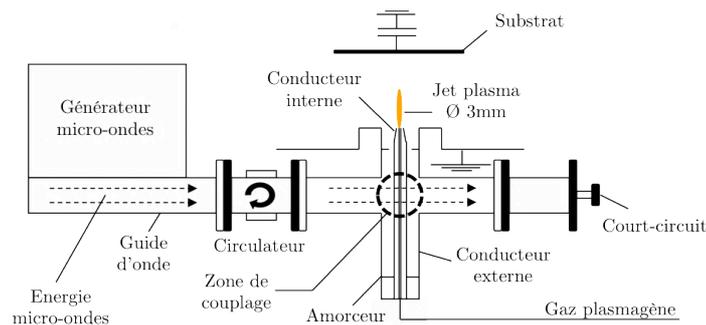


FIG. 1.14 – Schéma de principe d'une torche à injection axiale (TIA), d'après le modèle breveté par Leprince et al. [76].

En 2012, 13 équipes internationales employant la TIA (et TIAGO) pour des applications variées (développements technologiques, modélisation, simulation, traitements de surface...etc.) sont recensées. Malgré le fait que ces applications ne soient pas exclusivement dédiées au dépôt de films minces organosiliciés, nous pensons qu'elles représentent tout de même un intérêt non-négligeable dans notre travail. Ainsi, l'ensemble des références associées sera indiqué dans un tableau de synthèse (Tab. 1.2) présenté dans le paragraphe qui suit.

### 1.4.2.4 Résumé

La famille des procédés plasma fonctionnant à la pression atmosphérique est extrêmement large et en totale expansion. Afin d'être synthétique et illustratif, nous choisissons de présenter sous forme d'un tableau récapitulatif (Tab. 1.3 ci-dessous) une sélection de procédés de dépôt AP-PECVD utilisés pour le dépôt de couches minces organosiliciées à l'échelle micrométrique et nanométrique, ceci à partir du précurseur HMDSO qui est aujourd'hui le plus utilisé dans ce domaine. Par souci de concision, nous ne référencerons que les travaux les plus récents, à savoir ceux des années 2011 et 2012. Ce tableau de synthèse fait suite à celui présentant les équipes internationales employant la TIA dans les années 2010-2012 (Tab. 1.2). Parmi les 13 équipes présentées, notons que seules 2 travaillent sur la mise en œuvre de dépôt d'oxyde. Des comparaisons plus détaillées entre les dispositifs de dépôts rapportés et celui utilisé dans notre travail seront présentées au cours des chapitres suivants.

Source plasma	Gaz plasmagène	Précurseur	Applications	Localité	Références
TIA	Ar/He	-	Modélisation 1D hydrodynamique et électromagnétique	Paris (Orsay), France	[77], [78]
TIA	Ar/He	-	Modélisation électromagnétique	Ouled Aissa, Algérie	[79]
TIAGO	Ar/He	-	Diagnostics plasma par sonde de Langmuir	Toyota, Japon	[80]
TIA	Ar/Ar+H <sub>2</sub> O	EtOH/MeOH	Production de H <sub>2</sub> et modélisation 2D	Lisbonne, Portugal	[81, 82]
TIAGO modifiée	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub> /Ar/SO <sub>2</sub>	Synthèse de nanoparticules de TiO <sub>2</sub>	Daejeon, Corée du Sud	[83], [84]
TIA	O <sub>2</sub>	Gasoil, iso-octane, CH <sub>4</sub>	Production/recyclage de combustibles gazeux	Séoul, Corée du Sud	[85]
TIAGO modifiée	Ar/He	-	Etude hydrodynamique	Nagoya, Japon	[86], [87]
TIA	Ar	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	Synthèse de nanotubes de carbone	Brno, Rép. Tchèque	[88]
TIA	Ar	Fe(CO) <sub>5</sub>	Synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer et modélisation	Brno, Rép. Tchèque	[89], [90]
TIA	Ar/He/H <sub>2</sub>	-	Spectroscopie analytique	Cordoue, Espagne	[91, 92]
TIA	Ar/He	-	Modélisation hydrodynamique	Lisbonne, Portugal	[93]
TIA	Ar	HMDSO	Dépôt de couches minces de SiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> C <sub>z</sub>	Limoges, France	[94], [95], [96]
TIA	Ar	-	Etude électromagnétique et diagnostics plasma	Eindhoven, Pays-Bas	[97, 92]
TIA	Ar/He	-	Etude hydrodynamique expérimentale	Oita, Japon	[98]

TAB. 1.2 – Equipes internationales employant la TIA dans les années 2010-2012.

Source plasma	Excitation	Gaz plasmagène	Précurseur	Application	Références
Cavité résonante	Micro-ondes	Ar-O <sub>2</sub>	HMDSO	Dépôts statiques et dynamiques	[99]
Cavité résonante	Micro-ondes	Ar-O <sub>2</sub>	HMDSO	Auto-organisation de nano-îlots	[100, 101]
Torche semi-métallique	Micro-ondes	He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	HMDSO	Dépôt localisé sur substrat de verre	[102]
Torche à arc soufflé	DC	Ar-N <sub>2</sub>	HMDSO	Prétraitement de substrat de titane	[103]
DBD	DC	Ar ou Ar-O <sub>2</sub>	HMDSO ou BTSE	Analyse chimique interfaciale	[104], [105]
DBD (Townsend)	DC	Ar-N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	HMDSO	Dépôt non-carboné sur polymères	[106], [107]
DBD (Townsend)	DC	N <sub>2</sub>	HMDSO	Influence des paramètres sur la stoechiométrie et les propriétés mécaniques	[108]
DBD	DC	Ar-O <sub>2</sub>	HMDSO-SiH <sub>4</sub>	Dépôt antimicrobien sur substrat d'argent	[109]
DBD (glow)	DC	O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	HMDSO	Dépôt sur substrat d'aluminium	[110], [111]
Torche CCP (capacitively coupled plasma)	RF	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -SiH <sub>4</sub>	Protection bactériologique pour dispositifs OLED	[112]
APPLD (APP Liquid Deposition)	RF	He	TEOS	Influence des paramètres de dépôt sur l'indice de réfraction	[113]
APPJ	RF	Ar	HMDSO	Diagnostics plasma (OES, sonde de flux, imagerie)	[114]

TAB. 1.3 – Sélection de quelques procédés AP-PECVD employés pour le dépôt de couches minces organosiliciées dans le monde en 2011 et 2012.

### 1.4.3 Les méthodologies d'élaboration à l'échelle nanométrique

Si l'on veut aborder les propriétés des objets et films siliciés de dimensions nanométriques, deux approches essentielles s'offrent à nous : l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up*. L'approche *top-down* (*litt.* de haut en bas) aussi appelée approche descendante, caractérise des processus qui, par l'apport de matière brute, ont pour objectif de forger celle-ci et de la transformer itérativement, souvent en lui retirant des parties indésirables. Par exemple, l'essentiel des composants développés dans la filière microélectronique relèvent d'une approche *top-down*. Au sein de cette approche, on considère donc l'évolution des propriétés d'un échantillon partant d'une taille mésoscopique pour aller vers une dimension nanométrique. En revanche, dans l'approche ascendante, ou *bottom-up* (*litt.* de bas en haut), les propriétés des atomes et molécules varient de façon discrète avec le nombre d'atomes et l'on fait grossir l'objet jusqu'à ce que cette discrétisation s'estompe pour laisser place à des variations continues : le paramètre pertinent devient la taille et non plus le nombre exact d'atomes que contient l'objet.

Malgré les efforts considérables déployés actuellement pour élaborer des édifices de plus en plus petits, la recherche actuelle touche aux limites de l'approche *top-down*. Ainsi, de plus en plus, une approche *bottom-up*, où l'on produit des objets de taille nanométrique par assemblage d'atomes, est plébiscitée.

#### 1.4.3.1 L'approche *bottom-up*

Même si cela semble relever de l'évidence, rappelons que le dépôt de couches minces par plasma est par nature une approche *bottom-up* dans la mesure où les couches sont fabriquées atome par atome. Ainsi, l'essentiel des films siliciés micrométriques actuellement produits par PECVD appartiennent à cette catégorie, et leurs propriétés sont aujourd'hui bien connues et bien contrôlées, comme en témoigne leur parfaite et croissante intégration au sein de l'industrie, notamment agro-alimentaire [115] ou *micro*-électronique. La filière de la *nano*-électronique ne connaît en revanche pas un tel succès et la miniaturisation par l'approche *top-down* utilisée jusque-là se heurte à plusieurs limites technologiques liées à la manipulation atomique [116]. L'utilisation des plasmas, qui permet d'aller bien au-delà du simple dépôt de couches minces, représente aujourd'hui l'alternative la plus convaincante pour le maintien de la loi de Moore dans ce secteur. En effet, la possibilité d'élaborer des édifices à l'échelle nanométrique est aujourd'hui démontrée et en constant développement : elle constitue une thématique de recherche en plein essor pour les procédés de dépôt par plasmas froids fonctionnant à la pression atmosphérique [100, 101]. Nous choisissons donc d'orienter notre propos sur cet aspect.

La possibilité d'élaborer par AP-PECVD des objets siliciés individuels de dimensions nanométriques recourt aujourd'hui à deux voies distinctes. La première est basée sur la localisation du revêtement obtenu sur une zone la plus exigüe possible (Fig. 1.15), de manière à orienter la croissance du dépôt dans une dimension privilégiée de l'espace (généralement la direction  $z$ ) [117]. La résolution et la reproductibilité élevées de ces édifices siliciés les rendent très concurrentiels sur le marché des nano-biocapteurs, où les techniques de nano-lithographies possèdent encore le monopole [118]. Néanmoins, la possibilité de réaliser un arrangement rigoureusement organisé de ces nano-édifices n'est pas encore démontrée et fixe l'une des limites du procédé AP-PECVD pour les problématiques de criblage et d'adressage. Cet inconvénient peut être solutionné par l'utilisation d'un substrat-patron (ou gabarit) servant de base à la croissance (Fig. 1.15). En effet, il a été montré qu'un contrôle judicieux de la position des sites de croissance « prépatternés », de la température de surface et de l'énergie des ions peut permettre une auto-organisation et croissance sur ces sites de nucléation précisément [119, 120, 187].

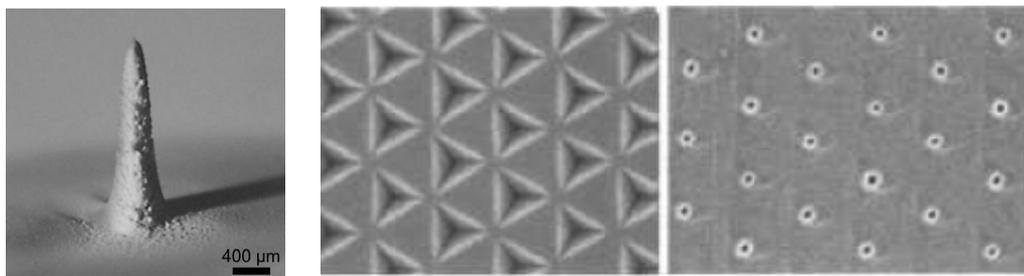


FIG. 1.15 – Dépôt localisé de  $\text{SiO}_x$  amorphe par Holländer et al. [117] (à gauche); localisation de nano-volcans de GaAs par croissance préférentielle sur des surfaces prépatternées en réseaux pyramidaux par EBL (Electron Beam Lithography) d'AlGaAs [119] (avant et après dépôt, à droite).

La croissance d'édifices siliciés nanométriques par d'autres procédés ou techniques expérimentales sont susceptibles de voir le jour dans les années à venir. Certaines existent déjà pour le dépôt d'autres matériaux aux propriétés spécifiques, notamment la projection focalisée ou orientée de nano-particules formées en phase gaz [121], ou bien l'emploi de masques de dépôt [122]. Il est clair que la perfection de leur organisation et de la maîtrise de leur nano-structuration sera une condition essentielle de leur développement et de leur intégration industrielle.

### 1.4.3.2 L'approche top-down

Tout comme sa complémentaire ascendante, l'approche descendante d'élaboration des films et structures siliciés par PECVD (et AP-PECVD) est pleinement développée à l'échelle micrométrique. En particulier, les recherches menées depuis 50 ans au sein de l'industrie microélectronique ont contribué au perfectionnement des procédés de fabrication des parties isolantes siliciées des circuits électroniques (oxyde de grilles, portes, drains, micro-condensateurs). Ainsi, l'approche top-down permet aujourd'hui de fabriquer à plusieurs millions d'exemplaires un motif élémentaire dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur du micromètre (ou du sub-micromètre). Cependant, contrairement à l'échelle micrométrique, de telles performances n'existent pas à l'échelle nanométrique pour les technologies plasma, car celles-ci butent sur des limites de résolution ou de productivité. Aujourd'hui, l'approche descendante à l'échelle nano est le plus souvent basée sur la possibilité offerte par les microscopes à effet tunnel de manipuler des nano-objets un-à-un [123] ou encore sur la nanolithographie interférométrique [124]. Malgré une productivité faible, ces procédés garantissent une reproductibilité infaillible que ne possèdent pas encore les procédés plasmas.

Si l'approche top-down *pure* mise en œuvre par PECVD souffre actuellement d'un déficit technologique et théorique important à l'échelle nano, la littérature fait toutefois apparaître une voie *mixte* mêlant les approches top-down et bottom-up. Cette voie en développement est basée sur le réassemblage ou la réorganisation d'une couche déjà formée, ou en cours de formation. Il ne s'agit donc pas d'une approche unique mais d'une combinaison d'approches parfois suivies de post-traitements. Comme exemple citons tout d'abord la mise en îlots par effet de démouillage : ce phénomène désigne un film mince et continu développé par un procédé donné (PECVD, sol-gel, etc...) qui s'organise en îlots sous l'effet de contraintes interfaciales<sup>7</sup> provoquées par de forts désaccords de réseaux [125, 126]. Ce processus peut être concomitant à la croissance, ou bien être provoqué par des post-traitements en température de la couche [127]. Dans les deux cas, il relève d'une approche ascendante-descendante mixte.

Comme autre exemple dans le cadre d'applications AP-PECVD, citons celui de l'assemblage-réassemblage mixte avec des champs électriques [128, 129]. Son principe repose sur le fait qu'un champ électrique appliqué à une couche déposée ou en croissance peut modifier de manière contrôlée les chemins de diffusion atomiques afin de lui conférer une morphologie particulière (orientation, cristallinité...). Dans ce cas encore, la méthode de construction des édifices n'est pas purement descendante (Fig. 1.16).

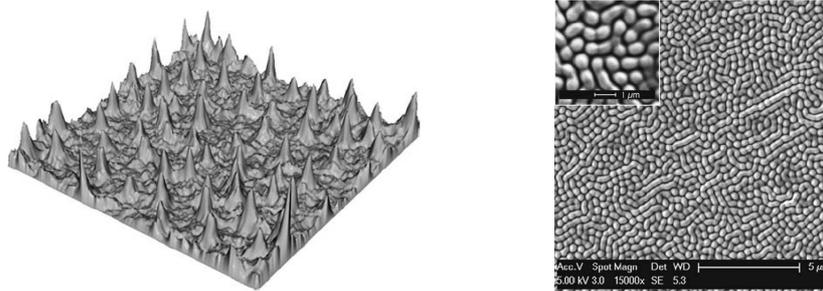


FIG 1.16 – Exemple de surface nanostructurée (simulée) selon les nœuds du champ électrique produit par le plasma [129] (à gauche). Edifices nanométriques de  $\text{SiO}_x$  développés selon une approche mixte sous l'effet de contraintes interfaciales [51] (à droite).

### 1.4.3.3 L'émergence

Notion complémentaire aux approches ascendante et descendante mais pourtant moins décrite dans la littérature, le concept d'émergence désigne l'apparition de nouvelles propriétés à partir d'un seuil critique de complexité. Dans le cas de la croissance de films par PECVD, des propriétés émergentes de la matière peuvent par exemple apparaître à la confluence des échelles d'épaisseurs micrométrique et nanométrique, ou encore à la transition entre l'échelle nano-

<sup>7</sup> Et de contraintes de déformation élastiques stockées dans les grains dans le cas d'une croissance cristalline

métrique et l'échelle atomique. Par ailleurs, précisons que l'émergence dépend de l'approche choisie : celle-ci peut avoir lieu par approche descendante mais pas ascendante, et inversement. Un exemple connu et exploité d'émergence concerne les boîtes quantiques : en-dessous de  $\sim 10$  nm, un nano-cristal de matériau semi-conducteur peut se comporter subitement comme un puits de potentiel qui confine les électrons et les trous (excitons) dans les trois dimensions de l'espace. Ce confinement confère alors à l'édifice un comportement proche de celui d'un atome unique (« atome artificiel ») [130, 131]. Citons comme autre exemple celui de l'auto-organisation de la matière à l'échelle nanométrique qui est le résultat de plusieurs propriétés émergentes [132, 133], comme la prédominance des forces de Van der Waals par exemple.

Ainsi, les propriétés d'émergence deviennent observables lorsqu'elles vont dans le sens d'une organisation nouvelle. Par voie de conséquence, la prédiction et le contrôle de ces propriétés sont des tâches difficiles, car celles-ci sont souvent indépendantes du système de départ et apparaissent de manière discrète au sein de ce système. En ce sens, les études paramétriques se révèlent souvent inefficaces pour la découverte, la compréhension puis la maîtrise de ces nouvelles propriétés. En revanche, beaucoup de méthodes d'expérimentation alternatives, dont les plans d'expériences ne sont qu'un exemple, se montrent très performantes par leurs capacités à découpler les phénomènes mis en jeu, à les hiérarchiser puis à les contrôler [134].

#### 1.4.4 Les premiers instants de la croissance

La croissance de films minces à partir d'atomes en provenance de la phase gaz est un processus intrinsèquement hors-équilibre gouverné par une compétition entre les lois cinétiques et thermodynamiques. Ainsi, un contrôle précis de la croissance et donc des propriétés des films déposés n'est possible qu'à la suite d'une compréhension claire des phénomènes compétitifs impliqués, de leurs interactions mutuelles et de leurs évolutions temporelles. Dans un premier temps, nous développerons l'aspect thermodynamique de la croissance en détaillant l'effet des facteurs thermodynamiques sur la nature et la proportion des phases solides susceptibles d'être déposées. Nous nous focaliserons dans un second temps sur les aspects cinétiques et sur les mécanismes atomiques associés à la croissance. Ces mécanismes comprennent la diffusion d'ad-atomes sur les terrasses, le long des marches atomiques et à proximité des arêtes d'îlots, la germination puis la dynamique des germes stables, et enfin les phénomènes de transport de masse. Nous refermerons ce volet en décrivant brièvement les méthodes permettant de contrôler cette cinétique de croissance afin de sélectionner un mode de croissance désiré. Enfin, nous terminerons cette section bibliographique en nous intéressant au phénomène d'auto-organisation – phénomène qui constituera précisément le cœur du chapitre V de ce manuscrit.

##### 1.4.4.1 Aspects thermodynamiques

La croissance à partir de la phase gazeuse est le résultat d'un équilibre entre les flux d'adsorption et de désorption. Dans les premiers instants de la croissance, le germe amorphe peut être considéré comme un polyèdre comprenant un nombre  $i$  de facettes atomiques  $S$  constituant les interfaces solide/gaz où peuvent avoir lieu une croissance nécessitant une énergie de formation  $\gamma_i$ . Lors de la formation d'un germe comprenant  $i$  facettes, à partir de  $n$  atomes, la variation d'énergie libre engendrée vaut [135]:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum \gamma_i S_i \quad \text{EQ. 1.1}$$

où  $\Delta G$  est l'énergie libre,  $\Delta\mu$  la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et la phase condensée,  $\gamma_i$  l'énergie de surface des facettes  $i$  et  $S_i$  la surface d'une facette. Par convention, un signe négatif correspond à une absorption d'énergie et un signe positif à une perte d'énergie pour le système.

Trois modes de croissance sont observés expérimentalement (Fig. 1.17). Le mode de croissance bidimensionnel (2D) ou de Frank Van der Merwe correspond à une croissance itérative couche atomique après couche atomique [136]. Un second mode de croissance est expérimentalement observé : il s'agit du mode tridimensionnel (3D) ou de Volmer-Weber qui correspond à la croissance d'îlots dans les premiers instants [137]. Enfin, le troisième mode est un mode de croissance mixte appelé Stranski-Krastanov s'initiant par une croissance 2D devenant 3D au-delà d'une certaine épaisseur critique [138, 135].

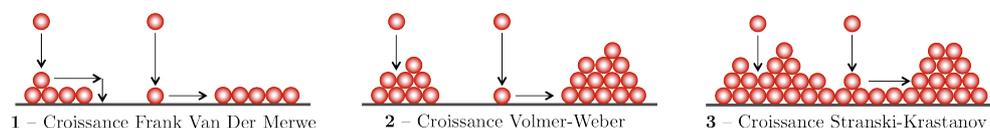


FIG 1.17 – Les différents modes de croissance des films minces d'après [138].

Ces modes peuvent être prédits thermodynamiquement à partir de la relation de Dupré décrivant l'adhésion entre deux entités A et B [140] :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta \quad \text{EQ. 1.2}$$

où  $\gamma_A$  est l'énergie de surface de A,  $\gamma_B$  l'énergie de surface de B,  $\gamma_{AB}$  l'énergie d'interface A-B, et  $\beta$  l'énergie d'adhésion associée au travail nécessaire pour séparer A de B.

Dans le cas de la croissance tridimensionnelle à l'équilibre, la variation d'énergie libre entre l'état final (dépôt de l'entité A sur l'entité B) et l'état initial (entité B en contact avec la vapeur de A) sera donnée par la relation :

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum \gamma_i S_i + (\gamma_{AB} - \gamma_B) \cdot S_{AB} \quad \text{EQ. 1.3}$$

Dans le cas d'une croissance *crystalline* et suivant le signe et les valeurs prises par  $\Delta\mu$  et  $\beta$ , il est possible de prédire les différentes formes volumiques (c'est à dire les différents types de polyèdres) prises par l'îlot en recherchant le minimum d'énergie pour  $d\Delta G = 0$ . En revanche, dans le cas d'une croissance *amorphe*, les formes volumiques prises par l'édifice ne peuvent pas être calculées aussi simplement et il faut alors faire appel à d'autres méthodes, comme la simulation numérique par exemple [141, 142].

Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle à l'équilibre, la variation d'énergie libre correspondant à la formation du germe bidimensionnel formé de  $n$  atomes s'écrit :

$$\Delta G = -n(\Delta\mu - \phi a^2) + a\sqrt{n} \sum_{i=1}^p C_i \rho_i \quad \text{EQ. 1.4}$$

où  $a$  désigne une dimension atomique,  $\phi$  le coefficient de mouillage,  $C_i$  un coefficient lié à la géométrie de l'édifice et  $\rho_i$  l'énergie de lisière. Pour avoir une croissance bidimensionnelle, il est donc nécessaire que le coefficient de mouillage soit négatif afin que la création d'une interface AB soit favorable et que  $\Delta\mu$  soit supérieur à  $-\phi a^2$ . En effet, si  $\Delta\mu > -\phi a^2$ ,  $\Delta G$  passe par un maximum pour  $n=n^*$  puis décroît et devient négative. En minimisant  $\Delta G$ , on obtient l'expression de  $n^*$  :

$$\sqrt{n^*} = \frac{\sum_{i=1}^p C_i \rho_i}{2(\Delta\mu - |\phi| a^2)} \quad \text{EQ. 1.5}$$

Selon cette expression, un germe 2D contenant un nombre d'atomes supérieur à  $n^*$  gagne de l'énergie en condensant des atomes supplémentaires à sa lisière tandis qu'un germe contenant un nombre d'atomes inférieur à  $n^*$  disparaît.

Contrairement aux modes de croissance 2D et 3D purs, la croissance en mode Stranski-Krastanov associée à une croissance bidimensionnelle et tridimensionnelle mixte, ne peut pas être décrite par les modèles précédents car ce type de croissance nécessite que le paramètre mouillabilité soit dépendant du nombre de couches déposées et que la relaxation élastique des couches soit prise en compte. Ceci donne lieu à des modèles plus complexes traités dans la littérature [139, 142].

#### 1.4.4.2 Aspects cinétiques

En dépit du recours à des classifications et des arguments thermodynamiques, la croissance des films est un processus cinétique hors-équilibre pour lequel une ou plusieurs étapes sont limitantes.

##### *Diffusion des ad-atomes sur les terrasses et germination*

La diffusion d'un ad-atome sur une surface plane ou une terrasse est de loin le processus cinétique le plus important de la croissance d'un film. En effet, un film mince ne peut croître de manière homogène sans une mobilité de surface suffisante. Dans le cas extrême d'une mobilité nulle (valable aux très faibles températures de surface par exemple), l'ad-atome déposé restera localisé à l'endroit où il a impacté la surface, et la morphologie de la couche finale sera caractérisée par une rugosité très importante. Cependant, une mobilité plus élevée ne conduira pas nécessairement à des films plus lisses [143, 144]. Le coefficient de diffusion de surface  $D$  est relié à la probabilité  $k_s$  de saut site à site par la formule  $D = k_s a^2$  où  $a$  représente la distance entre les sites de saut, et  $k_s \propto \exp(-V_s/k_B T)$  où  $V_s$  est la barrière de potentiel de site à site,  $T$  est la température du substrat, et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Dans la phase initiale de croissance sur une surface plane, si la vitesse de dépôt  $F$  est fixée, la valeur de  $D$  détermine la distance moyenne qu'un ad-atome parcourt avant de rejoindre un îlot existant, ou avant de rencontrer un autre ad-atome à partir duquel il y a possibilité de germination. Au fur et à mesure de la création de nouveaux centres de germination, cette distance diminue, jusqu'à

prendre une valeur constante dans certains cas particuliers. Par ailleurs, pendant ce régime transitoire de croissance, les atomes nouvellement déposés ont tendance à se joindre à des îlots de matière déjà formés et empêchent le développement de nouveaux îlots. En effet, la densité d'îlots  $N$  augmente avec  $F$  et diminue avec  $D$  selon la relation  $N \propto F^p/D^q$  où  $p$  et  $q$  sont des facteurs associés aux mécanismes de germination et de croissance [145, 146, 147, 148]. Si estimer  $D$  a longtemps représenté un défi majeur pour la compréhension de la physique des premiers stades de la croissance, le développement des technologies AFM et STM a permis d'effectuer des progrès considérables dans ce domaine. On compte aujourd'hui 3 approches principales pour la mesure de  $D$  :

- une première approche utilise la mesure du carré moyen de la distance de diffusion  $\langle r^2 \rangle$  en fonction du temps de dépôt  $t$  à partir de la relation  $\langle r^2 \rangle \sim Dt$  [149, 150]. Cette distance, qui, historiquement, était déterminée par MEB (et donc souvent limitée aux surfaces métalliques), est relancée par les méthodes STM plus polyvalentes et qui permettent en outre d'obtenir des informations statistiques bien plus fiables.
- la seconde approche est basée sur la théorie de la germination [145] : en comptant le nombre d'îlots formés à  $F$  constant et à plusieurs températures,  $D$  peut être estimé à partir de la relation :  $N \propto D^{-q} \propto \exp(V_s/qk_B T)$ .
- la dernière approche, développée par Pohl *et al.* [151], est beaucoup plus délicate à mettre en œuvre : elle consiste à suivre *in situ* le déplacement d'atomes ou de dimères en train de migrer à l'aide d'une pointe STM spécifique [152].

D'autres moyens expérimentaux moins courants ont également contribué à une compréhension accrue des phénomènes de croissance [153]. Une description concise de certains d'entre eux sera proposée dans la suite de ce mémoire.

### ***Germination, mise en îlots***

Au moment de la rencontre entre un ad-atome migrant et un îlot préexistant, l'énergie de cohésion atomique intervient de manière à protéger l'îlot de la dissociation. Ce constat se traduit physiquement par une énergie libre d'îlot de signe négatif. Par ailleurs, comme les atomes situés sur les arêtes de l'îlot exhibent un grand nombre de liaisons insaturées (ou pendantes) du fait du nombre moins important de proches voisins, ceux-ci possèdent une énergie libre positive, appelée énergie libre frontière, qui tend à déstabiliser l'îlot. Par conséquent, une surface recouverte d'un nombre croissant d'îlots de petites tailles verra son énergie libre frontière augmenter fortement, jusqu'à ne plus pouvoir empêcher la dissociation des îlots. Par corollaire, un îlot devra être constitué d'un nombre relativement élevé d'atomes lui conférant une énergie libre négative suffisante pour pouvoir croître. Dans la théorie de la germination, la taille critique  $i$  d'un îlot est définie par la dimension à partir de laquelle l'îlot est rendu stable par l'ajout d'un seul atome supplémentaire. Pour un système donné,  $i$  dépend de la température de surface et de la sursaturation du système, c'est à dire de l'écart à l'équilibre thermodynamique. Les travaux menés par Bott *et al.* [154] ont permis de montrer qu'à des températures suffisamment faibles, la sursaturation en ad-atomes est parfois si élevée qu'elle peut réduire la taille critique du noyau  $i$  à un seul atome ou à seul 1 dimère et favoriser alors la croissance 3D de manière très significative. En fonction des matériaux déposés et du type de substrat, cet effet peut être exacerbé ou inhibé. Par exemple, dans le cas de la silice déposée par PECVD sur substrat Si(100), Dudeck *et al.* [142] ont démontré l'aptitude amplifiée du matériau à croître perpendiculairement au plan du substrat avant de coalescer, ceci dans plusieurs gammes de températures de surface.

### ***Dynamique des germes***

Contrairement à la germination dite « statique », la compréhension des phénomènes de dynamique des germes est moins accessible par des considérations expérimentales. Ainsi, les simulations par dynamique moléculaire constituent depuis 20 ans le moteur principal de cette discipline [155].

Lorsqu'un ad-atome diffuse sur une surface, celui-ci est susceptible de se stopper lorsqu'il rencontre un site de germination stable ou métastable. Cependant, la distance parcourue par cet ad-atome dépend bien plus que de la présence de sites d'adsorption favorables à proximité de son chemin de diffusion. En effet, il a été montré par Zhang *et al.* [156] que si la barrière d'énergie potentielle pour rejoindre un site stable est plus élevée que celle pour rejoindre un autre site métastable, alors l'ad-atome sera capable de parcourir une longue distance pour le rejoindre. Par ailleurs, tant que l'ad-atome aura l'énergie nécessaire pour s'échapper d'un site métastable par « sauts de diffusion », il pourra de nouveau parcourir une distance importante avant de rejoindre finalement un site stable. Lorsque le germe considéré est un dimère, la dynamique diffusionnelle associée est encore plus riche : en effet, Wu *et al.* ont démontré que ce dimère possède la capacité d'effectuer des mouvements rotationnels le long des rangs cristallins

du substrat (Fig. 1.18) afin de minimiser la barrière d'énergie potentielle le séparant d'un site de germination [157]. Sa dynamique est alors accélérée.

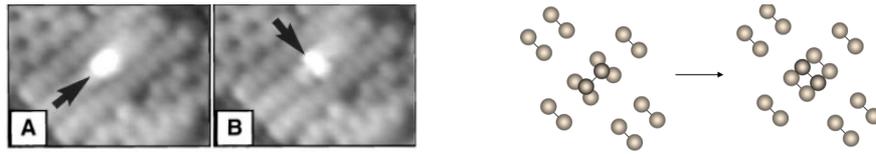


FIG. 1.18 – A gauche : Image STM témoignant de la dynamique rotationnelle d'ad-dimères Si-Si sur substrat de Si(001). Les images A et B sont prises à 40 s d'intervalle à température ambiante. L'angle de rotation vaut  $90^\circ$ . A droite : reconstruction schématique du phénomène.

En complément des mouvements rotationnels, les dimères ont montré la capacité à diffuser au sommet des rangées atomiques du substrat et à « sauter » à l'intérieur des tranchées interatomiques pour plus de stabilité. Bien que le mécanisme de saut entre le sommet et la tranchée ne soit pas encore totalement compris, la caractérisation de l'influence du substrat sur le mouvement d'un dimère diffusant a levé le voile sur la variété étendue de phénomènes jouant sur le processus de germination.

### Diffusion aux arêtes des îlots et croissance fractale

Quand le taux de recouvrement augmente, la croissance s'opère à partir des dimères stables et les formes des îlots développés sont très diverses. Parmi ces formes volumiques, deux groupes principaux sont distingués : les formes compactes et les formes fractales. Les morphologies compactes correspondent à des sections d'îlots circulaires, triangulaires, carrées, ou hexagonales et se rencontrent fréquemment dans le cas de croissances cristallines. En revanche, les formes fractales désignent des îlots fortement anisotropes aux arêtes non-régulières [158, 159] et témoignent généralement d'une croissance amorphe. Ces différences observées sont principalement liées à la température de surface : celle-ci contrôle la compacité des édifices en régulant la vitesse de diffusion le long des arêtes d'îlots. Comme le sujet d'étude est vaste, nous choisissons dans la suite de cette section bibliographique de n'explicitier que le cas particulier des croissances fractales d'amorphes.

D'après les études menées par Brune *et al.* [160], il semble que la croissance fractale soit largement influencée par les caractéristiques cristallographiques du réseau du substrat. En particulier, les travaux de Zhang *et al.* [161] ont montré qu'un réseau hexagonal compact ou cubique-à-faces-centrées est plus enclin à engendrer des structures fractales de type dendritique, tandis qu'un réseau cubique simple favoriserait une croissance majoritairement compacte. Ces résultats se distinguent fortement de ceux stipulés au sein du modèle théorique DLA (*Diffusion Limited Aggregation*) développé par Meakin *et al.* [162]. Selon ce modèle, lorsqu'un ad-atome se lie à un îlot à l'endroit exact où il l'a impacté, une structure fractale se forme nécessairement, indépendamment des paramètres cristallographiques du substrat. Par ailleurs, toujours dans le modèle DLA, les épaisseurs des branches fractales développées (Fig. 1.19) sont proches du diamètre des atomes qui la constituent. En 1996, Hohage *et al.* ont démenti ces conclusions à partir de caractérisations AFM dévoilant des épaisseurs clairement plus élevées [158, 163]. L'écart entre le modèle et la réalité est dû au caractère aléatoire et continu du dépôt, ainsi qu'à la structure atomique du substrat qui n'a pas été prise en compte. Lorsqu'un atome rejoint un îlot, celui-là se relaxe localement et tente de trouver une configuration énergétique la plus stable possible. Cette relaxation dépend en particulier des différents types de liaisons chimiques s'établissant entre l'ad-atome et le substrat, entre l'ad-atome et les atomes d'arêtes d'îlot, et entre les atomes d'arêtes et les atomes de cœur d'îlots [161].

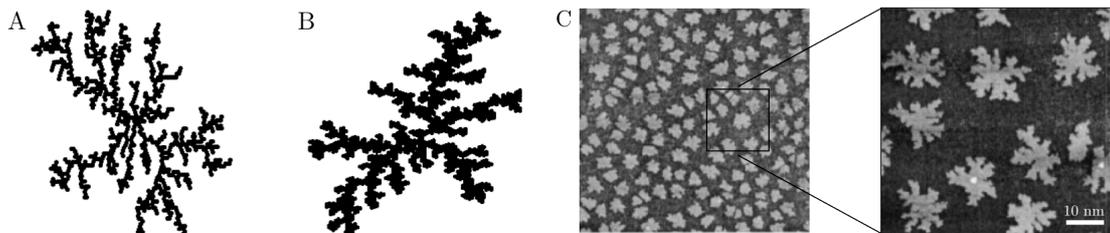


FIG. 1.19 – Vue de dessus de deux modèles d'îlots fractaux (images A et B). Dans le modèle A, les ad-atomes déposés restent collés à l'îlot à l'endroit où ils l'impactent tandis que dans le modèle B, chaque atome déposé a la possibilité de rejoindre deux proches voisins pour se stabiliser. L'épaisseur des branches dans le modèle A est de l'ordre d'un atome et de quatre atomes dans le modèle B. C – Exemple d'îlot fractal de  $\text{SiO}_x$  de type B d'après Pratontep *et al.* (2004) [164].

L'effet « de coin d'îlot » est le deuxième aspect majeur de la croissance fractale. Même si la température de surface du substrat est suffisamment élevée pour permettre la diffusion sur les arêtes d'îlots, le franchissement d'un coin d'îlot (où deux arêtes se rejoignent) peut s'avérer énergétiquement désavantageux (*i.e.* énergivore) car l'ad-atome concerné doit réduire son nombre de coordination à ce point précis. Sans ce franchissement, l'ad-atome en question se stoppe au niveau du coin et initie la croissance d'une branche fractale. En revanche, si tous les ad-atomes parviennent à franchir les coins d'îlots, la structure formée est de nature compacte. Dans ce contexte, l'influence du substrat est capitale : lorsque le réseau cristallographique est de type triangulaire et carré, cette compacité sera associée à une relaxation d'au moins deux et trois atomes voisins respectivement (Fig. 1.20).

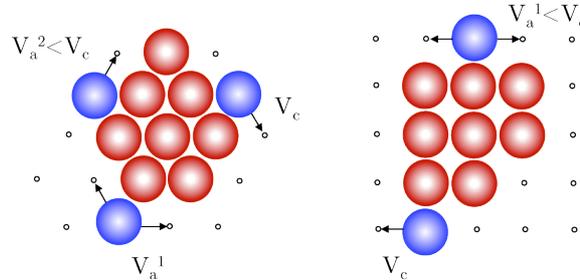


FIG. 1.20 – Représentation schématique de deux îlots de matière en formation sur des substrats à réseau de surface triangulaire (à gauche) et carré (à droite). Les disques de couleur rouge représentent les atomes constitutifs des îlots tandis que les petits cercles noirs représentent les sites d'adsorption disponibles du substrat. Pour les deux réseaux, la relaxation d'un ad-atome d'arête (en bleu) de coordination planaire 1 n'est possible que si celui-ci fournit une énergie correspondant au potentiel barrière de diffusion  $V_a^1$ . L'énergie  $V_a^2$  à fournir pour extraire puis faire diffuser un atome de coordination planaire 2 est légèrement supérieure à  $V_a^1$  mais reste toujours inférieure à  $V_c$  qui est le potentiel barrière de diffusion de coin d'îlot. Pour chaque type de réseau il est donc plus facile de diffuser le long d'une arête que d'atteindre un site de coin car le nombre de coordination est toujours plus élevé sur une arête que sur un coin.

### Mobilité des îlots et mûrissement

Le déplacement du centre de masse d'un îlot a souvent été marginalisé car difficile à observer et surtout à interpréter. En effet, ce phénomène est souvent concomitant du mûrissement, qui correspond à une redistribution de la masse à l'intérieur de l'îlot ou entre îlots adjacents. Une description concise de ces deux phénomènes est à présent proposée.

La diffusion d'îlots peut faire intervenir plusieurs mécanismes. En général les petits îlots diffusent plus vite que les gros. En effet, pour des tailles supérieures à une dizaine d'atomes, des comportements nouveaux et notamment oscillatoires, sont susceptibles d'apparaître et de freiner légèrement la mobilité de l'ensemble de l'îlot. Ces comportements correspondent à une combinaison bien orchestrée de mouvements séquentiels d'atomes individuels et de dimères [165]. Une représentation schématique de ces mouvements est donnée à la figure 1.21 ci-dessous.

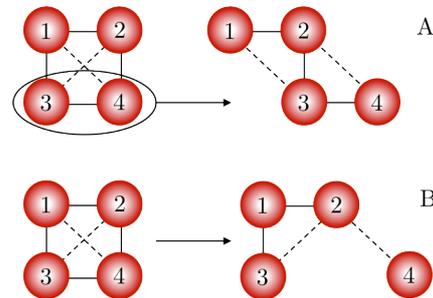


FIG. 1.21 – Mouvements de diffusion de surface compétitifs d'un îlot de matière formé d'un tétramère déposé sur substrat métallique (100). A – Le déplacement par cisaillement d'un îlot s'opère en deux temps : tout d'abord, une première moitié oscille vers l'avant, puis dans un second temps, la seconde moitié la rattrape. B – Le déplacement de l'îlot s'effectue selon une séquence de mouvements individuels d'atomes. Le déplacement par cisaillement est plus favorable que la diffusion uni-atomique par saut évoquée précédemment et qui est plus coûteuse énergétiquement. Ceci est particulièrement vrai dans le cas où l'énergie de liaison interatomique de cœur d'îlot est élevée.

Le mûrissement des îlots, connue historiquement sous le nom de mûrissement d'Oswald [166] correspond à un processus de redistribution de masse mêlant cinétique et thermo-

dynamique, et dont la force motrice est la minimisation de l'énergie libre de frontière. Elle traduit le grossissement des îlots de grande taille au détriment des petits. Pendant la croissance d'un film, le mûrissement intervient pratiquement à la même température à laquelle les îlots passent d'une structure fractale à une structure compacte. Cela s'explique par le fait que les mêmes mécanismes interviennent dans chacun de ces deux processus : afin de construire une structure compacte, les ad-atomes diffusant aux arêtes doivent posséder une énergie libre suffisante pour franchir les coins d'îlots, mais cette capacité leur confère aussi une probabilité élevée de quitter définitivement l'îlot et d'en rejoindre un autre, plus stable.

### *Contrôle de la cinétique de croissance*

Nous venons de décrire les principaux mécanismes atomiques impliqués dans la croissance des films minces. Ces mécanismes comprennent la diffusion d'ad-atomes sur les terrasses, le long des marches atomiques et à proximité des arêtes d'îlots, la germination puis la dynamique des germes, et enfin les phénomènes de transport de masse et de mûrissement. Le contrôle de chacun de ces mécanismes permet de moduler à la demande les propriétés physiques et chimiques du film mince aux échelles nanométriques puis micrométriques. Par exemple, une augmentation de la diffusion planaire favorisera une croissance de type Franck Van Der Merwe tandis qu'un accroissement de l'énergie libre des ad-atomes d'arêtes conduira à la formation d'îlots de matière plus compacts et plus adhésifs au substrat. Comme exemple plus détaillé, nous proposons dans ce paragraphe quelques stratégies pour favoriser la croissance 2D qui sera le mode de croissance d'intérêt du chapitre V :

- gêner la diffusion aux arêtes d'îlots par l'ajout d'impuretés : une plus faible diffusion le long des arêtes conduit à la formation d'anomalies (liaisons pendantes, trous) sur ces arêtes. Ainsi, les atomes arrivant au sommet des îlots sont davantage enclins à redescendre au niveau du substrat pour rejoindre ces sites d'adsorption favorables [167].
- augmenter la densité des nucléi : la croissance 2D peut être accrue si les îlots de la première couche atomique en formation sont denses et de petites dimensions car un atome déposé à leur sommet visitera plus régulièrement les arêtes et maximisera sa probabilité de redescendre définitivement au niveau du substrat. Ce processus peut être favorisé par plusieurs méthodes : ajout d'un tensio-actif, pulvérisation simultanée, température de surface non-uniforme, débit de précurseur saccadé et rythmé [168].
- polarisation du substrat : toutes conditions égales par ailleurs, la polarisation peut doper la mobilité planaire des ad-atomes et permettre une croissance 2D bien contrôlée.

#### **1.4.4.3 L'auto-organisation**

Les nanotechnologies visent, principalement dans le domaine de l'électronique, de l'optoélectronique et du biomédical, à réaliser des arrangements rigoureusement organisés de nano-objets. Ces arrangements particuliers présentent un intérêt soit du fait de leurs propriétés collectives, conséquences de leur nano-structuration, soit parce que l'on souhaite former un ensemble d'éléments que l'on veut pouvoir explorer individuellement. Il est bien clair que, dans ce dernier cas, la perfection de l'organisation est essentielle. Avec l'approche bottom-up, un tel arrangement peut être obtenu en exploitant les propriétés émergentes de la matière à l'échelle nanométrique lui conférant la possibilité « d'auto-organisation » sur la surface.

#### *Concept d'auto-organisation*

En physique générale, le terme d'auto-organisation fait référence à l'émergence spontanée et dynamique d'une structure spatiale, d'une structure spatio-temporelle ou encore d'un rythme sans apport extérieur d'énergie et à partir des interactions à l'œuvre entre les éléments du système considéré [169]. Le préfixe « auto » indique qu'il peut apparaître des phénomènes collectifs dans un ensemble d'éléments en interaction tandis que le terme central d'« organisation » suggère une apparition d'ordre et renvoie aux notions d'entropie et d'information. Par exemple, une structure spatiale va émerger d'un mélange homogène de composants, ce qui engendrera une diminution de l'entropie (cas du « démouillage [170] » en physique des surfaces). Il n'y a en cela aucune violation du second principe de la thermodynamique puisque le système reste ouvert : la diminution d'entropie se fait aux dépens d'une consommation d'énergie. Par ailleurs, précisons que le concept d'auto-organisation est le plus souvent lié à des processus hors-équilibre régis par des flux de matière et d'énergie [171].

En physique des surfaces, ce concept d'auto-organisation se révèle extrêmement difficile à cerner formellement ou mathématiquement, et il est fort possible qu'une définition rigoureuse en exclue nombre de phénomènes actuellement rangés sous cette étiquette. En effet, dans la littérature actuelle, l'idée même d'auto-organisation de la matière est sujette à controverse car

on se heurte au fait que les caractéristiques observées de cette matière pourraient exister sans cause physique ou chimique, c'est à dire sans cause scientifique.

Une propriété majeure des structures auto-organisées est leur sensibilité aux variations des paramètres contrôlant les interactions. Plus généralement, lorsque les propriétés globales du système rétroagissent sur les propriétés individuelles des éléments, on peut observer une stabilisation spontanée du système dans un état critique : on parle de *criticalité auto-organisée*. L'auto-organisation a ainsi apporté l'idée que des formes stables et statistiquement reproductibles peuvent découler d'un équilibre dynamique, mettant en jeu des règles à la fois locales et stochastiques. Il s'agit d'un phénomène essentiellement collectif : les propriétés globales ne peuvent se réduire à celles d'un ou plusieurs éléments isolés; on rejoint là les notions encore inachevées d'émergence et de complexité explicitées brièvement à la section 1.4.3.3.

### **Les moyens de contrôle de l'auto-organisation**

Afin de comprendre et contrôler l'auto-organisation (AO), il est nécessaire de considérer non seulement les processus physiques s'opérant à la surface du substrat mais également dans le volume au voisinage proche de cette surface. Il est assez clair que le comportement temporel du réseau de nano-édifices dépend des différentes étapes cinétiques et thermodynamiques évoqués dans la section bibliographique précédente, à savoir où et quand les nouveaux germes apparaissent sur la surface et comment ceux-ci croissent. En ce sens, les mécanismes prédominants dans les phénomènes d'AO sont liés aux processus diffusionnel classiques de surface, eux-mêmes contrôlés par la physico-chimie de la phase gaz. La maîtrise de l'AO d'une couche mince passe donc par le contrôle des flux d'espèces provenant de la phase gaz (débits, puissance électromagnétique) et des propriétés du substrat (contraintes d'interfaces, polarisation, température) sur lequel ces espèces se déposent. Nous proposons ci-dessous un bref listing de l'effet de ces paramètres sur l'AO :

- auto-organisation à partir de champs électriques (AOE) : dans les procédés de dépôt à partir d'un plasma, les nano-plots acquièrent une charge électrique et par conséquent produisent un champ électrique. Le champ électrique total est la somme de la composante plasma-surface (la gaine électrostatique)  $E_\lambda$  dirigée de la surface vers le plasma, et de la composante des nanostructures  $E_s$  qui est présente au voisinage de chaque nano-plot et dirigée vers ce nano-plot. Ces deux composantes du champ électrique influent donc sur la diffusion de surface en modifiant les énergies d'activation associées et peuvent conduire à un effet d'AO. Par ailleurs, la polarisation du substrat représente un paramètre de contrôle supplémentaire qui peut être utilisé pour moduler le champ électrique du plasma afin de modifier les caractéristiques de l'AO. Un large descriptif du sujet a été dressé récemment par Ostrikov *et al.* [172, 173, 174, 175, 176] et par Arulsamy *et al.* [177].
- auto-organisation par les contraintes d'interfaces (AOC) : ce type d'AO n'est pas nouveau et fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années, notamment dans le secteur des couches semi-conductrices hétéroépitaxiées pour application comme boîtes quantiques dans la filière nano-optoélectronique [178, 179, 180]. L'ordre obtenu est régi principalement par des forces d'interaction élastiques dite «à longue distance» [181, 182, 51], ou encore par des modifications locales de la chimie d'interface [183, 184]. Précisons que l'AOC est un processus généralement *incontrôlé*, *i.e.* dans le contexte duquel l'expérimentateur *ne modifie pas volontairement et préalablement* les propriétés du substrat utilisé pour le dépôt. Dans le cas contraire, on parlera de *patterning*.
- auto-organisation par *patterning* (AOP) : souvent considérée (abusivement) comme une sous-catégorie de l'AOC, l'AOP désigne pourtant une couche ordonnée par la modification *contrôlée et volontaire* de la nano/microstructure du substrat sur lequel elle est déposée. Plusieurs types de substrat *patternés* (ou gabarits) peuvent être fabriqués puis utilisés pour l'AO [182, 185]. Parmi les méthodes actuelles les plus couramment employées, on retrouve la nano/micro-indentation par pointe diamantée [186, 187] ou par pointe AFM-SPM [187, 188], la nano/micro-lithographie [189, 190], la gravure [191], le masquage [191], ou encore les surfaces vicinales ou surfaces à polissage contrôlé [192] (fig. 1.22).
- auto-organisation par la température (AOT) : à la fois le plus usité et le plus difficile à maîtriser, le paramètre température de surface est le premier acteur de l'AO au travers de son influence sur les phénomènes de diffusion de surface<sup>8</sup> et sur la concentration des espèces à l'interphase solide/gaz (Effet Soret). Si le premier aspect a fait l'objet de très nombreuses recherches [193, 194, 195] (initiées par les travaux historiques de Burton,

<sup>8</sup> Se référer à la section 1.4.4.2

Cabrera et Frank (*BCF*) [196, 197]), le second aspect est moins développé car plus difficile à évaluer puis à contrôler [198].

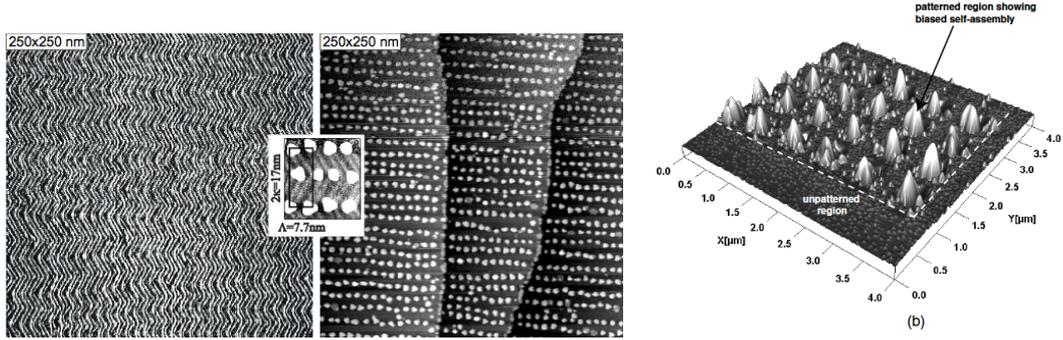


FIG. 1.22 – Exemples d’auto-organisation de plots de GaAs sur surfaces vicinales de Si (100) (à gauche) et sur substrat de même composition patterné par nano-indentation (à droite) (fig. 1.22) [187].

Après nous être intéressé aux premiers stades de la croissance des films nanométriques, nous présentons à présent les grands domaines d’application des films organosiliciés à l’échelle macrométrique. Cette dernière partie bibliographique fait l’objet de la section à suivre.

## 1.5 Applications des dépôts de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$

Les applications des films organosiliciés déposés par PECVD sont nombreuses et s’inscrivent pour l’essentiel dans trois grands domaines que sont la micro-nano-électronique, l’agro-alimentaire et la santé. Les chapitres III, IV et V à venir s’inscriront dans chacun de ces domaines.

### 1.5.1 Filière de la micro-nano-électronique

Les qualités exceptionnelles de la silice, associées à un effort industriel gigantesque sur la technologie du silicium et des CI (circuits intégrés), ont permis à ces deux matériaux de couvrir la quasi-totalité des besoins en composants électroniques sur le marché mondial. Exposons, tout d’abord, quelques-unes des applications électroniques des films organosiliciés, avant d’explicitier, brièvement, la manière dont leurs propriétés intrinsèques pourraient être employées dans le secteur innovant de l’optoélectronique.

#### 1.5.1.1 Applications électroniques

En micro-nano-électronique, les films organosiliciés déposés par procédés plasma sont essentiellement utilisés pour leurs propriétés de passivation (rendre inactif ou bien inerte) et d’isolation (empêcher/freiner le transfert de charges) des CI et interviennent à tous les niveaux de leur conception : mise en place de l’isolation globale (substrat, caisson, zone active, mais aussi implantation de champ), fabrication des transistors (grille isolée, canal, source, et enfin drain), interconnexions (protection des transistors fabriqués, contacts, métallisation puis passivation finale). Par ailleurs, en tant qu’oxyde de grille des transistors de type MOS (*litt.* Metal/Oxyde/Semi-conducteur), les films organosiliciés ainsi que l’interface qu’ils forment avec le silicium sous-jacent, jouent un rôle crucial dans le fonctionnement de ces dispositifs [199]. En effet, la commande de l’ouverture et de la fermeture des canaux se fait par l’application d’un champ électrique au travers du volume de la couche d’oxyde, tandis que la mobilité des porteurs au sein de ces canaux est directement liée à la qualité structurale et microstructurale de l’interface Si-SiO<sub>2</sub> [200]. Les développements actuels portent donc à la fois sur l’optimisation des propriétés physiques de la couche (tableau 1.4), notamment ses caractéristiques structurales et sur la qualité de l’interface Si-SiO<sub>2</sub>. Avec la réduction dimensionnelle des CI, et en particulier de l’épaisseur des oxydes de grille, les études théoriques et expérimentales des propriétés des films organosiliciés et leur interface avec le substrat silicium, incluant les états lents<sup>9</sup>, ont connu un regain d’intérêt [25, 200]. Dans certains travaux, la contribution des interfaces est évoquée dans le claquage progressif de la couche siliciée [201]. Afin de développer des dispositifs très fiables et performants, l’oxyde doit donc présenter une structure adaptée, possédant notamment un minimum de défauts d’interface et de charges fixes, mais aussi être

<sup>9</sup> Les états lents désignent communément les défauts de l’oxyde rencontrés au voisinage de l’interface. Ils sont généralement d’ordre stoechiométrique.

peu sensible aux pollutions et à l'injection de porteurs. Ainsi, les recherches actuelles suivent deux directions principales [25, 200] : *i*) tout d'abord le développement puis l'utilisation de techniques de caractérisation électriques permettant d'évaluer les performances électriques ainsi que les conditions de fabrication; *ii*) le développement puis l'utilisation de techniques de caractérisation physiques autorisant une description minutieuse de l'interface à l'échelle micro et nanométrique. Enfin, l'optimisation des procédés de dépôt des couches fait l'objet d'un troisième axe de recherche continûment développé en appui des deux précédents.

Propriétés électriques	Valeurs
Résistivité électrique ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$10^{15}\text{-}10^{16}$
Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\sim 1,4$
Diffusivité thermique ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,006
Mobilité des porteurs ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	1400 (électrons) – 400 (trous)
Constante diélectrique	$\sim 3,9$

TAB. 1.4 – Quelques propriétés électriques fondamentales de l'oxyde de silicium utilisé comme oxyde de grille dans l'industrie des CI (mesurées à température ambiante) [25].

### 1.5.1.2 Propriétés électriques particulières pour applications opto-électroniques

Pour l'heure, le marché des composants optoélectroniques est dominé de manière hégémonique par le silicium cristallin. Cependant, les caractéristiques structurales de son oxyde natif, ainsi que la fabrication aisée de celui-ci par les procédés (AP)-PECVD, laissent entrevoir la possibilité d'exploiter avantageusement les défauts structuraux rencontrés usuellement, et de l'envisager comme substitut à long terme des dispositifs optoélectroniques actuels [202]. Pour le comprendre, observons le diagramme de bandes du système silice-silicium schématisé à la figure 1.23.

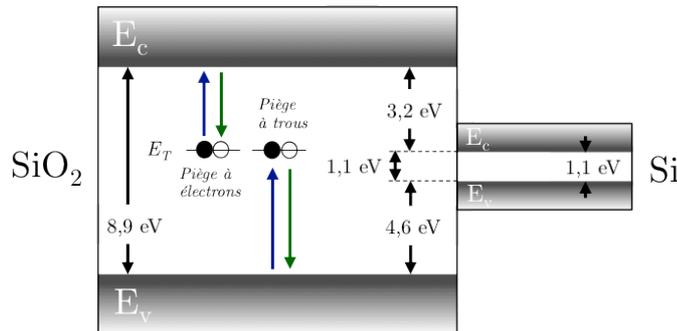


FIG. 1.23 – Diagramme de bandes de l'hétéro-structure Si-SiO<sub>2</sub> obtenu d'après les premières mesures historiques de photoémission de Williams [203].

Remarquons tout d'abord que la valeur élevée du gap de l'oxyde de silicium (8,9 eV) est à l'origine du caractère isolant du matériau. Les potentiels barrières observés par les porteurs sont relativement importants : environ 4,6 eV pour les trous contre 3,2 eV pour les électrons. Les couches siliciées possèdent donc une protection native significative contre l'injection de porteurs et plus particulièrement contre celles des trous. Les expériences de séparation des porteurs menées par Wienberg *et al.* [204] le confirment complètement. Cependant la présence de défauts structuraux ou de défauts d'interfaces tels que ceux présentés à la section 1.3.2.3 (*i.e.* défauts d'interfaces et défauts volumiques) peuvent introduire des niveaux d'énergies supplémentaires (qualifiés de « pièges ») au sein de la bande interdite de la silice [205]. Si ce continuum d'états énergétiques est souvent associé à une dégradation des propriétés du matériau (par exemple une augmentation de sa perméation chimique), il peut aussi être exploité avantageusement pour lui conférer des propriétés d'électroluminescence dans le cadre d'applications optoélectroniques : récemment, Sopinsky *et al.* [202] puis Qian *et al.* [206] ont dévoilé un bel avenir pour ce matériau dans le secteur inattendu des boîtes quantiques à émission dans le bleu lointain. Ces derniers ont en effet démontré la faisabilité d'un tel dispositif, sous réserve d'une amélioration significative de son efficacité quantique. Plusieurs pistes d'amélioration ont donc été suggérées, comme le dopage aux terres rares (notamment par l'euporium), l'augmentation de défauts d'interfaces particuliers, ou encore l'augmentation maîtrisée de centres électroluminescents au sein du réseau silicié, ceci par bombardement ionique basse puissance.

## 1.5.2 Filière de l'agro-alimentaire

De par ses propriétés exceptionnelles de passivation, de transparence et de compatibilité alimentaire, l'oxyde de silicium déposé en couches minces par PECVD représente un matériau de choix pour des applications dans l'industrie agro-alimentaire, et plus particulièrement dans les technologies d'emballage alimentaire.

### 1.5.2.1 Emballage alimentaire

L'industrie de l'emballage alimentaire représentait en 2011 environ 2,5% de l'industrie manufacturière française avec un chiffre d'affaires estimé à 16 milliards d'euros<sup>10</sup>, dont 8% liés aux emballages intégrant des multicouches siliciées pour la protection alimentaire [208]. Cette place de choix tient aux caractéristiques du matériau utilisé comme sa légèreté, sa résistance aux chocs, sa ductilité, son adhésion élevée aux différents substrats, la possibilité d'utilisation sur surfaces à géométries complexes, sa compatibilité alimentaire<sup>11</sup>, son aptitude au recyclage, ainsi que sa relative facilité de mise en œuvre par des procédés variés et éprouvés (mais dominés toutefois par la PECVD [209, 210, 211]). Au-delà de ses propriétés intrinsèques, une couche barrière siliciée doit satisfaire aux contraintes des systèmes à encapsuler, comme leur résistance à la température pendant le dépôt, ou encore la nécessité d'absorption des UV post-dépôt (cas de certaines eaux minérales et produits lactés – figure 1.24). La réalisation de tels films sur des substrats souples ajoute des contraintes supplémentaires au niveau de l'interface couche-substrat, qui doit être adaptée pour éviter les phénomènes d'enroulement ou de cloquage conduisant à des perméabilités augmentées, voire totales [212]. En ce sens, les recherches visant à comprendre puis à minimiser ces contraintes, sont particulièrement abondantes [211, 213].



FIG. 1.24 – Emballage « Tetra Classic » [214], © Tetra Pak®.

Pour certains emballages, les performances barrières des films siliciés offrent une alternative économique et écologique aux couches d'aluminium justifiées par des propriétés barrières supérieures pour des quantités de matières moindres. Elles répondent aussi à la demande de pays développés où l'utilisation de l'aluminium est restreinte, comme au Japon par exemple. Des procédés industriels à grande échelle utilisent actuellement la PECVD pour la production de couches barrières à partir de précurseurs organosiliciés, mais principalement selon des méthodes basses pressions. Le transfert de ces méthodes aux procédés de dépôt fonctionnant à plus hautes pressions (sub-atmosphériques et atmosphériques, *i.e.* de 10 à 1000 mbar) permettrait de la rendre compatible avec une production en ligne à haut rendement et à grande échelle. L'infrastructure serait alors simplifiée dans sa conception mais aussi plus économique : maintenance réduite, pompes moins onéreuses et plus simples d'entretien, facilité d'intervention, contrôle in-situ, procédé « roll-to-roll » continu à grande échelle et temps de roulement réduits.

### 1.5.2.2 Défauts structuraux pour applications antimicrobiennes

A l'instar des dispositifs optoélectroniques décrits au paragraphe 1.5.1.2, les défauts structuraux et/ou d'interfaces peuvent être exploités avantageusement dans les technologies d'emballages. Le paramètre le plus utilisé pour quantifier l'impact de ces défauts sur les propriétés de perméabilité de la couche est le taux de perméation d'eau, ou WVTR (*litt.* Water Vapor Transmission Rate), ou bien le taux de perméation d'oxygène, ou OTR (*litt.* Oxygen Transmission Rate). Chacun de ces paramètres correspond à la quantité de vapeur d'eau (respectivement d'oxygène) traversant la couche barrière par unité de surface et de temps ( $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{J}^{-1}$ ). Ainsi, dans le cas de la silice, il n'existe pas un mais plusieurs WVTR et OTR qui

<sup>10</sup> Valeurs estimées sur la base des chiffres gouvernementaux de 2001, 2006 et 2008 en supposant une évolution linéaire du marché jusqu'à l'année 2011.

<sup>11</sup> Le dioxyde de silicium est officiellement reconnu comme additif alimentaire sous le nom générique E551 depuis 1990.

varient en fonction des conditions d'élaboration, de l'épaisseur de la couche, de la surface et de la durée d'exposition [216]. Dans l'industrie, les taux recherchés dans le cadre d'applications d'encapsulation alimentaire sont habituellement de l'ordre de  $1.10^{-3} \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{J}^{-1}$ .

L'imperméabilité importante de la silice peut être associée à son réseau Si-O-Si aux espaces interstitiels de petites dimensions. En ce sens, la perméation au travers de la couche est entièrement contrôlée par la nature et l'abondance des défauts présents, et en particulier par la proportion de lacunes atomiques. En maximisant le taux de ces lacunes et en contrôlant la nature des défauts d'interface, Schäfer *et al.* [109] sont ainsi parvenus en 2011 à développer une application innovante des couches de silice sur substrat d'argent à partir d'un procédé AP-PECVD : le traitement anti-microbien. Une proportion élevée de défauts lacunaires et interfaciaux a permis la perméation de l'eau atmosphérique au travers de la couche et jusqu'à l'interface Ag-SiO<sub>2</sub>. L'accumulation de molécules d'eau à cette interface a alors dissout une partie des premières couches d'argent, puis a engendré la diffusion progressive d'ions Ag<sup>+</sup> de l'interface vers la surface, créant de ce fait, l'effet anti-microbien.

### 1.5.3 Filière de la santé

Outre les applications dans le domaine de la micro-nano-électronique et de l'agro-alimentaire, les films organosiliciés interviennent massivement dans le domaine de la santé, et notamment dans la filière de la biodétection, où ils offrent un excellent support de fonctionnalisation chimique pour la création de biocapteurs et de biopuces [217], aussi bien à l'échelle micrométrique que nanométrique. Dans la perspective du chapitre V de ce mémoire, nous choisissons donc de nous focaliser sur ces dispositifs particuliers.

#### 1.5.3.1 Les micro labopuces ou *lab-on-chip*

Dans les années 90, suite aux travaux historiques de Glad *et al.* [218] puis de Fodor *et al.* rapportés dans la revue Science [219], les biopuces sont mises au point avec comme objectif principal l'exploitation simultanée et à haut débit des données de la nouvelle biologie de l'époque, celle du génome puis celle du protéome. Les premières puces à ADN organisées sous forme de matrices de plots siliciés de dimensions micrométriques sont rapidement commercialisées et connaissent alors des succès fulgurants, tant d'un point de vue scientifique que financier<sup>12</sup>. Rapidement, les biopuces subissent l'évolution de leurs cousins les microprocesseurs vers l'extrême miniaturisation, de manière à répondre à l'adage commercial *smaller, faster, cheaper* (plus petit, plus rapide, et (surtout) moins cher). Pour y parvenir, deux axes de recherches sont tracés : premièrement, celui du développement des *microarrays*, constitués de milliers ou de dizaines de milliers de plots de dimensions micrométriques intégrant des molécules sondes biologiques et ordonnés en matrice sur un wafer de silicium ou une lame de verre dans un ordre bien défini [220], afin de permettre l'adressage et le scanning [118] ; et deuxièmement la microfluidique, dont l'objectif est la manipulation de volumes d'échantillons et de réactifs inférieurs au microlitre ( $10^{-6}$  litre). À la confluence de ces deux disciplines, les *lab-on-chip* (*Litt.* laboratoires sur puce) de demain seront des systèmes portables intégrant toutes les étapes d'analyse en laboratoire, du traitement de l'échantillon au rendu du résultat (Fig. 1.24). Au passage, ces lab-on-chip auront incorporé de nombreux composants des filières microélectroniques et optiques, et seront fabriqués avec des techniques mises au point pour la microélectronique, dont la PECVD n'est qu'un exemple parmi d'autres.

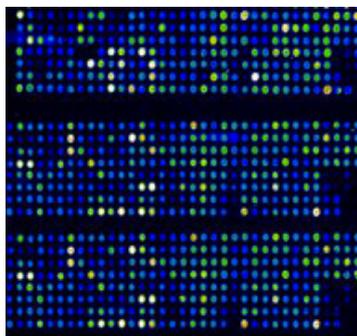


FIG. 1.24 – Séquençage haut-débit d'une biopuce (ou microarray – dimension  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ ) à ADN par lecture en fluorescence de plots de silice fonctionnalisés [118].

<sup>12</sup> Parmi les sociétés à l'ascension remarquable, figure l'entreprise Agilent®, ou encore la société américaine Affymetrix®, leader mondial des biopuces, ayant obtenu le monopole suite à la mise au point d'un procédé unique permettant d'atteindre une population d'un million de sondes au  $\text{cm}^2$ .

### 1.5.3.2 Les nano lab-on-chip

Mais « l'heure de la mort des micro-biopuces a bientôt sonné ! ». Ce coup de glas lancé par H.S. Hong en conférence d'ouverture du congrès Biosensors 2010 avait pour objectif de marquer la transition dimensionnelle des *microarrays* vers les *nanoarrays*. L'argument avancé pour justifier ce transfert est la nécessité de portabilité des dispositifs pour une ouverture et un commerce au grand public. En effet, l'analyse des résultats des biopuces est actuellement effectuée à l'aide d'un équipement robotique encombrant et onéreux [118] (permettant le « scanning » et l'amplification lumineuse des spots lumineux des *microarrays*) rendant alors la puce intransportable, malgré les dimensions millimétriques de la lame de microscope ou du wafer sur lequel le *microarray* est imprimé [221]. La réduction dimensionnelle offre donc l'avantage de la portabilité et étend la possibilité d'utilisation à l'ensemble de la société, plutôt qu'aux seules grandes entreprises, grands laboratoires et hôpitaux de pointe auxquels ces dispositifs sont actuellement circonscrits. Cette caractéristique est notamment intéressante, que ce soit pour le diagnostic à domicile ou les urgences sanitaires à grande échelle, en particulier dans les zones comportant peu d'infrastructures médicales [222].

### 1.5.3.3 Intérêts de l'AP-PECVD

Aucun nano lab-on-chip fabriqué par PECVD (et AP-PECVD de surcroît) n'a encore été rapporté dans la littérature. Les avantages présentés par les technologies de dépôts plasma à la pression atmosphérique sont pourtant de tout premier plan. En effet, en comparaison des systèmes nanolithographiques actuellement utilisés (nanopipette [223], nanogreffeur [224], dip-pen [225], nano-photolithographeur [226]...etc.), l'AP-PECVD permettrait de fabriquer très rapidement (*cad.* en quelques secondes contre quelques heures) et surtout simultanément l'ensemble des nanoplots constituant le *microarray*. Contrairement aux systèmes de dépôt ponctuels (*i.e.* point à point), cette simultanéité de fabrication des plots pourrait garantir une reproductibilité structurale et chimique entre les plots. Ainsi, la réactivité serait identique en tout point du *microarray*, ceci constituant un avantage majeur pour les étapes de fonctionnalisation consécutives. Par ailleurs, la fabrication par procédé plasma permettrait de rendre compatible la synthèse de labopuces avec une production en ligne à haut rendement et à grande échelle, offrant alors la possibilité de diffusion de ces dispositifs au grand public.

## 1.6 Conclusion du chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous avons tout d'abord présenté un descriptif détaillé des propriétés structurales puis physico-chimiques des films organosiliciés sous un état cristallin puis amorphe. Trois échelles d'ordre structurales ont été explicitées : il s'agit des échelles MRO, LRO et SRO, c'est-à-dire des échelles d'organisation structurale du réseau silicié à courte, moyenne et longue distances respectivement. Chacune d'entre elles fait référence à un volume de matière dans lequel ce réseau possède des propriétés remarquables de périodicité et/ou de symétrie. Déposés par PECVD, ces films peuvent exhiber 3 types de défauts structuraux susceptibles de perturber ces propriétés. Ils résultent généralement des conditions de croissance de l'oxyde, ou encore des conditions de traitements antérieurs ou postérieurs à la croissance. Parmi ces défauts, trois grandes catégories sont distinguées : les défauts intrinsèques, les défauts extrinsèques et les défauts d'interface avec le substrat de dépôt. Dans le cas de la silice amorphe, ces défauts, même en faibles proportions, conditionnent fortement les propriétés du film aux différentes échelles, et en particulier ses propriétés mécaniques comme nous le montrerons aux chapitres III et IV.

Dans une seconde partie, nous avons décrit plusieurs techniques de croissance employées pour l'élaboration des revêtements de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en nous focalisant sur les dispositifs PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous avons notamment dressé le bilan des activités entreprises en 2011 et 2012 autour de la compréhension et du perfectionnement technologique de la TIA, qui est le procédé AP-PECVD utilisé dans notre travail. Nous avons ensuite distingué, puis détaillé les différentes méthodologies d'élaboration de couches minces, à savoir, les approches *top-down* et *bottom-up*. Dans certains cas, celles-ci sont utilisées pour bâtir des édifices de dimensions nanométriques aux propriétés particulières, dites *émergentes*. Dans la continuité directe, les aspects thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance et d'organisation de ces revêtements ont été explicités. Ces mécanismes englobent la diffusion d'ad-atomes sur les terrasses atomiques, le long des marches atomiques et à proximité des frontières d'îlots, la germination puis la dynamique des germes stables et, enfin, les phénomènes de transport de masse. Au chapitre V, ces informations seront exploitées pour réaliser des arrangements 2D-ordonnés de plots de silice (*microarray*) pour des applications capteurs.

La dernière partie de ce premier chapitre fait précisément référence aux applications des films et structures siliciées. Ces applications s'inscrivent pour l'essentiel dans trois grands domaines que sont la micro-nano-électronique, l'agro-alimentaire et la santé. En vertu des besoins actuels très importants dans le domaine de la biodétection dite à *haut-débit*, nous avons choisi d'apporter notre contribution (au chapitre V) en initiant la construction d'un nanocapteur à partir de nanostructures siliciées auto-organisées sur substrats Si(100) et Si(100)/Pt. Les avantages offerts dans ce domaine par les procédés AP-PECVD en général, et par la TIA en particulier, en font un candidat de premier choix pour suppléer, à court ou moyen terme, aux procédés nanolithographiques possédant actuellement le monopole sur le marché des nano *lab-on-chip*. Plus chronophages, ces derniers garantissent toutefois une reproductibilité élevée que ne possèdent pas encore les procédés AP-PECVD. Ainsi, pour devenir compétitif, les procédés plasma doivent répondre à une triple contrainte de rapidité-répétabilité-robustesse (« *exigence des 3 R* ») tout en garantissant un coût d'élaboration minimum.

- 
- [1] M.G. VORONKOV, *Russ. J. Appl. Chem.* **80** (2007), pp. 2190
- [2] C.N. FENNER, *Amer. J. Scie.* **36** (1913), pp. 331
- [3] A. BRUCKBAUER, D.J. ZHOU, L.M. YING, Y.E. KORCHEV, C. ABELL, D. KLENERMAN, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2011), pp. 9834
- [4] F. BRETAGNOL, L. CERIOTTI, M. LEJEUNE, A. PAPADOPOULOU-BOURAOUI, M. HASIWA, D. GILLILAND, G. CECCONE, P. COLPO, F. ROSSI, *Plasma Process. Polym.* **3**, (2006), pp. 38
- [5] R.P. GANDHIRAMAN, V. GUBALA, C.C. O'MAHONY, T. CUMMINS, J. RAJ, A. ELTAYEB, C. DOYLE, B. JAMES, S. DANIELS, D. E. WILLIAMS, *Vacuum* **86** (2012), pp. 547
- [6] W.H. ZACHARIESEN, *J. Amer. Ceramic Soc.* **54** (1932), pp. 3841
- [7] R.L. MOZZI, B.E. WARREN, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), pp. 164
- [8] P.J. HEANEY, *Rev. Mineral.* **29** (1994), pp. 40
- [9] F. CESBRON, P. LEBRUN, J.M. LE CLEACH, J. DEVILLE, *Hors-Série* **11** (2000), pp. 100
- [10] V.P. TOLSTOY, I. V. CHERNYSHOVA, V. A. SHRYSHVESKY, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, Wiley (2003), pp. 421
- [11] W.A. DEER, R.A. HOWIE, J. ZUSSMAN, *J. Rock-Forming Miner.* **4** (1967), pp. 435
- [12] S.R. ELLIOTT, *Nature (London)* **354** (1991), pp. 445
- [13] F.L. GALEENER, *In The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub>*, R.A.B. Devine (1988), pp. 1
- [14] A. MUKAI, S. KOHARA, T. UCHINO, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007), pp. 455214
- [15] G. LUCOVSKY, J. W. KIM, K. WU, D. ZELLER, B. PAPAS, J. L. WHITTEN, *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* **13** (2011), pp. 1359
- [16] G. LUCOVSKY, J. C. PHILIPS, *Phys. Status Solidi B* **246** (8) (2009), pp. 1812
- [17] T. NAKAYAMA, *Rep. Prog. Phys.* **65** (2002), pp. 1195
- [18] J. SARNTHEIN, A. PASCARELLO, R. CAR, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), pp. 4682
- [19] A. PASCARELLO, R. CAR, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), pp. 1769
- [20] J. SARNTHEIN, A. PASCARELLO, R. CAR, *Science* **275** (1997), pp. 1927
- [21] F.L. GALEENER, *Solid St. Commun* **44** (1982) pp. 1040
- [22] R.L.C VINK, G.T. BARKEMA, *Phys. Rev. B* **67** (2003), pp. 245201
- [23] D. LÖFFLER, J.J. UHLRICH, M. BARON, B. YANG, X. YU, L. LICHTENSTEIN, L. HEINKE, C. BÜCHNER, M. HEYDE, S. SHAIKHUTDINOV, H.J. FREUND, R. WŁODARCZYK, M. SIERKA, J. SAUER, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010), pp. 146104
- [24] L. LICHTENSTEIN, C. BÜCHNER, B. YANG, S. SHAIKHUTDINOV, M. HEYDE, M. SIERKA, R. WŁODARCZYK, J. SAUER, H.J. FREUND, *Angew Chemical Int. Ed.* **51** (2012), pp. 407
- [25] Y. MANEGLIA, *PhD Thesis*, ENSERG (1998)
- [26] BHAGAT, S.D. HIRASHIMA, H. RAO, *J. Mater. Sci.* **42** (2007), pp. 3214
- [27] J. P. CROCOMBETTE, *HdR*, Université de Marne la vallée (2005) pp. 23
- [28] G. LUCOVSKY, M. J. MARTINI, J.K.E.A. IRENE, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5** (1987), pp. 530
- [29] V.G. PLOTNICHENKO, V.O. SOKOLOV, E.M. DIANOV, *J. Non-crystal. Sol.* **261** (2000), pp. 194
- [30] T. SAKURAI, T. SUGANO, *J. Appl. Phys.* **52** (1981), pp. 2889
- [31] C.P. TRIPP, M.L. HAIR, *Langmuir* **8** (1992), pp. 1120
- [32] L.T. ZHURAVLEV, *Colloids and Surfaces A* **173** (2000), pp. 38
- [33] R.K. ILER, *The Chemistry of Silica*, Wiley (1979)
- [34] B.A. MORROW, M.A. FARLEN, *J. Non-Cryst. Solids* **120** (1990), pp. 61-71
- [35] R.H. GLASER, G.L. WILKES, *J. Non-Cryst. Solids*, **113** (1989), pp. 87
- [36] J.P. BLITZ, R.S.S. MURTHY, D.E. LEYDEN, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987), pp. 7145
- [37] A.C. ZETTLEMOYER, H.H. HSING, *J. Coll. Interf. Sci.* **58** (1977), pp. 274
- [38] X.S. ZHAO, G.Q. LU, A.K. WHITTAKER, G.J. MILLAR, H.Y. ZHU, *J. Phys. Che. B* **101** (1997), pp. 6525

- [39] S. MIGLIORINI, *PhD Thesis*, Université de Montpellier II, (2000)
- [40] M.A. RAMOS, M.H. GIL, E. SCHACHT, G. MATTHYS, W. MONDELAERS, M.M. FIGUEIREDO, *Powder Technol.* **99** (1998), pp. 85
- [41] X.S. ZHAO, G.Q. LU, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) pp. 1561
- [42] D. XU, L. SUN, H. LI, L. ZHANG, G. GUO, X. ZHAO, L. GUI, *New J. Chem.* **27** (2003), pp. 306
- [43] T. BELMONTE, *Techniques de l'Ingénieur m1660 v2* (2008)
- [44] T. MINEA, *Techniques de l'Ingénieur nm620* (2005)
- [45] U. HEIZ, U. LANDMAN, *Nanocatalysis* (2008), Springer Editions (Berlin) ISSN 1934-4904
- [46] P. TURQ, J.P. SIMONIN, *Techniques de l'Ingénieur P1515* (1990)
- [47] R. CARDOSO, T. BELMONTE, C. NOËL, F. KOSIOR, G. HENRION, *J. Appl. Phys.* **105** (2009), pp. 093306
- [48] A. MAXIMOV, H. SCHLÜTER, *Physica Scripta* **60** (1999), pp. 561
- [49] N. JIANG, S.F. QIAN, L. WANG, ET H.X. ZHANG, *Thin Sol. Films* **390** (2001), pp. 122
- [50] A. HOLLÄNDER, L. ABHINANDAN, *Surf. Coat. Technol.* **174** (2003), pp. 1177
- [51] G. ARNOULT, *PhD Thesis*, Université de Nancy-INPL (2011), pp. 10
- [52] D. MARIOTTI, K. OSTRIKOV, *J. Appl. Phys. D* **42** (2009), pp. 092002
- [53] D. MARIOTTI, A.C. BOSE, K. OSTRIKOV, *IEEE Trans. Plasm. Sci.* **37** (2009), pp. 1033
- [54] D. MARIOTTI, R. SANKARAN, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) pp. 174023
- [55] N. JIDENKO, C. JIMENEZ, F. MASSINES, ET J.P. BORRA, *J. Appl. Phys. D* **40** (2007), pp. 4155
- [56] C. TENDERO, *PhD Thesis* (2005), Université de Limoges
- [57] C. TENDERO, C. TIXIER, P. TRISTANT, J. DESMAISON, P. LEPRINCE, *Spectrochim. Acta B* **61** (2006), pp. 30
- [58] A. SCHÜTZE, J. JEONG, S. BABAYAN, J. PARK, G. SELWYN, R. HICKS, *IEEE Trans. Plasm. Sci.* **26** (1998), pp. 1694
- [59] J. DELACROIX, A. BERS, *Physique des plasmas* (1993), CNRS Editions
- [60] M. THOMACHOT, E. JOUVET, T. SINDZINGRE, B. PARBHOO, *17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-17)* (2005), pp. 490
- [61] A. DINKLAGE, T. KLINGER, G. MARX L. SCHWEIKHARD, *Plasma physics – confinement, transport and collective effects*, Springer Ed. (2005)
- [62] P. KOULIK, S. BEGOUNOV, S. GOLOVIATINSKII, *Plasm. Chem. Plasm. Process.* **19** (2) (1999), pp. 326
- [63] B. PAYA, P. FACHE, *Cahiers de l'Ingénierie* (1997)
- [64] J. SCHÄFER, R. FOEST, A. QUADE, A. OHL, J. MEISHSNER, K.D. WELTMANN, *Europ. Phys. J.* **54** (2009), pp. 211
- [65] J. PARK, I. HENINS, H.W. HERRMANN, G.S. SELWYN, J. Y JEONG, R.F. HICKS, D. SHIM, C.S. CHANG, *Appl. Phys. Lett.* **76** (3) (2000), pp. 290
- [66] H. KOINUMA, H. OHKUBO, T. HASHIMOTO, K. INOMATA, T. SHIRAISHI, A. MIYAGANA, S. HAYASHI, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992), pp. 817
- [67] J. JANCA, M. KLIMA, P. SLAVICEK, L. ZAJICKOVA, *Surf. Coat. Technol.* **116** (1999), pp. 551
- [68] H. KAKIUCHI, M. MATSUMOTO, Y. EBATA, H. OHMI, K. YOSHII, Y. MORI, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005), pp. 747
- [69] R. PEELAMEDU, D. KUMAR, S. KUMAR, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006), pp. 4013
- [70] C.I.M. BEENAKKER, *Spectrochim. Acta B* **31** (1976) pp. 486
- [71] M. JASINSKI, J. MIZERACZYK, Z. ZAKRZEWSKI, T. OHKUBO, J. CHANG, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **35** (2002), pp. 2280
- [72] M. MOISAN, G. SAUVE, Z. ZAKRZEWSKI, J. HUBERT, *Plasm. Sources Sci. Technol.* **3** (1994), pp. 592

- [73] P. P. WOSKOV, K. HADIDI, *IEEE Trans. Plasm. Sci.* **30** (2002), pp. 157
- [74] C. PAU, J. YAN, S. WYLIE, *XIII International Conference on Gas Discharges and Their Applications, Glasgow and UK* (2000), pp. 588.
- [75] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, J. ROSTAING, *Plasm. Sources Sci. Technol.* **10** (2001), pp. 394
- [76] 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)
- [77] K. GADONNA, O. LEROY, T. SILVA, P. LEPRINCE, C. BOISSE-LAPORTE, L.L. ALVES, *Europ. Phys. J. Appl. Phys.* **56** (2011), pp. 24008
- [78] K. GADONNA, *PhD Thesis* (2012), Université d'Orsay (Paris XI)
- [79] N. IKHLEF, M. MEKIDECHE, O. LEROY, A. TIBOUCHE, *Adv. Mater. Res.* **227** (2011), pp. 110
- [80] M. A. RAZZAK, S. TAKAMURA, S. SAITO, M. R. TALUKDER, *Contrib. Plasma Phys.* **50** (9) (2011), pp. 877
- [81] J. HENRIQUES, N. BUNDALESKA, E. TATAROVA, F.M. DIAS, C.M. FERREIRA, *Intern. J. Hydrog. Ener.* **36** (2011), pp. 354
- [82] J. HENRIQUES, E. TATAROVA, C. M. FERREIRA, *J. Appl. Phys.* **109** (2011), pp. 023301
- [83] Y.C. HONG, H. SUP UHM, S. CHEON CHO, *J. Korean Phys. Soc.* **53** (6) (2008), pp. 3223
- [84] Y.C. HONG, T. LHO, B. JU LEE, H. SUP UHM, O. KWON, S. HYUN LEE, *Curr. Appl. Phys.* **11** (3) (2011), pp. 520
- [85] T.S. KIM, S. SONG, K.M. CHUN, S.H. LEE, *Energy* **35** (2010), pp. 2743
- [86] S. TAKAMURA, S. SAITO, G. KUSHIDA, M. KANDO, N. OHNO, *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials* **130** (5) (2010), pp. 500
- [87] S. TAKAMURA, S. AMANO, T. KURATA, H. KASADA, J. YAMAMOTO, M. A. RAZZAK, G. KUSHIDA, M. KANDO, N. OHNO, *J. Appl. Phys.* **110** (2011), pp. 043301
- [88] L. ZAJÍČKOVÁ, O. JAŠEK, M. ELIÁŠ, P. SYNEK, L. LAZAR, O. SCHNEEWEISS, R. HANZLÍKOVÁ, *Pure Appl. Chem.* **82** (2010), pp. 1272
- [89] P. SYNEK, O. JAŠEK, L. ZAJÍČKOVÁ, B. DAVID, V. KUDRLE, N. PIZÚROVÁ, *Mat. Lett.* **65** (6) (2011), pp. 984
- [90] A. OBRUSNÍK, P. SYNEK, L. ZAJÍČKOVÁ, *Abstract of the CEITEC conference* (2012)
- [91] J. TORRES, J.J.A.M. VAN DER MULLEN, A. GAMERO, A. SOLA, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), pp. 051501
- [92] J.M. PALOMARES, E. IORDANOVA, E.M. VAN VELDHIJZEN, L. BAEDE, A. GAMERO, A. SOLA, J.J.A.M. VAN DER MULLEN, *Spectrochim. Acta B* **65** (2010), pp. 233
- [93] L.L. ALVES, R. ALVAREZ, L. MARQUES, S.J. RUBIO, A. RODERO, M.C. QUINTERO, *Europ. Phys. J.* **46** (2) (2010), pp. 21001
- [94] X. LANDREAU, B. LANFANT, T. MERLE, E. LABORDE, C. DUBLANCHE-TIXIER, P. TRISTANT, *Europ. Phys. J.* **65** (3) (2011), pp. 428
- [95] X. LANDREAU, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOU, C. LE NINIVEN, N. LORY, P. TRISTANT, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. 335
- [96] X. LANDREAU, P. CHAGNON, C. JAOU, C. DUBLANCHE-TIXIER, P. TRISTANT, *Comput. Mat. Sci.* **60** (2012), pp. 32
- [97] M. JIMENEZ-DIAZ, J. VAN DIJK, J. J. A. M. VAN DER MULLEN, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011), pp. 165203
- [98] S. KANAZAWA, R. DAIDAI, S. AKAMINE, T. OHKUBO, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008), pp. 5279
- [99] R.P. CARDOSO, T. BELMONTE, F. KOSIOR, G. HENRION, E. TIXHON, *Thin Solid Films* **519** (2011), pp. 4185
- [100] T. BELMONTE, T. GRIES, R. P. CARDOSO, G. ARNOULT, F. KOSIOR, G. HENRION, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** (2) (2011) pp. 024004

- [101] T. BELMONTE, G. ARNOULT, G. HENRION, T. GRIES, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (36) (2011), pp. 363001
- [102] M. JANIETZ, T. ARNOLD, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. S354
- [103] T. MERTENS, F.J. GAMMEL, M. KOLB, O. ROHR, L. KOTTE, S. TSCHÖCKE, S. KASKEL, U. KRUPP, *Intern. J. Adhesion & Adhesives* **34** (2012), pp. 54
- [104] D. MERCHE, N. VANDENCASTEELE, F. RENIERS, *Thin Solid Films* **520** (2012), pp. 4236
- [105] A. BATAN, N. MINE, B. DOUHARD, F. BRUSCIOTTI, I. DE GRAEVE, J. VERECKEN, M. WENKIN, M. PIENS, H. TERRY, J.J. PIREAUX, F. RENIERS, *Chem. Phys. Lett.* **493** (1-3) (2011), pp. 107
- [106] P.A. PREMKUMAR, S.A. STAROSTIN, M. CREATORE, H. DE VRIES, R.M.J. PAFFEN, P.M. KOENRAAD, M.C.M. VAN DE SANDEN, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010), pp. 635
- [107] N. BAHLOWANE, K. HÖINGHAUS, P.A. PREMKUMAR, D. LENOBLE, *Chem. Sci.* **3** (2012), pp. 941
- [108] D. TRUNEC, L. ZAJÍČKOVÁ, V. BURŠÍKOVÁ, F. STUDNIČKA, P. ŠTAHEL, V. PRYSIAZHNYI, V. PEŘINA, J. HOUDKOVÁ, Z. NAVRÁTIL, D. FRANTA, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010), pp. 225403
- [109] J. SCHÄFER, S. HORN, R. FOEST, R. BRANDENBURG, P. VASINA, K. DIETER-WELTMANN, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. S392
- [110] N.D. BOSCHER, P. CHOQUET, D. DUDAY, S. VERDIER, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010), pp. 171
- [111] N.D. BOSCHER, P. CHOQUET, D. DUDAY, S. VERDIER, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010), pp. 2248
- [112] S. UMMARTYOTIN, J. JUNTARO, M. SAIN, H. MANUSPIYA, *Carbohydrate Polymers* **86** (2011), pp. 342
- [113] MICHAEL T.P. MCCANN, DAMIAN A. MOONEY, DENIS P. DOWLING, J.M. DON MACELROY, *Thin Solid Films* **520** (2012), pp. 2626
- [114] S. BORNHOLDT, M. WOLTER, H. KERSTEN, *Eur. Phys. J. D* **60** (2010), pp. 660
- [115] S. FARRIS, L. INTROZZI, J.M. FUENTES-ALVENTOSA, N. SANTO, R. ROCCA, L. PIERGIOVANNI, *J. Agricultural Food Chem.* **60** (2012), pp. 790
- [116] P.R. CABARROCAS, T.T. NGUYEN, *Les plasmas froids : un excellent outil pour le nano* (2012), Edition CNRS
- [117] A. HOLLÄNDER, L. ABHINANDAN, *Surf. Coat. Technol.* **174** (2003), pp. 1177
- [118] L.A. GHEBER, *Handbook of biosensors and biochips* **46** (2007) Wiley
- [119] S. KIRAVITTAYA, H. HEIDEMEYER, O. G. SCHMIDT, S. KIRAVITTAYA, *Physica E* **23** (2004), pp. 259
- [120] A. KARMOUS, I. BERBEZIER, A. RONDA, *Phys. Rev. B* **73** (2006), pp. 075323
- [121] N. JIDENKO, C. JIMENEZ, F. MASSINES, J.P. BORRA, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007), pp. 4155
- [122] M. RAHMAN, R. AMSARANI, D. MOONEY, J. MACELROY, D. DOWLING, *J. Nanosci. Nanotech.* **9** (2009), pp. 3513
- [123] V. NALLADEGA, *Scanning probe microscopy – physical property characterization at nanoscale*, InTech Ed., Croatia (2012)
- [124] D. XIA, D. LI, Z. KU, Y. LUO, S.R. BRUEK, *Langmuir* **23** (10) (2007), pp. 5385
- [125] D. J. SROLOVITZ, *Acta Metall.* **37** (1989), pp. 621
- [126] S. C. JAIN, A. H. HARKER, R. A. COWLEY, *Phil. Mag. A* **75** (1997), pp. 1461
- [127] P.P. ZHANG, B. YANG, P.P. RUGHEIMER, M.M. ROBERTS, D.E. SAVAGE, F. LIU, M.G. LAGALLY, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009), pp. 175309
- [128] D. MARIOTTI, V. SVERCK, D. KIM, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007), pp. 183111
- [129] K. OSTRIKOV, *Plasma Nanoscience: Basic Concepts and Applications of Deterministic Nanofabrication* (2008), Wiley Editions (Weinheim)

- [130] Z. BOUCHKOUR, P. TRISTANT, E. THUNE, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOLU, R. GUINEBRETIERE, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2) (2011), pp. S586
- [131] H.S. NGUYEN, *PhD Thesis* (2012), Université Pierre et Marie-Curie *PhD Thesis* (2009), Université de Limoges
- [132] G. ARNOULT, T. BELMONTE, G.HENRION, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010), pp. 101505
- [133] K. OSTRIKOV, I. LEVCHENKO, S. XU, *Pure Appl. Chem.* **80** (9) (2008), pp. 1918
- [134] R. RICHARDS, *Surface and nanomolecular catalysis*, CRC Press (2006), pp. 378
- [135] S. ANDRIEU, P. MULLER, *Les surfaces solides : conception et methods*, EDP Sciences (2005)
- [136] M. VOLMER, A. WEBER, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926), pp. 277
- [137] F.C. FRANK, J. H. VAN DER MERWE, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198** (1949), pp. 205
- [138] J.N. STRANSKI, L. KRASTANOV, *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146** (1938), pp. 797
- [140] A. DUPRÉ, *Gauthier-Villars, Paris. 1869* (1869)
- [141] G. DENNLER, A. HOUDAYER, P. RAYNAUD, I. SÉGUY, Y. SÉGUI, M. R. WERTHEIMER, *Plasm. Polym.* **8** (1) (2003), pp. 43
- [142] D. DUDECK, A. YANGUAS-GIL, F. YUBERO, J. COTRINO, J.P. ESPINOS, W. DE LA CRUZ, A.R. GONZALEZ-ELIPE, *Surf. Sci.* **601** (2007), pp. 2231
- [143] Z.Y. ZHANG, M. LAGALLY, *Science* **276** (1997), pp. 377
- [144] R.F. XIAO, N.B. MING, *Phys. Rev. E* **49**, (1994) pp. 4720
- [145] B. LEWIS, D. S. CAMPBELL, *J. Vac. Sci. Technol.* **4** (1967), pp. 209
- [146] Y.W. MO, J. KLEINER, M. B. WEBB, M. G. LAGALLY, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), pp. 1998
- [147] A. PIMPINELLI, J. VILLAIN, D. E. WOLF, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), pp. 985
- [148] J.A. VENABLES, *Philos. Mag.* **27** (1973), pp. 697
- [149] D. DIJKKAMP, E. J. VAN LOENEN, H. B. ELSWIJK, A. YOSHIMORI, T. SHINJO, H. WATANABE, *In Ordering at Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin (1992), pp. 85.
- [150] N. KITAMURA, M. G. LAGALLY, M. B. WEBB, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), pp. 2082
- [151] D.W. POHL, R. MÖLLER, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, (1988), pp. 840
- [152] B.S. SWARTZENTRUBER, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), pp. 459
- [153] P.J. FEIBELMAN, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990), pp. 729
- [154] M. BOTT, M. HOHAGE, M. MORGENSTERN, TH. MICHELY, G. COMSA, *Phys. Rev. Lett* **76** (1996), pp. 1304
- [155] P. BEDROSSIAN, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), pp. 3648
- [156] Z.Y. ZHANG, F. WU, M.G. LAGALLY, *Surf. Rev. Lett.* **3**, (1996) pp. 1449
- [157] F. WU, *PhD Thesis* (1995), University of Wisconsin-Madison
- [158] H. RÖDER, E. HAHN, H. BRUNE, J.P. BUCHER, K. KERN, *Nature* **366** (1993), pp. 141
- [159] R.Q. HWANG, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER, R.J. BEHM, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), pp. 3279
- [160] H. BRUNE, *Surf. Sci.* **349** (1996), pp. L115
- [161] Z.Y. ZHANG, X. CHEN, M. G. LAGALLY, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), pp. 1829
- [162] P. MEAKIN, *Phys. Rev. A* **27** (1983), pp. 1495
- [163] M. HOHAGE, *Phys. Rev. Lett* **76** (1996), pp. 2366
- [164] S. PRATONTEP, M. BRINKMANN, F. NÜESCH, L. ZUPPIROLI, *Physical Review B* **69** (2004) pp. 165201
- [165] G.L. KELLOGG, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), pp. 1833
- [166] W. OSTWALD, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **34** (1900), pp. 495
- [167] J. JACOBSEN, K. JACOBSEN, P. STOLTZE, J.K. NØRSKOV, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1996), pp. 2295
- [168] S. ESCH, M. HOHAGE, TH. MICHELY, G. COMSA, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), pp. 518
- [169] O. FRUCHARD, *HdR*, Université Polytechnique de Grenoble (2003)
- [170] W. HAMD, *PhD Thesis* (2009), Université de Limoges

- [171] *L'auto-organisation : de la physique au politique*, Colloque de Cerisy, Edition Seuil (1983)
- [172] K. OSTRIKOV, I. LEVCHENKO, S. XU, *Pure App. Chem.* **80** (9) (2008), pp. 1909-1918
- [173] I. LEVCHENKO, K. OSTRIKOV, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2007), pp. 2308
- [174] I. LEVCHENKO, K. OSTRIKOV, E. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006), pp. 223108
- [175] K. OSTRIKOV, *Phys. Plasm.* **18** (2011) pp. 057101
- [176] I. LEVCHENKO, S. KUMAR, M.M.A YAJADDA, Z.J. HAN, S. FURMAN. K. OSTRIKOV, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) pp. 174020
- [177] A.D. ARULSAM, K. OSTRIKOV, *Phys. Lett. A* **373** (2009), pp. 2272
- [178] D.J. EAGLESHAM, M. CERULLO, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), pp. 1943
- [179] J. TERSOFF, C. TEICHERT, M.G. LAGALLY, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), pp. 1675
- [180] C. PIESTER, M. LANNOO, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), pp. 93
- [181] G. ARNOULT, T. BELMONTE, F. KOSIOR, M. DOSSOT, G.HENRION, *J. Appl. Phys.* **44** (2011), pp. 174022
- [182] V.A. SHCHUKIN, D. BIMBERG, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999), pp. 1125
- [183] C.J. BRINKER, Y. LU, A. SELLINGER, H. FAN, *Adv. Mater.* **11** (1999), pp. 579
- [184] C. SANCHEZ, B. LEBEAU, F. CHAPUT, J.P. BOILOT, *Adv. Mater.* **15** (2003), pp. 1969
- [185] M. ADACHI, J.D. LOCKWOOD, *Self-Organized Nanoscale Materials*, Springer Editions (2006)
- [186] L. PERSICHETTI, A. CAPASSO, S. RUFFELL, A. SGARLATA, M. FANFONI, N. MOTTA, A. BALZAROTT, *Thin Sol. Films* **519** (13) (2011), pp. 4207
- [187] C. TAYLOR, E. MAREGA, E.A STACH, G. SALAMO, L. HUSSEY, M. MUNOZ, A. MALSH, *Nanotechnology* **19** (2008), pp. 015301
- [188] H. HEINZELMANN, *SPM Tools and Self-Assembly: Ways to Pattern Surfaces on the Nanoscale*, Basel Conference (2006)
- [189] L.H. NGUYEN, V. LETHANH, D. DEBARRE, V. YAM, M. HALBWAX, M. EL KURDI, D. BOUCHIER, P. ROSNER, M. BECKER, M. BENAMARA, H.P. STRUNK, *Appl. Surf. Sci.* **224** (2004), pp. 138
- [190] S.M. YANG, S.G. JANG, D.G. CHOI, S. KIM, H. KYUN YU, *Small* **2** (4) (2006), pp. 475
- [191] C. HAGINOYA, M. ISHIBASHI, K. KOIKE, *Appl. Phys. Lett.* **71** (20) (1999), pp. 2934
- [192] E. THUNE, A. BOULLE, D. BABONNEAU, F. PAILLOUX, W. HAMD, R. GUINEBRETIERE, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009), pp. 928
- [193] M.P. PILENI, *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures* (2005), Wiley, ISBN 3-527-31170-X
- [194] D. VASILESKA, *Cutting Edge Nanotechnologies*, In Tech Editions (Croatia), ISBN 978-953-7619-93-0
- [195] Y. MASUDA, *Nanocrystal*, In Tech Editions (Croatia), ISBN 978-953-307-199-2
- [196] W.K. BURTON, N. CABRERA, F.C. FRANK, *Philos Trans. R. Soc. A* **243** (1951), pp. 299
- [197] A.K. MYERS-BEAGHTON, D.D. VVEDENSKY, *Phys. Rev. A* **44** (4) (1991), pp. 2457
- [198] S.V. VLADIMIROV, K. OSTRIKOV, *Plasm. Polym.* **8** (2) 2003, pp. 135
- [199] B. KHONG, *PhD Thesis* (2007), Université de Toulouse
- [200] M. ROUSSEAU, *PhD Thesis* (2009), Université de Toulouse
- [201] L. GERRER, *PhD Thesis* (2011), Université de Grenoble
- [202] M. SOPINSKY, V. KHOMCHENKO, *Curr. Opin. Solid State. Mat. Sci.* **7** (2003), pp. 109
- [203] R. WILLIAMS, *Phys. Rev. A* **56** (9) (1965), pp. 140
- [204] Z.A. WEINBERG, W.C. JOHNSON, M.A. LAMPERT, *Appl. Phys Lett.* **25** (1) (1974), pp. 43
- [205] B. BALLAND, G. BARBOTIN, *Instabilities in Silicon Devices* **2** (1989), Elsevier Editions
- [206] L. QIAN, F. TENG, Z. XU, S. YANG, Y. HOU, X. XU, *Physica B* **403** (2008), pp. 1978
- [208] SESSI - *Service des études et des statistiques industrielles*, ISSN 1625 – 1555, pp. PI047
- [209] J. UBRIG, *PhD Thesis* (2007), Ecole Polytechnique

- 
- [210] A.G. ERLAT, B.C. WANG, R.J. SPONTAK, Y. TROPSHA, K.D. MAR, D.B. MONTGOMERY, E.A. VOGLER, *J. Mater. Res.* **15** (2000), pp. 717
- [211] Y. LETERRIER, *Prog. Mater. Sci.* **48** (2003), pp. 55
- [212] A.W. OTT, R.P. CHANG, *Mater. Chem. Phys.* **58** (1999), pp. 132
- [213] Y.G. TROPSHA, N.G. HARVEY, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), pp. 2259
- [214] J. L. FELTS, A. D. GRUBB, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(4) (1992), pp. 1681
- [216] H. CHATHAM, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996), pp. 1
- [217] L. ROUAÏ, C. TRAPES, *Techniques de l'Ingénieur* **RE65** (2006), pp. 1
- [218] M. GLAD, O. NORRLOW, B. SELLERGREN, N. SIEGBAHN, K. MOSBACH, *J. Chrom.* **347** (1985), pp. 11
- [219] S.P. FODOR, J.L. READ, M.C. PIRRUNG, L. STRYER, A.T. LU, D. SOLAS, *Science* **251** (4995) (1991), pp. 773
- [220] M.B. MILLER, Y.W. TANG, *Clin. Microbiol. Rev.* **22** (4) (2009), pp. 611
- [221] G. PAUMIER, *PhD Thesis* (2008), Université de Toulouse
- [222] P. YAGER, T. EDWARDS, E. FU, K. HELTON, K. NELSON, M.R. TAM, B.H. WEIGL, *Nature* **442** (7101) (2006), pp. 418
- [223] H. TAHA, R. S. MARKS, L. A. GHEBER, I. ROUSSO, J. NEWMAN, C. SUKENIK, A. LEWIS, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), pp. 1043
- [224] K. H. KIM, N. MOLDOVAN, H.D. ESPINOSA, *Small* **1** (2005), pp. 635
- [225] R.D. PINER, J. ZHU, F. XU, S. H. HONG, C.A. MIRKIN, *Science* **285** (1999) pp. 663
- [226] S.Q. SUN, M. MONTAGUE, K. CRITCHLEY, M.S. CHEN, W.J. DRESSICK, S.D. EVANS, G.J. LEGGETT, *Nano Lett.* **6** (2006), pp. 33





# Chapitre 2

## Moyens expérimentaux

### 2.1 Introduction

Ce court chapitre est consacré à la présentation des moyens expérimentaux employés pour mener notre étude à son terme. Le détail du procédé AP-PECVD utilisé, avec pour source la torche à injection axiale (TIA), fera l'objet d'une première partie. Nous dresserons, tout d'abord, un bref historique de la construction de la TIA avant de décrire les grandeurs physiques associées au plasma développé par ce système. Les récents développements du procédé, notamment l'intégration d'un système de régulation de la température du substrat dont nous avons assuré la conception et la mise en œuvre, compléteront cette première partie.

Dans une seconde partie, nous dresserons le bilan des techniques de caractérisation morphologiques et structurales employées pour l'étude des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés par la TIA. Les fondamentaux de chacune de ces techniques seront tout d'abord rappelés. La présentation des dispositifs utilisés sera ensuite détaillée. Dans un dernier temps, nous décrirons l'outil de spectroscopie d'émission optique permettant l'analyse de la phase plasma et utilisé afin de compléter l'analyse du matériau en couche.

### 2.2 Dispositif de dépôt plasma

Le système de dépôt employé pendant ces trois années de thèse est une torche plasma micro-ondes à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique, initialement conçue par Moisan *et al.* [1] en 1993. Son développement est actuellement poursuivi par 13 équipes de recherche internationales<sup>1</sup>.

#### 2.2.1 La torche à injection axiale

L'outil TIA constitue le moyen de dépôt des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  étudiés dans notre travail. Au cours des 9 dernières années au laboratoire SPCTS, il a été continuellement développé afin d'optimiser son rendement énergétique et chimique. Rappelons, tout d'abord, l'historique de construction de ce procédé avant de nous intéresser aux développements les plus récents liés aux applications de dépôt d'oxyde, aux principes généraux de mise en œuvre ainsi qu'aux grandeurs physiques caractéristiques qui lui sont associées.

##### 2.2.1.1 Historique de la TIA utilisée

Afin de fournir une alternative aux sources plasma micro-ondes de l'époque, Moisan *et al.* développent entre 1987 et 1993 la torche à injection axiale possédant une architecture proche des systèmes ICP et MPT, mais au débit de fonctionnement plus faible (typiquement 5 Lmin<sup>-1</sup>) et à la sensibilité à la vapeur d'eau bien moindre. Par ailleurs, une géométrie plus compacte, une bonne stabilité à l'air, puis des températures et densités électroniques relativement élevées font partie des requêtes liées à la construction de ce dispositif. En 1994, les usages de la torche à injection axiale prévus par Moisan sont doubles [2] : ils s'inscrivent à la fois dans la détection chimique élémentaire associée à une sensibilité proche (ou en-deçà) du ppb<sup>2</sup>, et à la fois dans le dépôt de films minces à des vitesses compétitives par rapport à celles rencontrées avec les

---

<sup>1</sup> Valeur estimée sur la base des publications répertoriées entre les années 2010 et 2012. Se référer à la section 1.4.2.4 pour le détail du travail de chacune des équipes de recherche.

<sup>2</sup> ppb : (litt. *Part Per Billion*), partie par milliard.

systèmes de cavité Beenakker [3] et surfatron [4, 5] du moment. L'atout majeur de la TIA permettant d'atteindre ces deux objectifs réside essentiellement dans son pouvoir excitatif élevé lié à une puissance micro-ondes augmentée.

La torche plasma utilisée dans le cadre de cette thèse a été fournie au SPCTS par le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP, Université Paris Sud, Orsay) en 2002. Les premiers travaux de recherche employant ce procédé ont été conduits par Claire Tendero entre 2002 et 2005 [6] pour la préparation de surfaces métalliques, plus particulièrement le dégraissage et l'oxydation de surface d'alliage aluminium Al2024 avant revêtement peinture d'une part et le décapage de TA6V avant soudage d'autre part. Entre 2005 et 2009, ce travail a été poursuivi par Syed Salman Asad [7], qui a notamment amélioré le procédé en stabilisant le transfert d'énergie pendant le traitement, puis a initié le dépôt de couches micrométriques organosiliciées.

### 2.2.1.2 Principe de fonctionnement de la TIA

Le dispositif représenté en figure 2.1 fonctionne selon le même principe « transition guide d'onde – ligne coaxiale » que la torche à injection axiale décrite à la section 1.4.2.3. Le magnétron génère des micro-ondes à des fréquences comprises dans la gamme 2,425-2,475 GHz et centrées sur 2,45 GHz pour un fonctionnement à la puissance maximale (1000 W). Pour des puissances de l'ordre de 600 W, cette gamme se décale sur l'intervalle 2,405 - 2,455 GHz. Les micro-ondes produites transitent par l'intermédiaire d'un circuit composé de guides rectangulaires et coaxiaux. Ces ondes sont ainsi conduites jusqu'à l'extrémité de la buse où s'écoule le gaz qui passe à l'état plasma grâce à l'énergie transférée aux électrons. L'amorçage du plasma s'opère à l'aide d'une tige conductrice qui joue le rôle d'antenne. L'injection des gaz s'effectue au niveau de la ligne coaxiale. Celle-ci possède une double paroi qui permet d'obtenir deux flux de gaz disjoints : un flux central permet d'entretenir le plasma tandis que l'autre, appelé flux de gainage, permet de contrôler l'environnement du jet plasma. Dans le cadre de notre travail, seul le système d'injection central a été employé. En amont de la ligne coaxiale, figure un système particulier d'injection des gaz. Celui-ci comprend un circuit primaire alimentant la torche en gaz plasmagène (argon) et un circuit secondaire transitant par le bulleur métallique renfermant le précurseur (hexaméthylsiloxane - HMDSO). Un débitmètre (*Brooks Smart Flow 5850S*) est installé sur chacun des deux circuits ; ainsi le débit de gaz plasmagène peut être contrôlé sur la plage 0 - 20 L/min tandis que le débit du gaz porteur peut être réglé entre 0 et 0,1 L/min. A la confluence des deux circuits, les gaz sont mélangés puis régulés en pression à l'aide d'un contrôleur unique situé en aval (*Brooks Pressure Controller 5866*) et travaillant sur la plage  $10^5 - 4.10^5$  Pa.

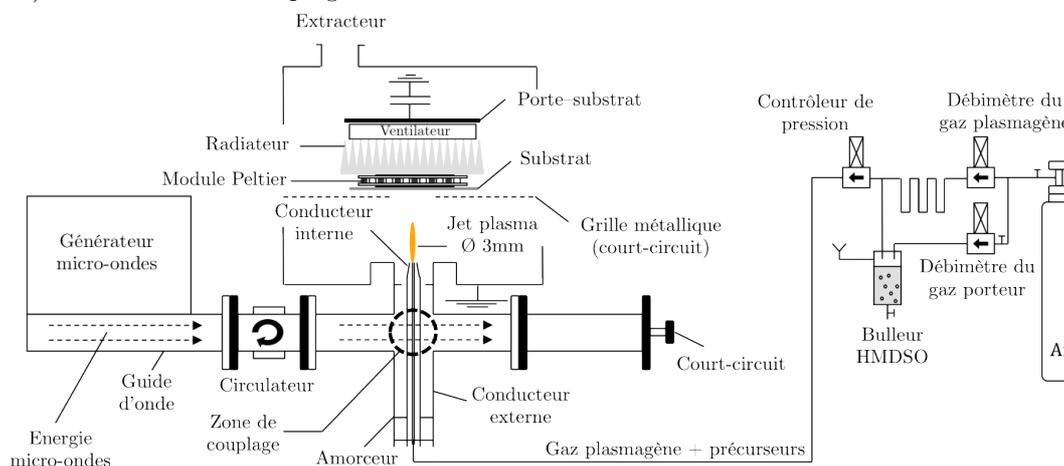


FIG. 2.1 – Schéma de principe de la torche à injection axiale (TIA) utilisée dans notre travail, développée d'après le modèle de Leprince et al. [8]

Précisons que la puissance incidente communiquée à l'ensemble du dispositif par le générateur micro-onde n'est pas entièrement transférée au plasma : une partie non-négligeable est perdue par réflexion ou dissipée dans l'atmosphère ambiante. L'optimisation du transfert d'énergie passe donc par la minimisation de la puissance réfléchie et de la puissance dissipée. Cet objectif a été atteint au cours de travaux précédents par la modélisation du couplage électromagnétique au sein de la torche [7]. Cette simulation a ainsi permis d'ajuster la longueur du guide d'onde et la profondeur de la cavité inférieure (par l'utilisation de court-circuits) de manière à maximiser ce transfert.

Outre la diminution du rendement énergétique de la TIA, la puissance réfléchie peut impacter défavorablement certains éléments du montage, dont le magnétron par exemple et altérer son fonctionnement sur le long terme. Pour éviter cet endommagement, la tête du

magnétron est pourvue d'un circulateur assurant le passage des micro-ondes en sens unique.

Afin de pouvoir assurer le développement technologique de notre procédé de dépôt (ajout de nouveaux éléments, modification d'éléments déjà existants), celui-ci a fait l'objet d'une analyse CAO (Conception Assistée par Ordinateur) sous Solidworks® et l'ensemble de la structure a donc été virtualisée selon les cotations exactes du dispositif réel. L'assemblage CAO en question a été mis en ligne sur un Cloud prévu à cet effet. Il est accessible librement au travers des liens suivants : <http://cl.ly/0n0e2I1l410x> (O.S. Windows) et <http://cl.ly/381646053l2g> (O.S. Mac).

### 2.2.1.3 Détail de l'échangeur thermique

Le module Peltier est l'élément central du système de régulation de température du substrat que nous avons développé. Il s'agit d'un échangeur thermique composé de deux plaques d'alumine séparées par des semi-conducteurs alternativement de type N et P. L'évacuation de la chaleur produite sur la face chaude est assurée par un radiateur de type peigne couplé à un ventilateur à ailettes. Pour faciliter le refroidissement du substrat d'une part et l'évacuation de la chaleur d'autre part, une pâte thermique à base d'argent et de conductivité thermique élevée est intercalée entre les différents éléments. Elle permet d'atténuer les effets de la rugosité et d'optimiser ainsi la surface d'échange thermique. Un grand nombre de systèmes emploient déjà le module Peltier pour refroidir certains éléments sensibles à la température en exploitant l'effet thermoélectrique Peltier (ou Seebeck inverse [9]). C'est le cas par exemple de plusieurs appareillages photographiques intégrant des capteurs CCD ou des microprocesseurs. Le principe général de fonctionnement du module est rappelé brièvement en figure 2.2.

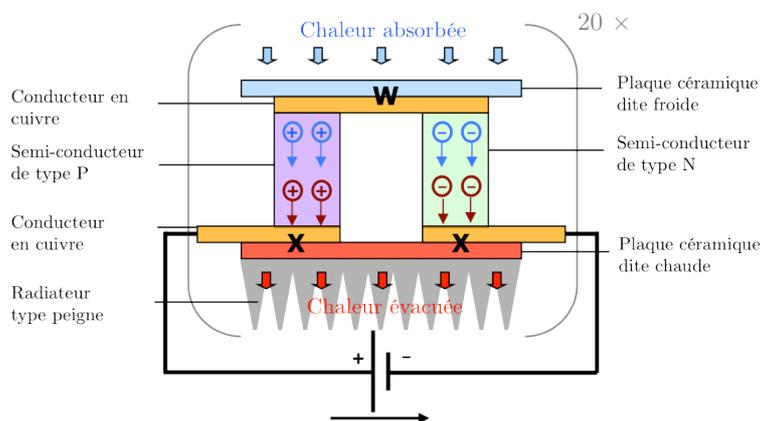


FIG. 2.2 – Schéma d'un couple élémentaire N-P exploitant l'effet Peltier dans le module de régulation Peltier

Lorsqu'une tension est appliquée à ses bornes, le module Peltier génère une différence de température entre ses deux faces en céramique. La différence de température varie en fonction de la tension d'alimentation, de la température moyenne des deux faces et du flux de chaleur (interne et externe) que reçoit la face froide. Ce processus d'échange thermique, appelé effet Peltier, est lié à un effet électromoteur, c'est à dire à un transport d'entropie par les porteurs de charge (électrons ou trous) au sein du matériau. Ainsi, une absorption de chaleur au point W (schéma de principe Fig. 2.2 ci-dessus) est causée par le gain d'entropie des électrons et trous passant du semi-conducteur de type N (donneur) au matériau semi-conducteur de type P (accepteur). Inversement, électrons et trous perdent de l'entropie en effectuant le trajet P→N aux points X (il y a donc libération de chaleur). Ces gains et pertes d'entropie traduisent tantôt la transition d'un niveau de haute énergie vers un niveau de basse énergie, tantôt l'inverse. D'un point de vue cinétique, à la jonction P-N, la conductivité est grande et les électrons accélèrent continûment, provoquant la libération de chaleur ; en revanche à la jonction N-P, il y a décélération des électrons, impliquant une baisse de température. Suite à sa conception, l'intégration du système de régulation complet (module Peltier + radiateur + ventilateur) à l'intérieur du réacteur a nécessité de connaître l'évolution du bilan thermique<sup>3</sup> sur la face froide du module pendant le traitement, ceci afin d'établir un protocole de régulation idoine de l'appareil. Cette partie de notre travail fait l'objet de l'annexe A de ce mémoire. Par ailleurs, précisons que ce module n'a pas été intégré au procédé dès le début de la thèse. Une partie importante de notre travail (chapitre III) s'est donc effectuée sans système de régulation.

<sup>3</sup> Le bilan thermique est fonction de la puissance de réfrigération due à l'effet Peltier, de la puissance dissipée par effet joule dans le module, de la puissance amenée au module par conduction depuis la face chaude et de la puissance externe amenée par conduction via le substrat de silicium

### 2.2.1.4 Paramètres physiques caractéristiques

Sur la base des mesures spectroscopiques effectuées par Jonkers *et al.* [10] puis par Timmermans *et al.* [2], plusieurs paramètres caractéristiques du plasma produit par la TIA ont été dégagés. Selon la géométrie de la buse de la TIA, ces paramètres sont assujettis à de faibles variations. Nous choisissons d'en rappeler quelques valeurs dans le tableau 2.1 ci-dessous et de les comparer à celles obtenues dans le cas des deux systèmes ICP et MPT à la géométrie voisine de la TIA.

Dans le cas d'une application de la TIA pour le dépôt de films minces, une température élevée des lourds favorise la dissociation des précurseurs gazeux et augmente le rendement du dépôt par rapport aux systèmes MPT et ICP. Pour des applications de détection et d'analyse élémentaire, une température électronique élevée est en revanche très souhaitable car elle permet d'exciter au mieux les niveaux énergétiques des espèces à analyser, ceci permet alors, sous réserve d'outils spectrochimiques adaptés, d'accroître la sensibilité de l'appareillage et de descendre au-dessous de la limite du ppb à laquelle se heurtent les systèmes ICP et MPT.

Paramètres caractéristiques	TIA	MPT	ICP
Densité électronique $n_e$ ( $m^{-3}$ )	$\sim 3 \cdot 10^{21}$	$\sim 3 \cdot 10^{20}$	$\sim 2 \cdot 10^{21}$
Température électronique $T_e$ (K)	$20 \cdot 10^3$	$18 \cdot 10^3$	$12 \cdot 10^3$
Température des lourds $T_h$ (K)	$1 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^3$
Degré d'ionisation (‰)	1	0.1	2
Puissance appliquée P (W)	400-2200	50-300	500-1800
Dimension du plasma (mm)	$\emptyset 0,1 \times 5$	$\emptyset 0,2 \times 4$	$\emptyset 2 \times 5$
Longueur caractéristique d'observation d'un gradient de $n_e$ (mm)	$\sim 0,07$	$\sim 0,07$	$\sim 1$
Longueur caractéristique d'observation d'un gradient de $T_e$ (mm)	$\sim 0,01$	$\sim 0,01$	$\sim 2$
Fréquence d'excitation standard (GHz)	2,46	2,46	10-100
Gaz d'usage typiques	Ar, He, CO <sub>2</sub> , air	Ar, He	Ar
Débits de gaz (L.min <sup>-1</sup> ) (entrée/inter/sortie)	(3-6)/-/-	(0.2-0.4)/(0.4)/-	1/(0-1)/(10-20)
Épaisseur de peau $\delta$ (mm)	$\sim 0,1$	$\sim 0,1$	$\sim 2$

TAB. 2.1 – Paramètres plasma caractéristiques de la TIA, de la MPT et de l'ICP mesurés en utilisant l'argon comme gaz plasmagène, d'après [11].

A partir de la géométrie du plasma et des distributions des valeurs de  $n_e$ ,  $T_e$ ,  $T_h$  mesurées par Jonkers *et al.*, Timmermans *et al.* [11], mais aussi plus récemment par Gadonna *et al.* [12, 13], trois zones caractéristiques ont été distinguées au sein du plasma d'une TIA (Fig. 2.3):

- Une première zone de géométrie conique située immédiatement au-dessus de la buse d'éjection : cette zone, surnommée « dard », est la partie ionisante du plasma ; la température du gaz y est faible ( $T_h < 10^3$  K) tandis que la température électronique et la densité électronique y sont élevées ( $T_e \sim 22 \cdot 10^3$  eV et  $n_e \sim 3 \cdot 10^{21} m^{-3}$  respectivement). Cette zone s'étend sur une hauteur de 7 à 13 mm pour un diamètre de 2 mm à la base (qui correspond au diamètre de l'orifice de sortie de la buse).
- Une seconde zone située à l'extrémité du dard peut être distinguée : elle commence au point de convergence du cône et continue dans la direction de propagation du flux sur quelques millimètres. En fonction du débit de gaz en sortie, cette zone s'étend entre 8 et 14 mm au delà de la buse. Par comparaison avec la zone conique, la température du gaz est plus élevée ( $T_h \sim 2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^3$  K) tandis que les températures et densités électroniques sont légèrement plus faibles ( $T_e \sim 17 \cdot 10^3$  eV et  $n_e \sim 1 \cdot 10^{20} m^{-3}$  respectivement). La géométrie de cette seconde zone est approximativement celle d'un cylindre d'une hauteur de 2 à 5 mm pour un diamètre de 2 à 3 mm.
- Une troisième et dernière zone, appelée panache, désigne la partie divergente du jet plasma. Aux plus faibles débits de gaz (inférieurs à 0,5 L.min<sup>-1</sup>), cette zone peut s'étendre sur près de 40 cm pour un diamètre de l'ordre de 6 cm. Cependant, sa longueur dans des conditions de travail standard (3-6 L.min<sup>-1</sup>) approche plutôt des 5 cm pour un diamètre de l'ordre de 2 cm. Au sein de cette zone, la température locale du gaz dépasse les  $4 \cdot 10^3$  K tandis que la densité électronique descend en-dessous du seuil de détection de  $3 \cdot 10^{18} m^{-3}$  lié à la méthode de mesure par élargissement de la raie d'émission H $\beta$ . À l'identique, la température électronique n'est plus mesurable.

La figure schématique 2.3 ci-dessous récapitule les trois zones du plasma de la TIA décrites ci-dessus.

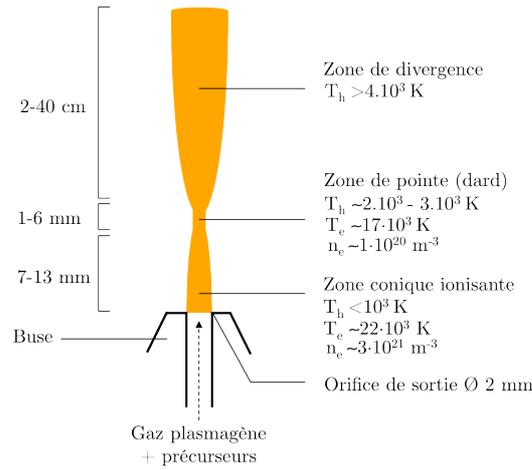


FIG. 2.3 – Schéma des zones caractéristiques du plasma issu d'une torche à injection axiale à la pression atmosphérique. Les dimensions exactes de chacune de ces zones dépendent principalement de la puissance micro-onde appliquée ainsi que des débits de gaz plasmagènes.

## 2.2.2 Gaz et matériaux utilisés

Cette sous-partie présente brièvement les matériaux et types de gaz utilisés pour le dépôt des films organosiliciés. Les préparations de surface (polissage, patterning, métallisation lavage chimique...etc.) ne seront en revanche évoqués qu'aux chapitres III, IV et V dans le contexte des applications développées.

### 2.2.2.1 Substrats de dépôts

Des wafers de silicium monocristallins orientés (100) constituent les substrats utilisés pour le dépôt des films organosiliciés d'épaisseurs micrométrique et nanométrique. En comparaison des autres éléments métalloïdes de la classification périodique, le silicium présente d'excellentes propriétés d'adhérence avec son oxyde du fait de la proportion peu élevée de défauts d'interfaces et de la présence d'une couche d'oxyde native de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  minimisant les désaccords paramétriques de réseaux. Par ailleurs, la relative transparence du silicium dans la gamme des infra-rouges est tout à fait adaptée à l'analyse d'un dépôt : cette transparence permet d'évaluer avec une grande précision la nature et la distribution des liaisons chimiques au sein de ce dépôt aussi bien par des méthodes en transmission qu'en réflexion spéculaire pour les films les plus minces. Quelques-unes des propriétés générales (physiques, atomiques et générales) de ces wafers sont rappelées dans le tableau 2.2 ci-dessous. A titre de comparaison, les propriétés physico-chimiques d'une silice vitreuse stœchiométrique ( $\text{SiO}_2$ ) déposée par PECVD sont mises en vis-à-vis. Les écarts de propriétés sont relativement faibles dans l'ensemble, à l'exception de la conductivité thermique où la différence est de 2 ordres de grandeurs. Notons enfin que le paramètre cristallin des films n'est pas énoncé pour les films siliciés car ceux-ci sont précisément amorphes. Toutefois, l'écart entre 2 atomes de silicium est de 3,05 Å contre 2,34 Å dans le silicium cristallin. Autrement dit, l'oxydation d'un atome de silicium correspond à un accroissement relatif en volume d'un facteur  $\sim 2,35$ , engendrant un certain nombre de défauts d'interface (cf. 1.3.2.3).

Propriétés générales	Wafer Si(100)	Film $\text{SiO}_2$ vitreux
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,34	1,18
Epaisseur du wafer (mm)	$525 \pm 25$	-
Résistivité électrique ( $\Omega.\text{cm}$ )	6,5-7,5	Varie fortement
Rugosité native (Å)	$50 \pm 5$	-
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	2,6	0,75
Conductivité thermique à 300 K ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	$\sim 150$	$\sim 1,4$
Conductivité électrique à 300 K ( $\text{S.m}^{-1}$ )	$2,52.10^{-4}$	Varie fortement
Chaleur massique à 300 K ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	705	$\sim 750$
Dureté (GPa)	$\sim 11$	$5 \pm 3$
Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1414	1650
Paramètre cristallin (Å)	2,34	-

TAB. 2.2 – Propriétés générales, physiques et atomiques des wafers de Si(100) utilisés pour le dépôt de films minces organosiliciés. Les données rapportées sont, à l'exception de la dureté, établies par le fournisseur Neyco®.

### 2.2.2.2 Gaz plasmagène

Le gaz plasmagène utilisé dans cette thèse est de l'argon industriel (pureté : 99%, contenant des impuretés comme O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O). Son inertie chimique, son faible coût<sup>4</sup> et son aptitude à passer aisément à l'état plasma constituent les raisons de son choix. Outre les impuretés, nous montrerons aux chapitres IV et V que le plasma développé en sortie de buse n'est pas exclusivement formé à partir de l'argon introduit. En effet, une quantité non-négligeable d'oxygène et d'azote ambiant est incorporée au sein du plasma par des mouvements de turbulences à proximité de la buse. D'après les études menées par Tendero *et al.* [6], lorsque la quantité d'oxygène incorporée excède 2% en volume, la stabilité du plasma n'est plus garantie.

### 2.2.2.3 Précurseur du dépôt

La sûreté, le bas coût et les propriétés physico-chimiques particulières font partie des avantages que possèdent les précurseurs organosiloxanes par rapport aux autres monomères contenant du silicium. Au sein de la famille des organosiloxanes, l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), ou bis(triméthylsilyl)éther, est le plus utilisé de tous et fait l'objet de très nombreuses études : étude de sa cinétique de décomposition par diagnostics plasma [14, 15, 16], caractérisation des films minces formés suite à cette décomposition [17, 18, 19, 20].

Une molécule de HMDSO est composée de deux atomes de silicium triméthylés liés entre eux par un atome d'oxygène. La molécule, symétrique autour de cet atome d'oxygène, semble donc bien adaptée à l'obtention de films de type SiO<sub>x</sub> car la liaison Si-O-Si est déjà présente au sein du précurseur. Toutefois, pour réaliser des couches minces de SiO<sub>2</sub>, cette molécule est sous-stœchiométrique en oxygène et un apport supplémentaire est nécessaire. L'hexaméthylidisiloxane utilisé dans ce travail se présente sous la forme d'un liquide transparent fourni par Alfa Aesar et contenant 2% d'impuretés (traces d'eau) en volume. Sa température d'ébullition élevée (~101°C) en comparaison des autres organosiloxanes permet de réguler avec beaucoup de fiabilité les quantités injectées dans la torche. En effet, le dispositif de dépôt comprend un système de bullage utilisant un gaz porteur d'argon où la quantité de précurseur peut être estimée par l'équation :

$$\frac{Q_{pre}}{Q_{tot}} = \frac{P_{pre}}{P_{tot}} \quad \text{EQ. 2.1}$$

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. Ainsi, pour maîtriser la quantité de précurseur, il est nécessaire de maîtriser le débit de gaz porteur mais aussi la pression totale et la pression partielle de précurseur. La valeur de  $P_{tot}$  est de 3,4 bars dans notre travail. Cette valeur est notamment rappelée en annexe B de ce mémoire. Cette annexe fournit également un protocole détaillé d'élaboration d'un dépôt de silice.

## 2.3 Techniques de caractérisation

Cette section est scindée en deux sous-parties distinctes : dans un premier temps, après avoir rappelé quelques notions théoriques, nous décrivons les dispositifs expérimentaux employés dans le cadre de cette thèse afin de déterminer la morphologie superficielle des couches minces (MEB, AFM, profilométrie), leur composition chimique (FTIR, XPS, NRA, RBS, ERDA), leur structure et microstructure (FTIR, XPS), et enfin leurs propriétés mécaniques (nano-indentation, nano-scratch). Dans un second temps, nous décrirons l'outil spectroscopique (OES) utilisé dans notre travail afin d'obtenir des informations sur la phase plasma.

### 2.3.1 Moyens de caractérisations des films minces

#### 2.3.1.1 Caractérisation morphologique des films

Les moyens de caractérisation morphologiques employés dans cette thèse sont nombreux. Par souci de concision, nous ne détaillerons que les caractéristiques du microscope électronique à balayage et du microscope à force atomique, qui sont les deux outils les plus utilisés dans notre travail.

<sup>4</sup> L'argon industriel est isolé du reste de l'air liquide par fractionnement et est donc facile à produire en grande quantité et à bas coût car l'atmosphère terrestre en contient près de 1 % (0,933 %).

### Le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG)

Physiquement, le MEB est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface, ceci sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires balayant la surface. Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. L'instrument permet de former un pinceau quasiment parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, tels que des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux lors du balayage de la surface et d'en former diverses images. La source d'électrons la plus usuelle est obtenue en chauffant à très haute température un filament de tungstène en forme de pointe (cas du MEB utilisé dans notre travail). Par effet thermo-électronique, le filament émet un faisceau d'électrons focalisé localement. L'efficacité de cette source électronique est définie par sa brillance B, c'est-à-dire sa densité d'émission électronique par unité d'angles solides. L'utilisation de sources dites à émission de champ (*Field Emission Gun*) permet, par rapport aux sources thermo-électroniques, d'améliorer considérablement la brillance d'un facteur cent à mille. Elles procèdent par extraction directe ou amplification de l'extraction des électrons par l'application d'un champ électrique très intense en pointe de cathode (ici la cathode est une pointe métallique) qui abaisse la barrière de potentiel. Elles nécessitent cependant un vide plus poussé ( $<10^{-7}$  Pa).

Dans le cas présent, les images MEB-FEG (i.e. MEB - *Field Electron Gun*) de nos échantillons ont été réalisées sur un appareil Zeiss SUPRA 40 équipé d'une colonne GEMINI (gamme de puissance 1-25 kV). Nous avons principalement effectué des fractographies transversales des couches pour obtenir des indications sur leur épaisseur, leur compacité, leur adhérence au substrat et leur morphologie de croissance. Les échantillons d'épaisseurs micrométriques ont pratiquement tous été clivés après un court trempage dans l'azote liquide afin d'obtenir une coupure nette. La résolution latérale atteinte pour ces échantillons est inférieure à 10 nm. Les échantillons d'épaisseurs nanométriques (et indents) ont été systématiquement observés en vue de dessus à l'aide du mode SE2 (électrons rétrodiffusés émergents) et au maximum de tension de l'appareil, ceci afin de maximiser le contraste chimique.

### Le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM, figure 2.4) appartient à la famille des microscopes à champ proche et permet une observation de la surface jusqu'à l'échelle atomique. Sa capacité à effectuer de l'imagerie 3D lui permet de retranscrire la topographie de surface des couches minces. Les hauteurs mesurables s'échelonnent entre 0,1 nm et quelques dizaines de micromètres. Par ailleurs, les dimensions de l'image obtenue sont comprises entre  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  et  $150 \times 150 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Physiquement, l'imagerie AFM est basée sur la mesure des forces entre un fin stylet et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité. Pendant le balayage de la pointe au voisinage du substrat, les forces d'interaction mises en jeu modifient la déflexion ou la torsion statique (ou oscillante) du stylet. Grâce à la déviation d'un faisceau lumineux réfléchi par l'extrémité du stylet, ces déformations sont mesurées et retranscrivent la topographie tridimensionnelle de la surface.

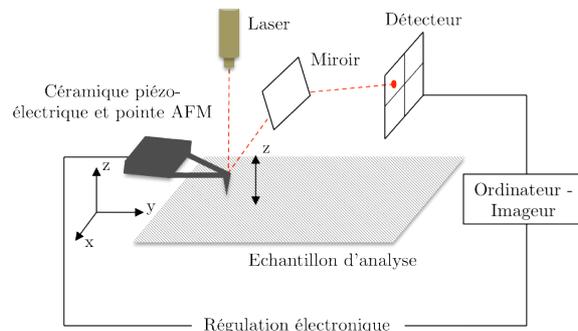


FIG. 2.4 – Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Les échantillons d'épaisseurs micrométrique et nanométrique présentés aux chapitres IV puis V sont caractérisés par AFM en mode contact principalement avec une pointe VEECO

MSCT D/E, de forme pyramidale et symétrique, dont l'angle d'inclinaison des flancs est de  $35^\circ$ , la hauteur de la pointe est de  $2,5 - 3,5 \mu\text{m}$  et le rayon de courbure est de  $30 \text{ nm}$ . La force appliquée sur ce type de pointe est relativement faible, de l'ordre de quelques nN, et donc adéquate pour caractériser des îlots qui sont des structures assez fragiles. Nous utiliserons aussi l'AFM en mode non-contact avec une pointe VEECO MPP211 NCM asymétrique (les angles sont de  $15-17^\circ$ ) mais plus fine ( $\text{ROC} < 10 \text{ nm}$ ) qui permet de diminuer l'effet de convolution de la pointe. Le mode contact est utilisé plus souvent en raison de la rapidité de la mesure. Cependant, en mode contact la convolution de la pointe constitue un problème d'imagerie important pour la mesure de l'inclinaison des flancs d'îlots ou de films continus. En effet, la pointe est montée sur un cantilever « ressort » qui ne reste pas droit lors du balayage ce qui se traduit par une non-symétrie des profils ou encore par des profils à double pente. Ainsi, pour certaines images AFM pour lesquelles le sens de balayage est de haut en bas, l'angle d'inclinaison de la pointe est plus important à la montée où des « reliefs » apparaissent, alors qu'à la descente, l'angle d'inclinaison est plus faible et les flancs des mésas apparaissent plus abrupts. La caractérisation de films discontinus à réseaux d'îlots ultra-denses peut également être problématique en mode contact : lorsque les distances entre les îlots sont inférieures à la dimension de la pointe, il n'est pas possible de caractériser la surface entre ces îlots.

### 2.3.1.2 Caractérisation de la composition chimique, de la structure et microstructure

De la même manière qu'à la section précédente, nous nous limitons dans la présente section aux techniques de caractérisation les plus intéressantes vis-à-vis de la suite de ce mémoire, notamment l'analyse par réactions nucléaires (NRA), l'analyse par détection des atomes de recul (ERDA), l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la spectroscopie infrarouge en transmission (T-FTIR) et en réflexion spéculaire (SR-FTIR), et enfin la spectrométrie de photoélectrons X (XPS).

#### *Analyse par réactions nucléaires (NRA)*

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 manière qu'entrent en jeu des forces nucléaires attractives. Il se forme alors un noyau composé, dont la durée de vie est très courte, et produira en se déséxcitant 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 :  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ .

Dans notre travail, l'énergie du faisceau incident vaut  $1050 \text{ KeV}$ , et produit un spot dont le diamètre vaut  $3 \text{ mm}$  environ. La détection a été effectuée à  $150^\circ$  pour un courant incident de  $50 \text{ nA}$  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  $6,15 \times 10^{17} \text{ at/cm}^2$ .

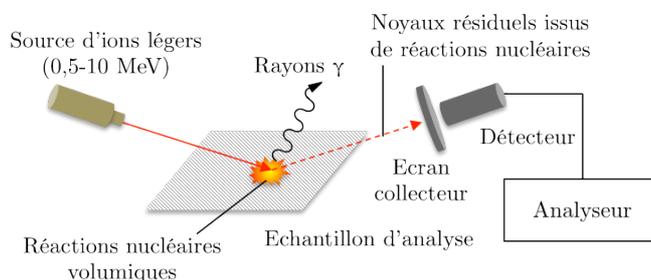


FIG. 2.5 – Schéma de principe de l'analyse par réactions nucléaires (NRA).

#### *Analyse par détection des atomes de recul (ERDA)*

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, les particules incidentes légères ( $\text{He}^+$ ) sont détectées après leur rétrodiffusion vers l'arrière par les atomes plus lourds de la cible, alors que, dans une analyse ERDA (figure 2.6), on s'intéresse à l'atome cible (l'hydrogène de masse plus faible que les ions incidents), qui est diffusé vers l'avant. 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. Un absorbant est placé devant celui-ci 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. Un spectre en énergie est alors obtenu pour les atomes d'hydrogène qui vont directement traduire la concentration atomique de l'élément en fonction de la profondeur du matériau analysé. Les conditions expérimentales ont été les suivantes : mise en œuvre d'un faisceau d' $^4\text{He}^+$  d'énergie égale à 20 MeV formant sur la cible un courant incident de 4 nA, ceci pour une surface elliptique de dimension  $1 \times 3$  mm, la profondeur de matière analysée étant de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ .

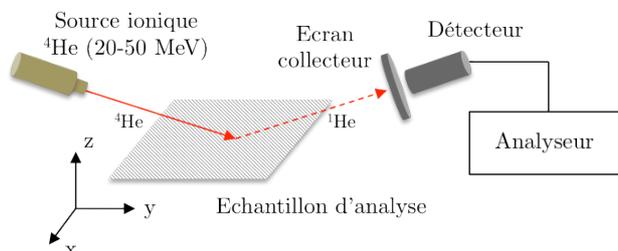


FIG. 2.6 – Schéma de principe de l'analyse par détection des atomes de recul (ERDA).

### Analyse par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

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 2.7). La quantité et l'énergie des ions rétrodiffusés après l'interaction avec l'échantillon sont déterminées. Ainsi, il est possible de remonter aux masses atomiques et aux concentrations élémentaires en fonction de la profondeur d'échantillon sondé. En pratique les échantillons analysés ont été placés dans la chambre d'analyse sous un vide de  $2,7 \cdot 10^{-4}$  Pa, la zone à étudier étant face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué d'un flux d'ions  $\text{He}^+$  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  $\text{mm}^2$ . Les particules incidentes rétro-diffusées par les noyaux des atomes cibles ont été détectées à  $160^\circ$  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 déterminer les quantités atomiques de Si et O.

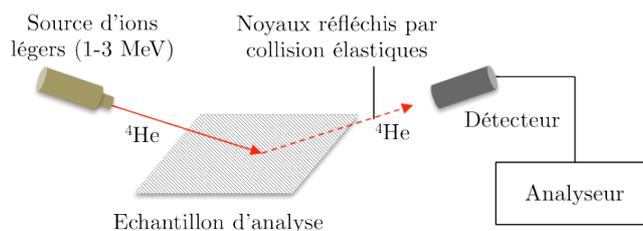


FIG. 2.7 – Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie de rétrodiffusion (RBS).

### Spectroscopie infrarouge en transmission (T-FTIR) et en réflexion spéculaire (SR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy*) a largement été utilisée dans notre travail d'étude des films minces et ultraminces. Cette technique permet de déterminer, de manière non-destructive, la nature des liaisons chimiques d'un composé donné en le soumettant à un rayonnement électromagnétique d'énergie comparable à l'énergie de vibration des liaisons ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) qui le constituent. Suivant sa géométrie, sa symétrie, la nature de ses liaisons et sa masse, ce rayonnement sera plus ou moins absorbé. Ainsi, un matériau de composition et structure chimique données peut être identifié en fonction de ses bandes d'absorption caractéristiques. Cette absorption a lieu lorsque le rayonnement incident excite une liaison suivant ses différents modes vibrationnels. Parmi ceux-ci, trois sont distingués :

- étirement ou *stretching*, les atomes vibrent le long de l'axe de la liaison,
- inclinaison ou *bending*, déformation de l'angle entre les liaisons,
- rotation ou *rocking*, oscillation des liaisons autour d'un axe sans modification de leur angle.

Dans notre travail, un spectromètre Nicolet 6700 équipé d'une circulation d'air sec permettant d'éliminer l'eau et le gaz carbonique dans la chambre d'analyse a été utilisé. Cet outil sera utilisé en mode transmission lors de l'étude des films d'épaisseurs micrométriques (chapitres IV), puis en mode réflexion spéculaire pour sonder les propriétés des films nanométriques aux premiers stades de la croissance (chapitre V). Son fonctionnement repose sur un interféromètre de Michelson (Fig. 2.8). A la sortie de la source, un faisceau lumineux arrive sur une séparatrice, c'est-à-dire une lame semi-réfléchissante inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident. La moitié de ce faisceau est alors dirigée sur un miroir fixe tandis que le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé vers un miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position  $\delta$  du miroir mobile.

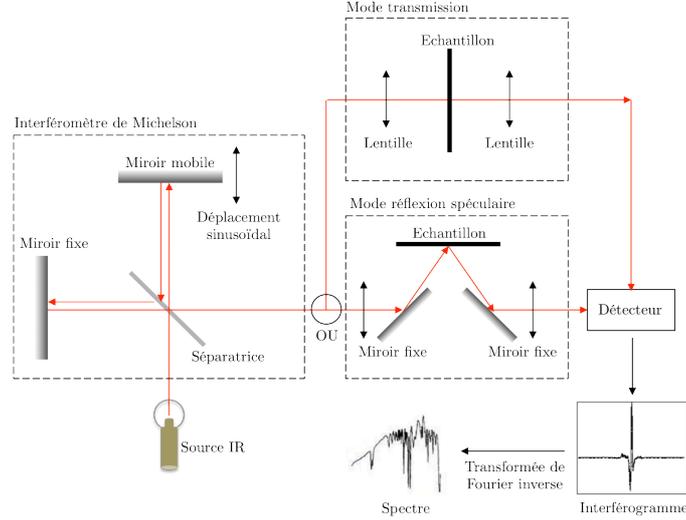


FIG. 2.8 – Spectrométrie infrarouge de type T-FTIR et SR-FTIR : de la source infrarouge au spectre expérimental.

Si la différence de marche entre les deux faisceaux est inférieure à la longueur d'onde de la source S, le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau est ensuite collecté par le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal apparaît alors comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau :

$$W(\delta) = I(\nu)\{1 + \cos(2\pi\nu\delta)\} = I(\nu) + I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) = I(\nu) + V(\delta) \quad \text{EQ. 2.2}$$

Le premier terme  $I(\nu)$  correspond à l'intensité d'un flux lumineux indépendant du déplacement  $\delta$ , le second terme  $V(\delta)$  correspond à la partie modulée du signal. Pour une source continue, ce signal s'écrit :

$$V(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad \text{EQ. 2.3}$$

L'objectif est d'extraire à partir de l'interférogramme  $V(\delta)$  en fonction du déphasage, le spectre  $I(\nu)$  en fonction du nombre d'onde. Par suite,  $I(\nu)$  est la transformée de Fourier de  $V(\delta)$  :

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad \text{EQ. 2.4}$$

Le FTIR en réflexion spéculaire est obtenu en déplaçant le plan de l'échantillon par rapport à la direction du faisceau selon un angle  $\theta$  connu. Ce mode de mesure permet d'augmenter le rapport signal/bruit dans la région des bas nombres d'onde du spectre. Il permet également de voir apparaître de nouveaux modes de vibrations dans le matériau (tel que les modes longitudinaux - LO), et apporte alors des informations supplémentaires sur certaines zones contenant plusieurs bandes proches.

L'activation des modes longitudinaux s'interprète au moyen de l'effet Berreman [21]. En effet, si certaines conditions sont remplies, les bandes d'absorptions associées à ces modes de vibrations apparaissent. Ces conditions portent tout d'abord sur l'épaisseur du film : celle-ci doit être inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui est tout à fait le cas dans notre travail, car la longueur d'onde du faisceau est comprise entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  tandis que les épaisseurs de nos films n'excèdent jamais 1500 nm. D'autre part, il est nécessaire de travailler

en incidence oblique<sup>5</sup> et suivant un certain état de la polarisation de la lumière : l'activation des modes  $LO$  n'est en effet possible que s'il existe une composante du champ électrique  $\vec{E}_{\parallel}$  parallèle à la normale au film (direction  $Oz$ ), ce qui implique que seule la composante  $P$  du faisceau (composante contenue dans le plan d'incidence) participe à cet effet. Cela se traduit par le fait qu'en incidence oblique, la composante parallèle  $\vec{E}_{\parallel}$  du champ électrique  $\vec{E}_{t,p}$  peut interagir avec les modes  $LO_{\perp}$  possédant des composantes vibrationnelles dans la direction  $Oz$  ( $LO_{\perp}$ ) (Fig. 2.9 ci-après). Ainsi, en incidence normale (ou bien en polarisation  $S$  où la vibration du champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence), aucun couplage entre le champ électrique de l'onde et les modes  $LO$  n'est possible (directions respectives perpendiculaires) et seuls les modes transversaux  $TO$  peuvent donc s'exprimer.

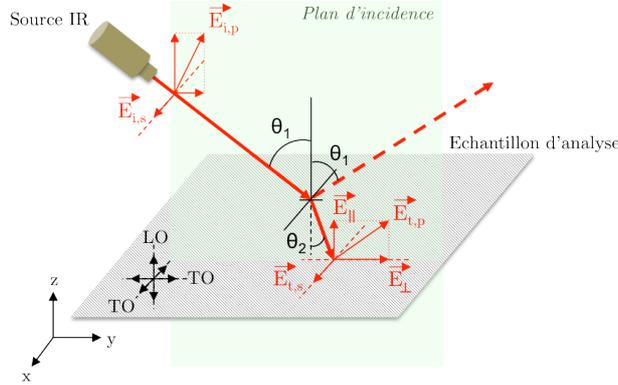


FIG. 2.9 – Représentation schématique des composantes du champ électrique d'une onde électromagnétique en incidence oblique (e.g. faisceau IR). La composante  $P$  (contenue dans le plan d'incidence) du champ  $\vec{E}_{t,p}$  transmis dans le milieu se décompose en une composante  $\vec{E}_{\parallel}$  parallèle à l'axe  $Oz$  et une autre perpendiculaire ( $\vec{E}_{\perp}$ ). Quel que soit l'angle d'incidence, la composante  $\vec{E}_{\perp}$  ne peut activer que des modes  $TO$  tandis que la composante  $\vec{E}_{\parallel}$  peut activer des modes  $LO$  si ceux-ci vibrent suivant la direction  $Oz$ .

Par convention, les spectres infrarouges expérimentaux présentés dans la suite de notre travail ne seront pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $cm^{-1}$  :

$$\tilde{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu m)} \quad \text{EQ. 2.5}$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois nommé « fréquence de vibration », ce qui s'explique par la relation de proportionnalité entre la fréquence et la longueur d'onde :

$$v = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{v}{c} \quad \text{EQ. 2.6}$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en  $cm^{-1}$ . Dans le cas d'un oscillateur harmonique simple cette fréquence vaut :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2 \cdot 10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{EQ. 2.7}$$

Avec :

$f$ , la constante de force,

$m$ , la masse réduite  $\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i}\right)^{-1}$

$c$ , la célérité des ondes électromagnétiques dans le vide.

<sup>5</sup> L'angle du faisceau par rapport à la normale au substrat vaut  $60^\circ$  pour tous les échantillons de notre travail.

### Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*), aussi connue sous le nom d'analyse ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* - spectroscopie d'électron pour analyse chimique) est une technique d'analyse chimique permettant de déterminer la composition élémentaire et d'analyser les liaisons (types de liaisons, énergies associées) du matériau sondé, ceci sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres. Les spectres XPS sont obtenus en irradiant une surface avec un faisceau de rayons X et en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons émis selon un effet photo-électrique par la surface analysée. Préalablement à la mesure, un léger bombardement ionique  $\text{Ar}^+$  à  $10^{-6}$  Pa et 20 KeV pendant 2 minutes a été réalisé afin de retirer les polluants ségrégués en surface (carbone essentiellement). Dans la suite du manuscrit, les valeurs de stœchiométrie rapportées seront évaluées à partir de l'aire intégrée de trois transitions (O1s, C1s et Si2p) caractéristiques des films organosiliciés (Fig. 2.10, à gauche), ceci après décapage ionique<sup>6</sup>. Ce décapage ionique provoque une baisse significative du pic C1s à 285 eV qui est liée à l'élimination du carbone de contamination (Fig. 2.10, à droite).

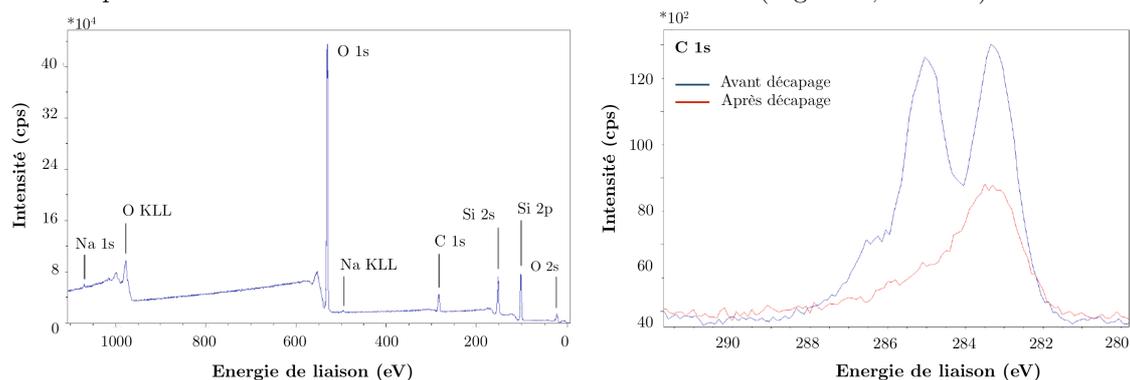


FIG. 2.10 – Exemple de spectre élargi de photoélectrons typique d'un film de silice amorphe (à gauche). Effet du décapage sur le pic C1s (à droite).

#### 2.3.1.3 Caractérisation des propriétés mécaniques

Les tests destinés à la caractérisation mécanique des films d'épaisseurs micrométrique et nanométrique sont extrêmement nombreux. Parmi les plus courants, figurent les tests de la rayure, les tests en traction/compression, les essais d'indentation et de nanoindentation, le scratch et nano-scratch ou encore les tests d'usure. Dans le cadre de cette section, nous choisissons d'illustrer uniquement les tests de nanoscratch et de nanoindentation : en effet, contrairement à la plupart des techniques qui requièrent des dimensions spécifiques de l'éprouvette à tester, ces deux outils ne nécessitent que peu de matière et un échantillon avec une surface plane localement. Par ailleurs, ces deux techniques sont tout à fait adaptées à l'étude des propriétés mécaniques de couches très minces et des matériaux traités en surface associés à des moyens d'interprétation adéquats : grâce aux récentes avancées technologiques des instruments capables de mesurer des déplacements de l'ordre du *nm* et de ceux capables d'appliquer et contrôler des charges de l'ordre du *mN*, la nanoindentation et le nanoscratch sont devenus de véritables microsondes mécaniques pour l'étude des films ultra-minces.

#### Principe de la nanoindentation

L'essai de nanoindentation consiste à appliquer une force sur la surface d'un matériau à l'aide d'un indenteur en diamant qui peut avoir différentes formes géométriques, comme pour les essais de dureté (figure 2.11 ci-dessous).

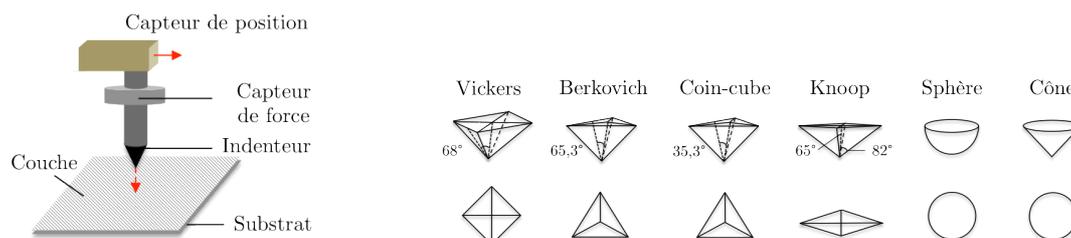


FIG. 2.11 – Schéma de principe du fonctionnement d'un nanoindenteur (à gauche) ; géométries possibles d'indenteurs (à droite).

<sup>6</sup> Travail effectué en collaboration avec M. E. Laborde, SPCTS.

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation [22]. La géométrie d'indenteur la plus répandue est la pointe de type Berkovich, c'est à dire, pyramidale à base triangulaire. Son intérêt provient de la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit (50 à 100 nm) par rapport aux autres types de pointe du fait de l'existence de seulement trois arêtes. Cette pointe sera utilisée dans notre travail.

Dans l'indentation conventionnelle, l'empreinte résiduelle est mesurée après le retrait de l'indenteur. L'interprétation de ces essais s'avère difficile car ils ne permettent pas de prendre en compte une relaxation éventuelle du matériau. Par conséquent, il est impossible de découpler la partie élastique, ce qui augmente les incertitudes sur la mesure des matériaux caractérisés par une grande élasticité (cas des vitreux). En nanoindentation, la mesure continue de la charge et de la décharge a remplacé la mesure de l'empreinte résiduelle. Une courbe de charge-décharge typique est représentée à la figure 2.12. L'indenteur, initialement en contact avec la surface, est enfoncé dans le matériau jusqu'à une charge ou à une profondeur maximales prédéfinies avec une vitesse de chargement constante (cycle de charge). La charge est ensuite diminuée jusqu'à zéro avec la même vitesse (cycle de décharge). La courbe de décharge est caractérisée par un régime élasto-plastique et permet de déduire la valeur de la dureté définie comme le rapport entre la charge maximale et l'aire de contact de l'indenteur avec le matériau à cette charge. La courbe de décharge correspond généralement à un régime purement élastique. Son exploitation permet de déduire le module d'Young.

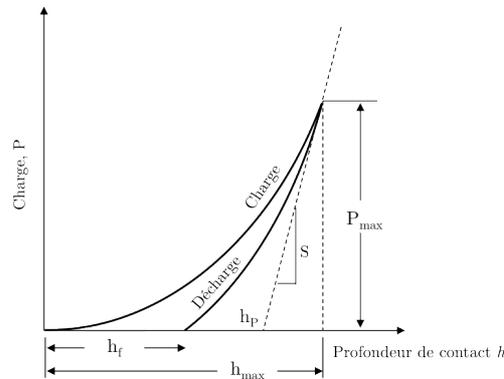


FIG. 2.12 – Courbe de charge-décharge typique montrant les différentes grandeurs en présence. La profondeur  $h_p$  est définie par l'intersection de la tangente de la courbe de décharge, prise au pic de la courbe, avec l'axe des abscisses. Cette tangente correspond à la courbe de décharge que l'on aurait obtenu si l'indenteur était de géométrie plane et de surface égale à la surface de contact au maximum de la courbe entre un indenteur réel et le matériau.

### Analyse de la courbe charge-décharge

La figure 2.13 représente la réponse d'un matériau élasto-plastique pendant l'indentation par un indenteur de type pyramidal (type Berkovitch). Dans cette figure, la profondeur de contact  $h_c$  est définie comme la profondeur de pénétration quand l'indenteur est en contact avec l'échantillon.  $h$  est la profondeur mesurée pendant l'indentation et vérifie la relation  $h = h_s + h_c$  où  $h_s$  désigne le déplacement de la surface au périmètre de contact dû à la dépression élastique.

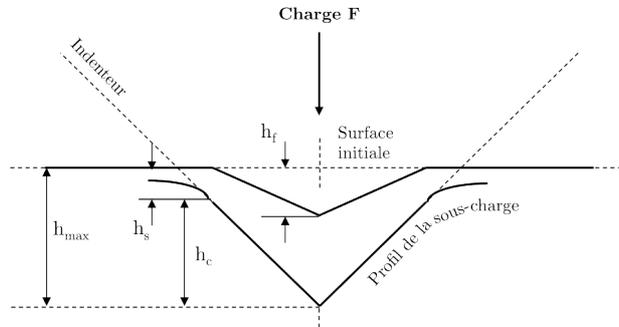


FIG. 2.13 – Représentation schématique du processus d'indentation illustrant la dépression de l'échantillon et la diminution de la profondeur de pénétration après déchargement (d'après Oliver et Pharr [23]).

On note  $P_{max}$  la charge maximale et  $h_{max}$  la profondeur maximale. Après déchargement et recouvrement élastique, la profondeur finale de l'empreinte résiduelle est notée  $h_p$ . La principale difficulté liée à l'interprétation de la courbe réside dans la détermination de l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau pour une profondeur de pénétration. Or la géométrie de

l'indenteur peut être connue par une procédure de calibrage donnée<sup>7</sup> ; ainsi il suffira de connaître la profondeur de contact pour connaître l'aire de contact associée. Le problème est donc rapporté à la détermination de  $h_c$ . L'analyse retenue ici, et également celle utilisée dans la plupart des nanoindenteurs commercialisés, est celle développée par Oliver et Pharr [23, 24].

### Calcul du module d'Young et de la dureté

Taber [25] fut le premier à utiliser la mesure continue de la charge en fonction du déplacement pour la mesure de la dureté. L'un de ses résultats les plus importants concerne la prise en compte de la rigidité de l'indenteur dans la définition du module d'Young réduit  $E_r$  par la relation :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad \text{EQ. 2.8}$$

où  $E$  et  $\nu$  désignent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson pour l'échantillon,  $E_i$  et  $\nu_i$  étant les mêmes paramètres associés à l'indenteur.

Selon Shorshorov [26] et Bulychev [27], s'inspirant de la méthode de Sneddon [28], ce module d'Young réduit peut être relié à la rigidité  $S$  mesurée au maximum de la courbe de décharge par l'expression :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2E_r}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A(h_c)} \quad \text{EQ. 2.9}$$

où  $\beta$  est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur ( $\beta = 1,034$  pour un indenteur de type Berkovich).  $A$  désigne l'aire de contact (pour un indenteur de type Vickers), ou l'aire de contact projetée (pour un indenteur de type Berkovich) du contact élastique. Le module d'Young peut être directement obtenu en calculant<sup>8</sup>  $E_r$  :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A(h_c)}} \quad \text{EQ. 2.10}$$

où  $S$  désigne la rigidité de contact calculée (ou estimée) dans la première partie de la courbe de décharge ( $S=dP/dh$ ). De nombreuses méthodes développées afin de déterminer l'aire de contact peuvent être employées. La technique proposée par Pethica *et al.* [29], probablement la plus utilisée aujourd'hui, est basée sur la connaissance de la fonction d'aire de l'indenteur.

La dureté  $H$  est définie comme la pression moyenne que supporte le matériau sous l'indenteur. Elle s'exprime par le rapport entre la charge appliquée  $P$  et l'aire de contact. Dans la pratique, nous considérerons :

$$H = P_{max}/A(h_c) \quad \text{EQ. 2.11}$$

où  $P_{max}$  est la charge maximum et  $A(h_c)$  est l'aire de contact à la profondeur et charge maximales. Dans notre travail, un nanoindenteur XP de marque MTS Systems équipé d'un indenteur de type Berkovich (pyramide à base triangulaire) est utilisé. Un schéma détaillé du dispositif est fourni au paragraphe suivant (fig. 2.14). A cet équipement s'ajoute un module CSM (*Contact Stiffness Measurement*) permettant de mesurer la raideur de contact  $S$  en continu et donc de calculer  $E$  et  $H$  en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur. Cette fonction est rendue possible par l'application d'une oscillation dynamique de l'indenteur (charge et décharge) de très faible amplitude (2 nm).

### Nanoscratch

Le nanoscratch permet de sonder les propriétés mécaniques et tribologiques d'extrême surface et peut trouver des applications originales dans le nano-patterning et le nano-mapping. Pour ce type de mesures, on utilise le même type de pointe que pour la nanoindentation. Ces pointes peuvent être de type Berkovich (pyramidale) ou de type conique ou sphérique (centrosymétrique). Par comparaison avec le procédé de microscopie de force latérale (LFM) où les pointes utilisées (en nitrure de silicium) ont un rayon de courbure de l'ordre du nanomètre, le nanoscratch fait intervenir des pointes en diamant dont la taille caractéristique avoisine la centaine de nanomètres. Une conséquence directe sera la perte de la résolution latérale atomique. En revanche, les forces normales appliquées en nanoscratch peuvent atteindre 1 mN. La mesure, avec de telles forces, permet alors de sonder les régimes de déformation plastique et d'usure. Sur une couche métallique ou métalloïde (comme le silicium), la profondeur de pénétration peut atteindre 100 nm. Le système de nanoscratch utilisé dans notre travail est une extension du système de nanoindentation XP développé par MTS [30]. Il est basé sur un capteur capacitif de déplacement (figure 2.14).

<sup>7</sup> La procédure de calibrage évoquée consiste essentiellement à déterminer la fonction d'aire  $A=f(h)$  hors phénomènes de pile-up.

<sup>8</sup> L'équation rapportée est valable pour tout indenteur de révolution symétrique.

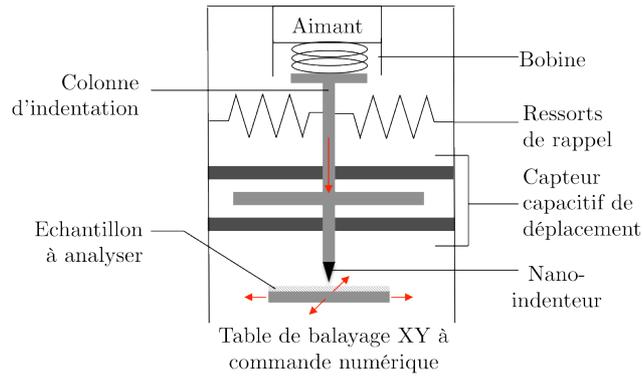


FIG. 2.14 – Représentation schématique du nanoindenteur utilisé pour le nanoscratch.

## 2.3.2 Moyens de caractérisation de la phase plasma

### 2.3.2.1 Spectroscopie d'émission optique (OES)

La spectroscopie d'émission optique utilise le rayonnement émis par le plasma (rayonnement de désexcitation des espèces présentes dans le plasma) afin d'obtenir des informations sur ce dernier. Elle permet d'identifier les espèces excitées, d'obtenir les valeurs de leurs densités ainsi que les différentes températures régissant la cinétique au sein du plasma. Il s'agit d'une méthode passive et indirecte car il n'est pas nécessaire de stimuler le plasma pour induire l'émission. Cependant, cette méthode requiert des modèles théoriques pour interpréter les mesures. Un schéma du dispositif de détection utilisé est donné à la figure 2.15.

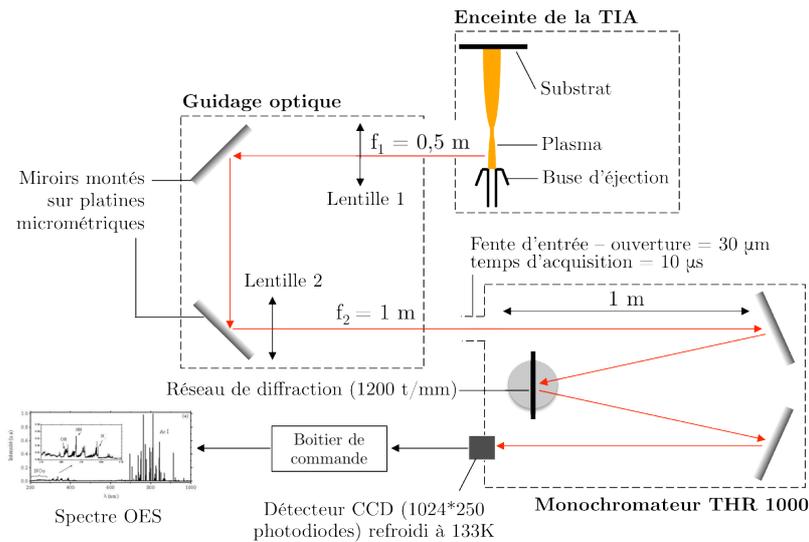


FIG. 2.15 – Représentation schématique du montage mis en œuvre. Le jeu de miroirs renvoie une image horizontale sur la fente d'entrée du monochromateur avec un grandissement de 2.

Le montage complet représenté ci-dessus comprend un monochromateur (Jobin Yvon THR 1000) de focale égale à 1 m équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm dont le pouvoir de résolution vaut  $10^{-5}$ . La résolution du spectromètre est la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une raie de calibration. Cette dernière est délivrée, pour ce qui nous concerne, par un laser YAG à 632 nm. En théorie, cette raie devrait être réduite à une ligne, en pratique elle possède généralement un profil de Voigt. Aussi, cette résolution peut dépendre de la longueur d'onde à laquelle la mesure de calibration est effectuée. Il est donc préférable de se référer au paramètre  $R$  qui caractérise le pouvoir résolvant effectif du système optique. Il s'obtient, en première approximation, en divisant la FWHM ( $\Delta\lambda$ ) de la raie de calibration par sa longueur d'onde  $\lambda$  :

$$R = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad \text{EQ. 2.11}$$

En aval du réseau, le monochromateur intègre un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide (133 K) constitué d'une matrice de  $1024 \times 250$  photodiodes permettant l'analyse de toute une plage spectrale de 300 à 900 nm. Enfin, un système optique (miroirs et lentilles) d'acquisition

d'images du plasma sur la fente d'ouverture du monochromateur permet d'obtenir un spectre à une hauteur donnée.

Dans les spectres d'émission, on distingue des raies de longueurs d'onde données ainsi que des bandes de raies sur un fond de rayonnement continu. Les raies correspondent à des transitions entre les différents états excités des atomes du plasma. Le fond continu, quant à lui correspond à l'émission d'électrons libres par recombinaison avec un ion (libre-lié) ou par interaction avec un ion ou un atome (libre-libre). L'intensité de chaque raie est directement liée à la population de l'état supérieur de la transition tandis que son profil (forme et élargissement) dépend de 4 facteurs principaux (élargissement Doppler, naturel, Stark et de van der Waals). D'autre part, le fond continu du rayonnement dépend aussi de la densité et de la température électroniques. Les bandes de raies spectrales indiquent l'existence d'espèces moléculaires dans le plasma dont l'analyse fournit des informations sur l'énergie des particules lourdes (température du gaz). La figure 2.16 ci-dessous présente deux exemples de spectres de plasma d'argon dans l'air produits par la TIA et enregistrés à la cote  $z=5$  mm en présence d'un substrat ( $z=0$  au niveau de la buse), ceci avec et sans l'ajout de précurseur HMDSO (débit de gaz de bullage = 33 mL/min).

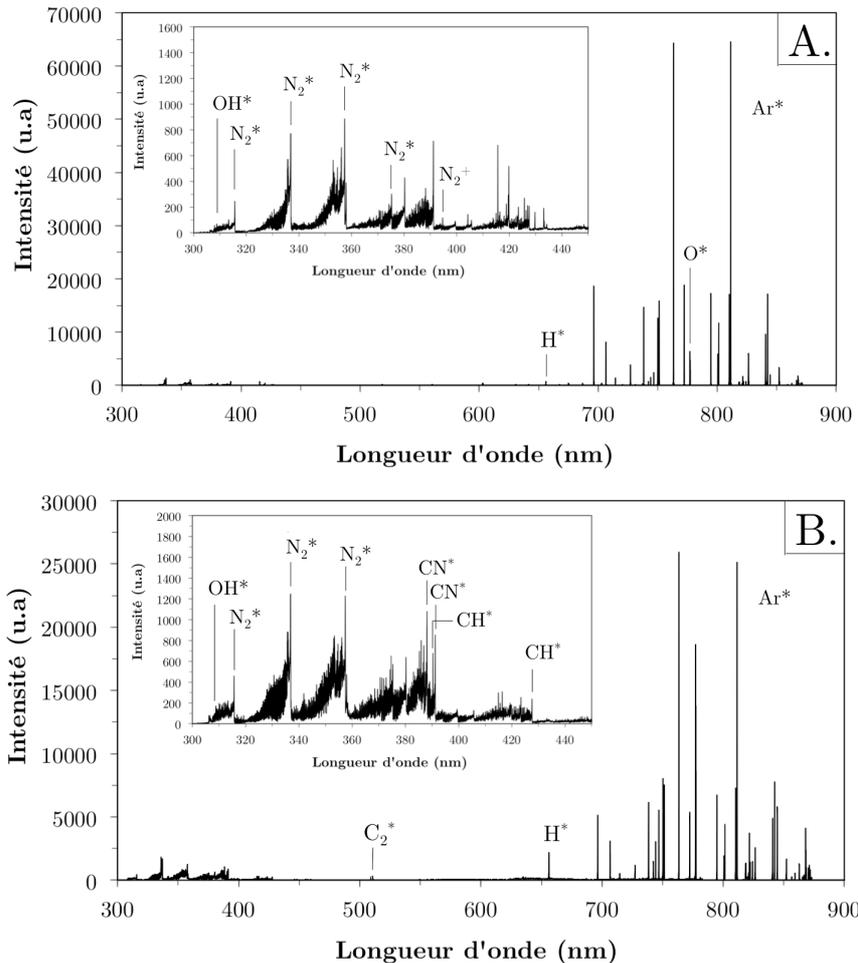


FIG. 2.16 – Spectres d'émission d'un plasma d'argon dans l'air sans (A.) et avec (B.) ajout de précurseur HMDSO, enregistré à la cote  $z=5$  mm, ceci en présence d'un substrat placé à  $z=30$  mm.

En l'absence de précurseurs (Fig. 2.16 A.), le spectre général montre la présence de plusieurs espèces moléculaires, atomiques et ioniques liées au gaz plasmagène (Ar) et à l'entraînement d'air ambiant ( $O_2+N_2+H_2O$ ) (tableau 2.3). Une cinquantaine de raies correspondant à  $Ar^*$  sont visibles au delà de 700 nm, avec notamment des raies intenses à 810 et 811 nm [31]. Les autres espèces identifiées sont  $N_2^*$  à 337 nm,  $H^*$  à 656 nm et  $O^*$  avec le triplet à 777 nm. La bande de  $OH^*$  (310 nm) et la bande  $NO$  (337,5 nm) sont toutefois délicates à observer car la bande  $N_2^*$  les enrobe légèrement. Lorsque le précurseur est ajouté (Fig. 2.16 B.), des espèces supplémentaires sont détectées à partir de 5 mm :  $CN^*$  à 388,4 nm et  $CH^*$  à 431 nm, mais surtout  $C_2^*$  (système de Swan [32]) à 516 et 512 nm avec d'autres petites raies du même système. La présence de ce doublet montre que la dissociation de HMDSO est extrêmement rapide pour notre jeu de paramètres (débits, puissance).

Espèces identifiées	Transition	$\lambda(\text{nm})$
O*	${}^5P \rightarrow {}^5S^{\circ}$	777
H*	${}^2P^{\circ}_{3/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$	656
C <sub>2</sub> *	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$	516
C <sub>2</sub> *	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Pi$	512
CH*	$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$	430
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$	392
CN*	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$	391,5
CH*	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$	390
CN*	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$	388
N <sub>2</sub> *	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	375,5
N <sub>2</sub> *	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	358
N <sub>2</sub> *	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	337
N <sub>2</sub> *	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	315

TAB. 2.3 – Espèces identifiées et transitions électroniques associées [33].

### 2.3.2.2 Mesure de températures de gaz

Dans le cas présent, la température du gaz est déterminée par la mesure de la température rotationnelle des espèces moléculaires présentes au sein du plasma, avec l'hypothèse que ces molécules sont en équilibre avec le gaz plasmagène. L'échange très favorable entre l'énergie cinétique des particules lourdes et les états internes de rotation-vibration de ces molécules par collisions permet de faire cette hypothèse. La forme des spectres rovibrationnels dépend du type de transition observée (rotation, vibration, électronique ou combinaison d'entre elles). Les températures rotationnelles et vibrationnelles des bandes moléculaires visibles dans le plasma sont déterminées en comparant les spectres expérimentaux avec des résultats de simulation tenant compte de la fonction d'appareil du monochromateur utilisé pour l'enregistrement des spectres OES. Les simulations sont effectuées, pour des transitions moléculaires de références, à l'aide du freeware SPECAIR développé par Laux et *al.* [34, 35], qui permet de simuler l'émission de rayonnement de nombreuses molécules (dont OH et N<sub>2</sub>), ceci dans une large gamme de températures. A l'aide de ce programme, il est possible de définir arbitrairement les températures de translation, rotation, vibration et excitation des états excités, en supposant que chaque niveau se caractérise par une distribution de Boltzmann. Ces valeurs de températures affectent le profil du spectre calculé qui est ensuite comparé au spectre expérimental. Il est alors possible de converger vers une température rotationnelle par un processus itératif.

Dans notre travail, pour le calcul des températures rotationnelles et vibrationnelles, nous avons fait appel à des spectres expérimentaux normalisés, mesurés à partir de la caméra CCD du monochromateur. Au préalable, le système a été calibré par un laser YAG à 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 2.17) et sa forme pour l'ouverture de la fente utilisée : 0,29 Å. Par ailleurs, une étude préliminaire sur l'influence de l'ouverture de la 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 actives. Ces valeurs retenues sont les suivantes : 20  $\mu\text{m}$  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 5%. Comme le facteur de grandissement est égal à 2 et que l'ouverture de la fente du spectromètre vaut 20  $\mu\text{m}$ , cela signifie que l'information acquise provient d'un cylindre d'épaisseur 10  $\mu\text{m}$  et de diamètre 2 mm, qui correspond au diamètre du plasma. Le montage optique, que nous avons développé puis intégré en seconde année de thèse, permet de limiter au maximum la déformation de ce cylindre en réduisant au minimum les (éventuels) angles solides autour de l'axe optique. Précisons que ce montage a été modélisé par CAO et est disponible en téléchargement libre à partir des deux URL suivantes : <http://cl.ly/0n0e2111410x> (Windows) et <http://cl.ly/38164605312g> (Mac).

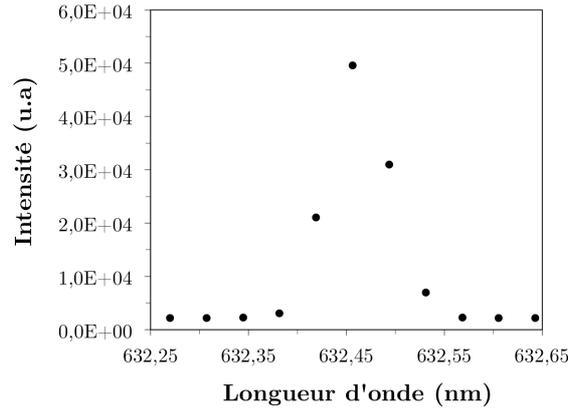


FIG. 2.17 – Pic spectroscopique du laser YAG à 632 nm. La fonction de l'appareil a été extraite à partir de la largeur à mi-hauteur : elle vaut 0,3 Å.

### 2.3.2.3 Moyens intrusifs de mesure de la température

La fusion de différents matériaux ou leurs déformations partielles à l'approche de la température de Tamman<sup>9</sup> peuvent fournir des indications précieuses (et complémentaires de la spectroscopie OES) sur la température du plasma. L'utilisation de ces matériaux directement en contact avec le milieu où s'effectue la mesure nécessite cependant plusieurs précautions d'utilisation [36]. En effet, cette méthode intrusive implique l'apport de capacités calorifiques spécifiques du solide considéré, de perturbations et de ponts thermiques au sein de l'écoulement. Ces grandeurs sont fortement dépendantes de la géométrie du matériau introduit (fil, plaque, sphère...etc) ; ainsi, d'après Grisch *et al.* [36], l'utilisation de fils (idéalement) infiniment fins est recommandée. Dans le cadre de ce travail, 17 matériaux massifs (corps purs (99,999%) simples et composés) ont été introduits à différentes strates du milieu plasma (tableau 2.4) et la température du gaz est estimée avec une incertitude de 50°C. Cette température correspond à la température de fusion du matériau introduit assortie d'une erreur liée à sa géométrie filaire, à son inertie et à la dissipation de chaleur dans la partie du fil en contact avec l'air ambiant. Pendant la mesure, le fil en question sera maintenu en place à l'aide d'une nanopipette de quartz ou de cordièrite.

Matériau	Point de fusion (°C)
Etain	232
Cadmium	321
Zinc	419
Argent	962
Cuivre	1084
Manganèse	1246
Silicium	1414
Nickel	1455
Fer	1538
Titane	1668
Platine	1768
Zirconium	1850
Hafnium	2233
Tungstène	3422
Oxyde de Tungstène	1473
Oxyde de Niobium	1512
Oxyde de Magnésium	2800

TAB. 2.4 – Points de fusion des entités utilisées pour la détermination de plusieurs températures du plasma en sortie de la TIA.

<sup>9</sup> Définie comme la moitié de la température de fusion du solide considéré.

## 2.4 Conclusion du chapitre II

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental TIA en détaillant les grandeurs physiques associées au plasma développé. Ce système constitue l'outil principal de notre travail permettant le dépôt de couches minces organosiliciées. Nous avons ensuite décrit le système de régulation de la température du substrat, basé sur l'effet Peltier, dont nous avons assuré la conception et la mise en œuvre au cours de la première année de thèse. A l'exception du chapitre III, les travaux rapportés dans ce mémoire concerneront des films minces déposés avec l'aide de ce dispositif de contrôle.

Les techniques de caractérisation des couches minces, dont nous avons brièvement exposé les principes théoriques puis détaillé les dispositifs expérimentaux, nous permettront de déterminer les propriétés structurales et microstructurales des films déposés. Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un outil simple d'emploi, non-destructif, et ne nécessitant aucune préparation préalable de l'échantillon à caractériser. Cette technique est très sensible à la présence d'impuretés et de défauts structuraux (analogues à ceux présentés au chapitre I) et permettra, en outre, de mettre en évidence la présence de (nano)porosité au sein du réseau silicié (*cf.* chapitres III et IV). Cet outil sera utilisé en mode transmission lors de l'étude des films d'épaisseurs micrométriques (chapitre IV), puis en mode réflexion spéculaire pour sonder les propriétés des films nanométriques aux premiers stades de la croissance (chapitre IV et V). De plus, l'utilisation du module Peltier devrait nous permettre d'investiguer, pour la première fois, l'effet des basses températures à l'aide de la spectroscopie FTIR et XPS puis de l'AFM (chapitres IV et V). Par ailleurs, afin de corrélérer les propriétés chimiques aux propriétés morphologiques des films, ces deux techniques seront complétées par des caractérisations profilométriques des films d'épaisseurs micrométriques et par microscopie à force atomique pour les films de plus faibles épaisseurs. La spectroscopie d'émission optique, quant à elle, donnera accès aux températures du plasma à proximité du substrat. Ceci devrait nous permettre de corrélérer les propriétés structurales des films aux mécanismes de dissociation du précurseur s'opérant en phase gaz.

Enfin, précisons qu'une partie des moyens et protocoles expérimentaux employés dans ce travail de thèse n'est pas rapportée dans ce chapitre pour des raisons synthétiques. Parmi celles-ci, figurent notamment les méthodes de fonctionnalisation aux alcynes (réactions de substitution nucléophile, propargylation...etc.) et à la coumarine (chimie click) des nanoplots de silice à l'aide d'un réacteur micro-ondes, ou encore les protocoles d'analyses statistiques des résultats issus du plan d'expériences de Rechtschaffner (chapitre III). Ces techniques, méthodes et protocoles seront explicités aux sections correspondantes au cours des chapitres suivants.

Pour terminer, rappelons qu'une modélisation CAO du procédé TIA a été développée et mise en ligne sur un Cloud prévu à cet effet. Afin de pouvoir télécharger librement ce modèle, nous invitons le lecteur à accéder aux liens hypertextes suivants : <http://cl.ly/0n0e2I1410x> (plateforme Windows) et <http://cl.ly/38164605312g> (plateforme Mac)<sup>10</sup>.

---

<sup>10</sup> Contrairement au fichier *.exe* associé au système d'exploitation Windows, le fichier Mac n'est pas un auto-exécutable et nécessite de télécharger au préalable le freeware Edrawings® disponible sur le site internet : <http://www.edrawingsviewer.fr/>. Ce modèle CAO permettra d'appuyer notre discours tout au long de ce mémoire et notamment aux chapitres III et IV.

- 
- [1] M. MOISAN, G. SAUVE, Z. ZAKRZEWSKI, J. HUBERT, *Plasma sources Sci. and Techn.* **3** (1994), pp. 584
- [2] E.A.H. TIMMERMANS, *PhD Thesis*, Technische Universiteit Eindhoven (1999)
- [3] C.I.M. BEENAKKER, B. BOSMAN, P.W.J.M. BOUMANS, *Spectrochim. Acta* **33B** (1978), pp. 373
- [4] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, *Rev. Sci. Instrum.* **58** (1987), pp. 1895
- [5] M. MOISAN, Z. ZAKRZEWSKI, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991), pp. 1025
- [6] C. TENDERO, *PhD Thesis* (2005), Université de Limoges
- [7] S.S. ASAD, *PhD Thesis* (2009), Université de Limoges
- [8] 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)
- [9] [http://www.efunda.com/designstandards/sensors/thermocouples/thmcple\\_theory.cfm](http://www.efunda.com/designstandards/sensors/thermocouples/thmcple_theory.cfm)
- [10] J. JONKERS, L.J.M. SELEN, J.A.M. VAN DER MULLEN, E.A.H. TIMMERMANS, D.C. SCHRAM, *Plasma Sources Sci. Techn.* **6** (1997), pp. 533
- [11] 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, *Spectrochim. Acta* **53B** (1998), 1553
- [12] K. GADONNA, O. LEROY, T. SILVA, P. LEPRINCE, C. BOISSE-LAPORTE, L.L. ALVES, *Europ. Phys. J. Appl. Phys.* **56** (2011), pp. 24008
- [13] K. GADONNA, *PhD Thesis* (2012), Université d'Orsay (Paris XI)
- [14] K. LI, O. GABRIEL, J. MEICHSNER, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004), pp. 594
- [15] I. VINOGRADOV, A. LUNK, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009), pp. S514
- [16] P. RAYNAUD, B. DESPAX, Y. SEGUI, H. CAQUINEAU, *Plasma Process. Polym.* **2** (2005), pp. 45
- [17] C. PETIT-ETIENNE, *PhD Thesis* (2007), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
- [18] R. REUTER, K. RÜGNER, D. ELLERWEG, T. DE LOS ARCOS, A. VON KEUDELL, J. BENEDIKT, *arXiv:1105.5899v3 [physics.plasm-ph]*, (2011)
- [19] U. LOMMATZSCH, J. IHDE, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009), pp. 642
- [20] F. FANELLI, S. LOVASCIO, R. D'AGOSTINO, F. AREFI-KHONSARI, F. FRACASSI, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010), pp. 535
- [21] D.W. BERREMAN, *Phys. Rev.* **130** (**6**) (1963), pp. 2194
- [22] A.K. FERCHICHI, *PhD Thesis* (2007), Université de Montpellier II
- [23] W.C. OLIVER, G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* **19** (2004), pp. 3
- [24] W.C. OLIVER, G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* **7** (1992), pp. 1564
- [25] D. TABOR, *The hardness of solids*, Oxford, Clarendon Press, (1951)
- [26] M.KH. SHORSHOROV, S.I. BULYCHEV, V.P. ALEKHIN, *Sov. Phys. Dokl.* **26** (1982), pp. 769
- [27] S.I. BULYCHEV, V.P. ALEKHIN, M.KH. SHORSHOROV, A.P. TERNOVSKII, G.D. SHNYREV, *Zavod. Lab.* (1975), pp. 1137
- [28] I.N. SNEDDON, *Int. J. Eng. Sci.* **3** (1965), pp. 47
- [29] J.B. PETHICA, R. HUTCHINGS, W.C. OLIVER, *Philos. Mag. A* **48** (1983), pp. 606
- [30] M. LAHMANI, C. BRECHIGNAC, P. HOUDY, *Les nanosciences*, 2<sup>ème</sup> édition, Belin, (2012)
- [31] C. TENDERO, *PhD Thesis* (2005), Université de Limoges
- [32] M.PACHECO, *PhD Thesis* (2003), Université de Toulouse III Paul Sabatier
- [33] R. PEARSE, A. GAYDON, *The identification of molecular spectra*, Chapman and Hall, (1976).
- [34] C. LAUX, *Optical diagnostics and radiative emissions, PhD Thesis* (1993), Stanford University
- [35] C. LAUX, T. SPENCE, C.H. KRUGER, R.N. ZARE, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** (2003), pp. 138
- [36] F. GRISCH, P. GICQUEL, P. HERVÉ, *Techniques de l'Ingénieur* **R2752** (2009)





## Chapitre 3

# Modélisation et optimisation des propriétés physico- chimiques des films micrométriques par plan d'expériences

### 3.1 Introduction

Après avoir discuté des principales propriétés des films organosiliciés, puis décrit les techniques expérimentales employées pour l'accomplissement de ce travail de thèse, nous choisissons dans ce troisième chapitre de capitaliser une partie du travail effectué depuis 7 années consécutives au SPCTS (2 thèses) sur la détermination des effets des paramètres de réglages de la TIA sur les propriétés des films déposés, ceci par la mise en œuvre d'un plan d'expériences de Rechtschaffner. Jusqu'alors, les stratégies expérimentales employées au laboratoire consistaient à faire varier les paramètres de réglages un par un (méthode « OFAT » ; *i.e.* *One Factor At Time*), puis à observer leurs effets sur une réponse donnée : épaisseur, rugosité, vitesse de dépôt, température de surface, *etc.* Si cette méthode a permis d'obtenir de nombreux résultats utiles et probants, elle présente toutefois l'inconvénient de masquer les éventuels effets d'interactions entre facteurs et ne permet pas d'atteindre un optimum partiel ou global. Par ailleurs, la capitalisation et la transmission des connaissances acquises au travers d'une stratégie OFAT n'est pas toujours aisée, car souvent volumineuse ou inaccessible : elle constitue alors un frein au transfert technologique des procédés de laboratoires universitaires vers les petites et moyennes entreprises. Dans le cadre de notre travail, nous tenterons donc de résumer sous la forme la plus concise et la plus pragmatique possible les résultats extraits de la stratégie DOE (*Design Of Experiments*) employée afin de fournir un maximum de plus-value aux futurs expérimentateurs ou entreprises intéressées.

Soulignons que le travail présenté dans ce chapitre aurait pu être réalisé par d'autres méthodes que celle des plans d'expériences, et notamment par l'utilisation d'outils de simulation numérique. Cependant, si le développement de modèles de simulation numérique permet d'obtenir des résultats plus fidèles aux phénomènes réels observés, il présente l'inconvénient dans notre travail d'être extrêmement chronophage, car associé à des problématiques faisant intervenir plusieurs physiques nécessitant chacune leur propre modélisation. En revanche, la mise en œuvre de plans d'expériences a permis, en un temps réduit, d'obtenir des modèles expérimentaux (ou « fonctions de transfert ») liant les propriétés physico-chimiques des films déposés aux facteurs expérimentaux, ceci en un minimum d'expériences. Ces fonctions permettront à un futur utilisateur (nouveau doctorant, entreprise prestataire, *etc.*) de savoir comment régler les paramètres de réglage de la TIA pour atteindre une cible ou un optimum, de trouver un compromis entre plusieurs variables de réponses ou encore de proposer une orientation de réglage dans le cadre de nouvelles applications de dépôts.

## 3.2 Traitements de surface et plans d'expériences : actualité

Les praticiens du secteur des traitements de surface sont de plus en plus nombreux à adopter au quotidien une démarche orientée vers la mise en œuvre de la méthodologie des plans d'expériences [1, 2, 3, 4, 5, 6]. En particulier, depuis une dizaine d'années, le nombre d'études consacrées aux procédés CVD et surtout PECVD augmente fortement. Avec l'aide de l'équipe de direction de SCOPUS<sup>1</sup>, nous avons pu déterminer la fréquence de publication de travaux basés sur une stratégie expérimentale de type plans d'expériences dans le domaine AP-PECVD au cours des 15 dernières années, puis nous l'avons comparée avec la fréquence de parution de travaux employant une stratégie OFAT au sein de la même thématique scientifique. Les résultats sont présentés sous forme de graphique en figure 3.1 ci-dessous.

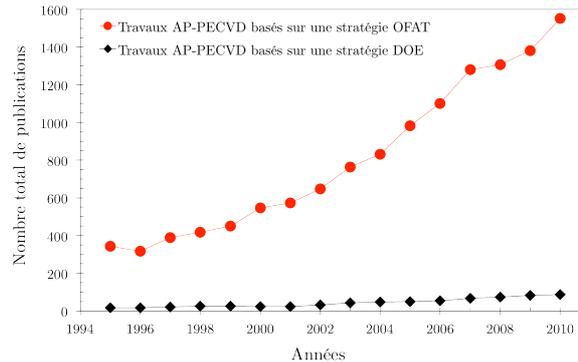


FIG. 3.1 – Comparaison des fréquences de parution de travaux (publications, communications, news, proceedings, ouvrages) employant des stratégies de type OFAT (en rouge) et DOE (Design Of Experiments – en noir) au cours des 15 dernières années dans le secteur AP-PECVD.

Deux tendances sont dévoilées par ce graphique. Tout d'abord, le nombre de publications faisant appel à des stratégies DOE est en constante progression : ce nombre a été multiplié par 10 environ sur 15 ans. Deuxièmement, la divergence entre cette courbe et celle représentative de la fréquence de parution des publications employant des stratégies OFAT devient de plus en plus significative depuis 10 ans. Ce constat montre que les DOE accompagnent encore relativement peu le développement technologique actuel des procédés AP-PECVD.

## 3.3 Définition des objectifs de l'étude et des réponses

La préparation et la planification des expériences s'appuient sur une méthodologie rigoureuse, qu'il faut suivre avec un maximum de fidélité. Au sein de cette méthodologie, la première étape de détermination de la stratégie expérimentale, liée à la définition des problèmes, des contraintes, de l'objectif et des réponses associées, est sans doute la plus importante.

### 3.3.1 Objectifs

Dans le cas de la torche à injection axiale (TIA), il est possible de faire varier plusieurs paramètres de réglage (débits, géométrie, puissance), appelés « facteurs » dans la terminologie associée à la méthodologie des plans d'expériences. Lorsque ces modifications de réglages sont délibérées, on parle de « facteurs contrôlés [7] », dont il est important de connaître les effets, c'est-à-dire les variations observées sur la ou les réponses caractérisant les dépôts. La connaissance des effets des facteurs lors de changements de réglages (appelées « modalités ») constituera donc un premier objectif de notre travail. Nous donnerons le détail de ces facteurs à la section suivante (3.4).

De nombreux plans d'expériences permettant d'atteindre nos objectifs ont été décrits dans la littérature, et notamment au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle [8, 9, 10]. Ils offrent souvent des solutions convaincantes en terme de criblage des facteurs et donc en terme de définition des effets moyens. Parmi ces outils, les plans factoriels complets, c'est-à-dire les dispositifs expérimentaux définis par l'ensemble des combinaisons réalisables entre les modalités des facteurs, permettent la meilleure définition statistique des effets des facteurs [11]. Toutefois,

<sup>1</sup> Que *Patrick Signer*, technicien collaborateur spécialisé d'émission chez SCOPUS soit ardemment remercié, en particulier pour ses recherches sur les bases de données SCOPUS partagées, externes, associatives, et non publiées.

leur emploi se restreint souvent à l'étude d'un nombre limité de facteurs en raison du nombre important d'essais nécessaires à leur réalisation<sup>2</sup>. Dans le cas présent, nous verrons comment l'utilisation d'un plan de Rechtschaffner (PDR) a permis de réduire d'un facteur 1,5 le nombre d'essais nécessaires par rapport à ce type de plan, sans compromettre la qualité des résultats.

Dans un second temps, nous nous fixons comme objectif de préciser les effets moyens des facteurs affectant les propriétés mécaniques des couches organosiliciées déposées par TIA, ceci par la détermination des interactions d'ordre 1. Ces interactions, dont nous rappellerons les fondamentaux théoriques aux sections correspondantes permettront de corrélérer au mieux les modèles expérimentaux aux phénomènes physiques mis en jeu. Précisons que l'analyse des propriétés mécaniques a été choisie car elles sont la signature des caractéristiques structurales (composition, types de liaisons, conformation des liaisons) et microstructurales (écarts de conformation, présence de défauts intrinsèques et extrinsèques, porosité) des films minces aux échelles nanométriques. Par ailleurs, les propriétés mécaniques déterminées peuvent être aisément comparées à la littérature.

Enfin, pour clore ce chapitre, nous concluons quant à la qualité descriptive et prédictive des modèles calculés puis nous mettrons en place une approche désirabilité afin de converger vers un optimum multicritères des réponses définies (maximum). Afin de soutenir l'approche expérimentale choisie, nous procéderons également à plusieurs essais de validation des modèles développés au cours de ce chapitre.

### 3.3.2 Définition des réponses

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à 5 caractéristiques ou « réponses » des films organosiliciés mesurées après une minute de dépôt (en statique) : leur épaisseur au centre (ou vitesse de dépôt par minute), leur dureté, leur module d'élasticité, leur température de surface à la fin du dépôt et enfin, leur stœchiométrie. La durée de dépôt quant à elle, est fixée à 1 minute précisément. Cette durée permet d'éviter les phénomènes de formation de poudre récurrents après 1 min 30 de dépôt rapportés par ailleurs [12, 13] et liés à une augmentation progressive de la température de surface lorsque le substrat n'est pas régulé en température.

La maîtrise et l'optimisation de ces 5 propriétés font actuellement l'objet de nombreuses recherches dans l'industrie [1], et en particulier dans la filière de l'emballage alimentaire où elles conditionnent l'intégration de ces films au sein des produits commercialisés. Ces recherches concernent également la filière de la micro-nano-électronique [14], décrite en section 1.5.1, où les besoins d'optimisation sont assortis d'une double sollicitation de miniaturisation et de baisse des prix. Enfin, d'autres filières, plus transverses, auxquelles appartient par exemple l'industrie des cantilevers pour applications biomédicales, font apparaître des contraintes identiques [15]. Nous verrons dans la suite de ce chapitre comment les plans d'expériences peuvent répondre à l'ensemble de ces attentes, tout en garantissant un maximum de reproductibilité sur les résultats.

## 3.4 Application du plan de Rechtschaffner au procédé TIA

Les plans de Rechtschaffner sont des plans factoriels fractionnaires simplifiés qui permettent de déterminer les effets des facteurs et leurs éventuelles interactions d'ordre 1. Toutes les autres interactions sont supposées nulles avant même l'expérimentation. Avant de commencer la construction du plan proprement dit, définissons tout d'abord les facteurs pris en compte, leurs modalités, le domaine expérimental et le modèle empirique associé.

### 3.4.1 Définition des facteurs et modalités

Quatre paramètres de réglages, ou facteurs, sont recensés sur le dispositif TIA. Les extremums de leurs plages de variation sont stipulés dans le tableau 3.1 ci-dessous. Ces valeurs, que nous choisissons à partir de résultats issus de travaux antérieurs, fixent les limites du domaine expérimental exploré.

Facteurs	Abréviation	Niveau 1 (-)	Niveau 2 (+)
Puissance micro-ondes	A	400 W	600 W
Distance torche-substrat	B	20 mm	40 mm
Débit de gaz porteur d'HMDSO	C	10 mL/min	50 mL/min
Débit d'argon	D	10 L/min	20 L/min

TAB. 3.1 – Facteurs et modalités.

<sup>2</sup> Cet argument est notamment renforcé en présence de nombreux essais de répétitions.

### ***Puissance micro-ondes***

Le premier facteur retenu est la puissance micro-ondes (A) délivrée par le générateur. Une variation de ce paramètre affecte l'activité chimique du plasma en modifiant son énergie par unité de volume. Ce paramètre peut aussi influencer sur les propriétés du dépôt, et notamment sur le degré d'interconnexion des films [16]. Il doit donc être ajouté comme facteur de cette étude expérimentale<sup>3</sup>. Le minimum de la plage de puissance choisie (400 W) correspond à une valeur en-dessous de laquelle le plasma n'est plus stable pour certaines combinaisons d'autres facteurs, et notamment pour les débits de gaz plasmagène les plus élevés [17]. Pour la limite supérieure, nous fixons une valeur de 600 W car, en pratique, pour des puissances supérieures à 635 W et des débits d'argon inférieurs à 10 L/min, une formation de poudre en phase gaz peut s'opérer. La valeur limite de 600 W permet donc d'éviter cet écueil. De manière générale, les extrema de variations de chacun des facteurs ont été choisis afin que toutes les combinaisons réalisables du plan correspondent à un point de fonctionnement du procédé, c'est-à-dire à une combinaison paramétrique autorisant la formation d'un film organosilicié non-poudré, ceci sans interruption ou perturbation du processus de dépôt et où les mesures des réponses peuvent être effectuées dans des conditions identiques, donc comparables.

### ***Distance torche-substrat***

Les extrema retenus pour le paramètre « distance torche-substrat » (qui correspond à la distance entre le sommet de la buse d'éjection et la surface du substrat) ont été avant tout choisis pour des raisons pratiques. En effet, au-dessous de 20 mm, il est impossible d'introduire l'antenne d'allumage jusqu'à la buse de la torche<sup>5</sup>, et même à 20 mm, la manipulation reste délicate.

Si les études paramétriques effectuées dans des travaux précédents ont démontré une faible influence de ce paramètre de réglage sur la vitesse de dépôt [12, 13], nous montrerons aux sections suivantes que ce résultat n'est en fait valable que pour certaines combinaisons des facteurs B, C, D et est erroné dans la plupart des autres cas de figure. Le paramètre distance torche-substrat peut jouer un rôle très significatif sur les mécanismes de dépôt en modifiant de manière non-négligeable (simultanément) la température de surface et les mécanismes de dissociation du précurseur en phase gaz [22]. En effet, en faisant varier le temps de résidence des espèces en phase gaz (jusqu'à 120  $\mu$ s pour B = 40 mm), les mécanismes de dissociation sont modifiés et induisent des changements importants dans la structure et la microstructure du matériau déposé, ce qui impacte directement l'ensemble des réponses. Par exemple aux distances les plus élevées et pour des puissances relativement faibles, la taille importante des fragments de précurseur peut conduire à des porosités et rugosité considérables au sein/en surface du dépôt, ceci tendant à faire chuter la dureté du film.

### ***Débit de HMDSO***

Le troisième facteur retenu, appelé abusivement « débit d'HMDSO » dans la suite du chapitre désigne en réalité le débit de son gaz porteur. Pratiquement, un débit de gaz porteur maximum de 100 mL/min peut être atteint avec nos débitmètres, cependant, pour des raisons identiques à celles énoncées à l'avant-dernier paragraphe, nous nous limiterons à 50 mL/min. Le débit minimum est fixé à 10 mL/min de manière à maintenir un écart entre les maxima-minima au moins dix fois supérieur à l'incertitude de mesure des débitmètres (5% maximum). Cet écart est aussi suffisamment important pour générer une variation significative des réponses lors de changements de modalités. Par ailleurs, ces valeurs sont adaptées au contexte des applications ciblées par le plan (objectif de maximisation) et en cohérence avec les contraintes de vitesse de dépôt visées par les industriels.

### ***Débit de gaz plasmagène***

Le débit de gaz plasmagène varie sur la plage 10 L/min - 20 L/min dans notre travail. Ces débits, relativement importants pour la TIA, permettront de maximiser la vitesse de dépôt en vue des applications visées. A priori, une augmentation du débit d'argon tendra à modérer l'effet de l'augmentation des autres paramètres (comme la distance torche-substrat ou le débit de précurseur) en réduisant le temps de résidence des espèces en phase gaz. Cela aura pour conséquence d'éviter la formation de poudre, quelles que soient les valeurs prises pour les autres facteurs. Par ailleurs, les plus hauts débits de gaz engendreront une expansion importante du volume plasma, ceci jusqu'au contact panache-substrat. Cet effet provoquera une augmentation brutale de la température de surface.

<sup>3</sup> Par ailleurs, soulignons que les variations de puissance engendrent également un décalage de la fréquence des micro-ondes produites par le magnétron de l'ordre du %.

<sup>5</sup> Cet inconvéniant a été résolu en 2<sup>ème</sup> année de thèse par la conception et la réalisation d'un système d'allumage intégré dont nous rapportons les plans et dessins techniques en annexe C.

### 3.4.2 Détail des réponses

La présentation des variables de prédiction puis des réponses donne lieu à la construction d'un diagramme d'Ishikawa [23] (figure 3.2) sur lequel sont précisées les modalités associées à l'étude des facteurs, ainsi que les difficultés de changement de modalités pour chacun d'entre eux.

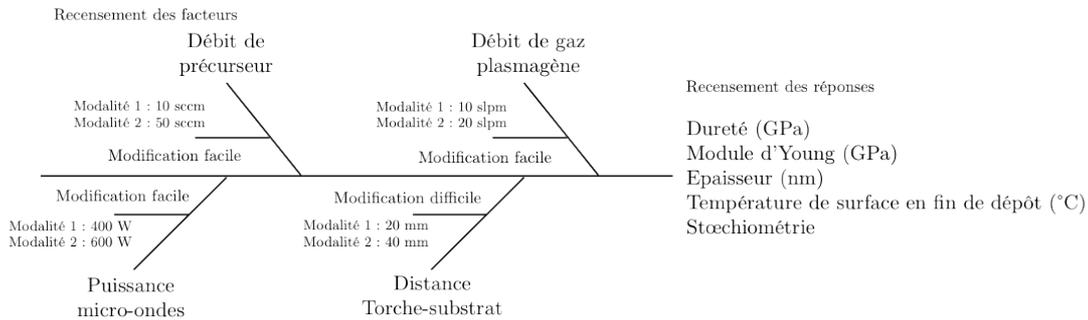


FIG. 3.2 – Diagramme d'Ishikawa [23].

Comme énoncé à la section 3.3.2 et rappelé dans le diagramme d'Ishikawa ci-dessus, 5 réponses sont mesurées. Les deux premières, le module d'élasticité et la dureté, sont déterminées à l'aide d'un nanoindenteur XP de marque MTS Systems équipé d'un indenteur de type Berkovich (pyramide base triangulaire) puis analysées selon la méthode d'Oliver et Pharr [24, 25] décrite au chapitre précédent. L'appareil est utilisé en mode CSM (*Continuous Mode Stiffness*) permettant l'acquisition de la dureté et du module d'Young à chaque point acquis pendant l'expérience d'indentation. Les indents sont réalisés avec une contrainte de déformation de  $0,05 \text{ s}^{-1}$  et une fréquence de 45 Hz. Un coefficient de Poisson de 0,18 est utilisé pour le calcul du module d'élasticité. Par ailleurs, les valeurs rapportées dans ce travail sont issues de la moyenne de 36 mesures effectuées par échantillon, ceci à l'aide de la définition d'une matrice carrée d'indents de rang 6 et dont la profondeur de pénétration moyenne vaut 75 nm (figure 3.3 ci-dessous). Soulignons enfin que chaque échantillon du plan est reproduit 6 fois, ceci afin de pouvoir estimer statistiquement la qualité des modèles développés par la suite<sup>6</sup>.

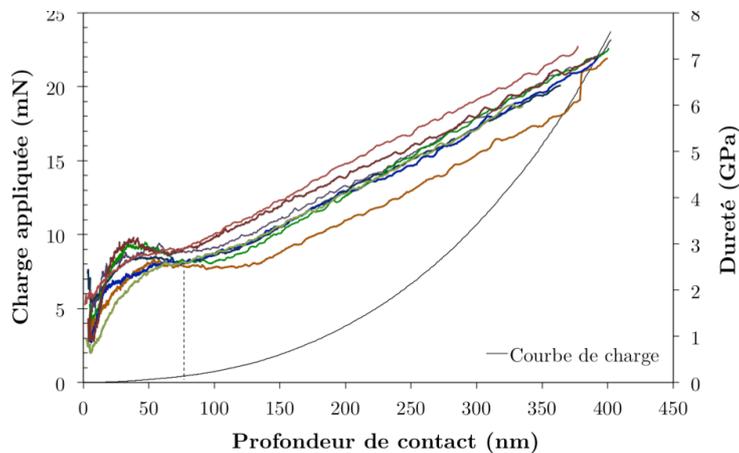


FIG. 3.3 – Exemple de courbes de charge et de dureté permettant de déterminer la valeur de dureté d'une couche donnée. Chaque courbe (36 au total pour chaque échantillon réalisé) est représentative d'une séquence charge-décharge. La mesure de dureté pour chacune de ces séquences est effectuée à une profondeur de 75 nm (*i.e.* au centre du palier 50-100 nm), ceci quelle que soit l'épaisseur. Au-delà de 100 nm, l'influence du substrat n'est plus négligeable comme en atteste l'augmentation linéaire de dureté avec la profondeur de contact.

L'épaisseur sera mesurée au centre du dépôt, à l'aide d'un profilomètre Dektak 6M de résolution 50 Å. La température de surface en fin de dépôt sera quant à elle estimée à l'aide d'un pyromètre monochromatique IRCON mini RT 430-18F-4 et l'incertitude associée sera de l'ordre de 5°C. Enfin, la stœchiométrie des films sera évaluée par XPS après décapage ionique sur quelques nanomètres (*cf.* sect. 2.3.1.2) afin d'obtenir des informations qui ne soient pas uniquement représentatives de l'extrême surface.

<sup>6</sup> Comme le plan d'expérience retenu fait appel à 15 (*i.e.* 11+4) traitements distincts, le nombre total de mesures effectuées vaut  $15 \times 6 \times 36 = 3240$ . Par comparaison avec un plan complet, l'économie réalisée est de l'ordre de 1000 mesures, *i.e.*  $\sim 1,5$  fois moindre.

### 3.4.3 Définition du domaine expérimental

La discrétisation des plages de variation des facteurs quantitatifs continus à partir de niveaux particuliers facilite la définition et la visualisation (figure 3.4) du domaine expérimental. Celui-ci est défini comme le nombre total de combinaisons réalisables à partir des  $m$  modalités des  $k$  facteurs [26]. Soit dans le cas présent :

$$N_{total} = m^k = 2^4 = 16 \text{ combinaisons} \quad \text{EQ. 3.1}$$

Précisons que le plan de Rechtschaffner est construit pour des modèles linéaires, donc chaque facteur possède seulement deux niveaux (min et max du domaine expérimental). Néanmoins, plusieurs expériences au centre de ce domaine sont extrêmement importantes à prendre en compte car elles apportent des degrés de liberté pour l'analyse statistique et fournissent une idée de la reproductibilité des résultats. Par ailleurs, elles permettent de montrer l'existence d'éventuels effets de courbure. Si ces effets existent, l'interpolation du modèle n'est pas possible sur l'ensemble du domaine expérimental mais seulement au voisinage des essais réalisés. Ces expériences au centre du domaine seront donc réalisées.

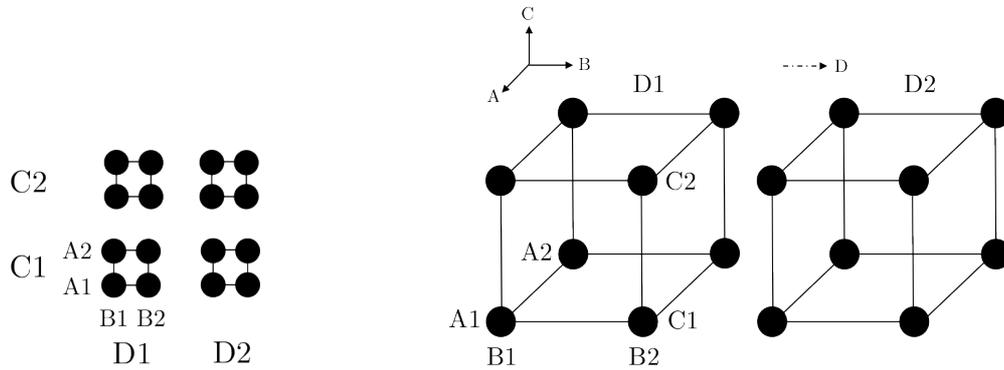


FIG. 3.4 – *Domaine expérimental en vue plane (à gauche) et tridimensionnelle (à droite). Les sommets d'un carré (ou cube) élémentaire matérialise les combinaisons prises par les deux (ou trois) premiers facteurs. La duplication de ce carré élémentaire permet de matérialiser le reste des 16 combinaisons réalisables du plan. Parmi ces combinaisons, seules 11 seront réalisées suite à la définition du modèle empirique.*

### 3.4.4 Définition modèle empirique

Le modèle empirique choisi dans ce travail est un modèle additif prenant en compte les effets des interactions entre facteurs [27, 28]. Les effets des facteurs  $X$  sont notés  $\beta_i$  tandis que les effets des interactions sont notés  $\beta_{ij}$ . Ce modèle s'écrit :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{i=4} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=i+1}^{j=4} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad \text{EQ. 3.2}$$

La prise en compte d'interactions augmente naturellement le nombre  $p$  d'inconnues à estimer par rapport à la relation établie pour un modèle sans interaction. L'augmentation du nombre d'inconnues est aussi lié au nombre de modalités affectées à chacun des facteurs. En notant  $m_i$  le nombre de modalités d'un facteur  $i$ , le nombre d'inconnues associé au modèle additif interactif obéit à la relation suivante :

$$p=1 + \sum_{i=1}^{i=4} (m_i - 1) + \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=i+1}^{j=4} (m_i - 1)(m_j - 1) \quad \text{EQ. 3.3}$$

Quand le nombre de modalités est égal à 2 pour chacun des facteurs, la relation ci-dessus devient :

$$p=1 + k + \frac{k(k-1)}{2} \quad \text{EQ. 3.4}$$

Dans le cas présent, avec un nombre  $k$  de facteur égal à 4, le nombre  $p$  de coefficients à estimer est égal à 11. Donc 11 essais au minimum sont nécessaires pour estimer les coefficients du modèle. Des essais supplémentaires au centre du domaine expérimental seront également réalisés afin de procéder à une analyse statistique des modèles développés.

## 3.5 Construction du plan d'expériences

La méthode de construction choisie ici est celle employée historiquement par R.L. Rechtschaffner en 1967 [29]. Elle perpétue les méthodes de construction de Plackett et Burman [11] ou encore celles des carrés latins développés au début du XX<sup>ème</sup> siècle [30, 31, 32]. A la différence des méthodes de construction basées sur des règles empiriques ou algorithmiques, cette approche est basée sur des règles de construction combinatoires à l'aide de permutations circulaires.

### 3.5.1 Principe de construction de la matrice d'expériences de Rechtschaffner

La définition des essais de la matrice d'expériences associée au plan de Rechtschaffner s'effectue au sein de trois groupes [27, 34]. Le cardinal de chacun des groupes correspond aux différents termes de la relation 3.4 ci-dessus. Ainsi la première ligne de la matrice d'expériences (1<sup>er</sup> groupe) correspond au premier terme de cette somme. Ensuite, dans le second groupe,  $k$  lignes sont ajoutées à cette matrice en présence de  $k$  facteurs (4 dans le cas présent). Pour terminer, dans le troisième groupe,  $k(k-1)/2$  lignes sont ajoutées (*i.e.* 6 ici). En résumé, la matrice d'expériences est composée de  $k$  colonnes correspondant aux  $k$  facteurs et de  $p$  lignes réparties suivant les trois termes de la relation 3.4. Dans le cas présent, à ces  $p=11$  lignes s'ajouteront 4 lignes supplémentaires représentatives des essais à effectuer au centre du domaine expérimental. Symboliquement, les niveaux 1 et 2 du tableau 3.1 seront notés - et + tandis que les points centraux seront notés 0. La matrice d'expériences prend donc la forme suivante (tableau 3.2) :

Expériences	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	+	+	-	+
5	+	+	+	-
6	+	+	-	-
7	+	-	+	-
8	+	-	-	+
9	-	+	+	-
10	-	+	-	+
11	-	-	+	+
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	0	0

TAB. 3.2 – Application de la méthode de construction de la matrice de Rechtschaffner par règles combinatoires à la présente étude [34]. Pratiquement, la méthode de construction est très simple : toutes les colonnes de la première ligne de la matrice d'expériences contiennent exclusivement un signe négatif ; au sein des  $k$  lignes suivantes, une seule des colonnes contient un signe négatif et le passage d'une ligne à l'autre se fait par permutations circulaires ; enfin, pour chaque ligne restante, deux des colonnes contiennent un signe négatif et le passage d'une ligne à l'autre se fait à nouveau à l'aide de permutations circulaires. Précisons toutefois que cette dernière règle ne s'applique que si  $k$  est strictement supérieur à 3, ce qui est le cas ici.

La visualisation des essais retenus (figure 3.5) permet d'apprécier la qualité de couverture du domaine expérimental proposée par le plan de Rechtschaffner. Bien que la différence avec un plan complet<sup>7</sup> ne soit que de 5 traitements, la présence de 6 essais de répétitions pour chacun des traitements accroîtrait de 30 le nombre total d'échantillons à réaliser.

<sup>7</sup> Un plan complet désigne un plan d'expériences dont toutes les combinaisons possibles sont réalisées.

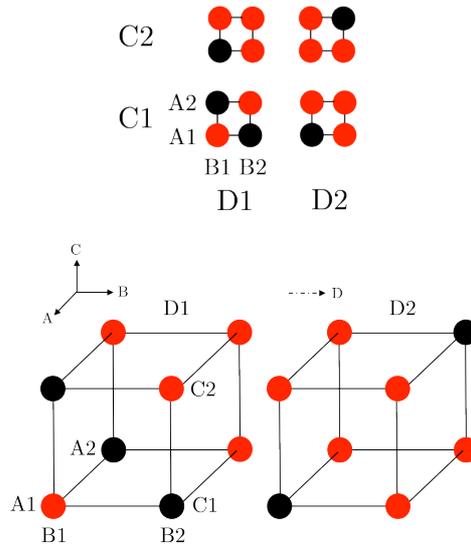


FIG. 3.5 – Représentations plane (en haut) et tridimensionnelle (en bas) des traitements expérimentaux retenus (disques et sphères rouges respectivement) au sein du domaine expérimental. Les essais au centre du domaine ne sont pas représentés sur ces schémas.

### 3.5.2 Plan d'expérimentation et résultats

Le passage de la matrice d'expériences au plan d'expérimentation est rapporté ci-dessous (tableau 3.3). A côté de ce plan, sont ajoutées les valeurs moyennes (moyennes arithmétiques) prises par les 5 réponses pour chacun des traitements. A l'exception des 4 essais situés au centre du domaine expérimental, tous les autres essais ont été réalisés dans un ordre aléatoire.

Exp.	Puiss. (W)	Distance (mm)	Débit HMDSO (mL/min)	Débit d'argon (L/min)	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Epaiss. (nm)	Température de surface finale (°C)	Stoechiométrie (Si/O)
1	400	20	10	10	4,8	81,4	690	90	0,538
2	400	40	50	20	1,9	36,3	235	70	0,517
3	600	20	50	20	3,1	39,6	1050	128	0,502
4	600	40	10	20	2,5	53,3	170	110	0,513
5	600	40	50	10	2,2	31,8	355	105	0,541
6	600	40	10	10	0,9	13,9	210	118	0,519
7	600	20	50	10	4,1	46,4	1060	146	0,513
8	600	20	10	20	6,1	92,6	550	128	0,500
9	400	40	50	10	2,2	28,3	415	105	0,526
10	400	40	10	20	2,1	44,6	90	76	0,517
11	400	20	50	20	2,6	45,6	800	82	0,443
12	500	30	30	15	3,7	70	605	119	0,519
13	500	30	30	15	3,2	49	495	98	0,520
14	500	30	30	15	3,1	49	491	84	0,521
15	500	30	30	15	3,9	50	560	115	0,520

TAB. 3.3 – Transformation de la matrice d'expériences en plan d'expérimentation et valeurs des réponses.

Afin de compléter le plan d'expérimentation ci-dessus, nous fournissons ci-après (tableau 3.4) les photographies des dépôts correspondants et leurs répétitions associées. Chacune de ces photographies correspond à une vue-de-dessus à l'échelle 1:1. Une première observation permet d'apprécier qualitativement la reproductibilité de certains réglages et donne également une indication de la valeur de certaines réponses. En particulier, le nombre de séquences annulaires concentriques colorées (appelées anneaux de Newton) permet d'estimer l'épaisseur des différents dépôts. Ces anneaux de Newton sont le résultat d'interférences entre les rayons lumineux réfléchis par la surface du dépôt et ceux réfléchis par le plan du substrat [36].

Essais	Expérience N°1 A=400 W B=20 mm C=10 mL/min D=10 L/min	Expérience N°2 A=400 W B=40 mm C=50 mL/min D=20 L/min	Expérience N°3 A=600 W B=20 mm C=50 mL/min D=20 L/min	Expérience N°4 A=600 W B=40 mm C=10 mL/min D=20 L/min	Expérience N°5 A=600 W B=20 mm C=50 mL/min D=10 L/min	Expérience N°6 A=600 W B=40 mm C=10 mL/min D=10 L/min	Expérience N°7 A=600 W B=20 mm C=50 mL/min D=10 L/min	Expérience N°8 A=600 W B=20 mm C=10 mL/min D=20 L/min	Expérience N°9 A=400 W B=40 mm C=50 mL/min D=10 L/min	Expérience N°10 A=400 W B=40 mm C=10 mL/min D=20 L/min	Expérience N°11 A=400 W B=20 mm C=50 mL/min D=20 L/min
	Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Essai n°4	Essai n°5	Essai n°6	Essai n°7	Essai n°8	Essai n°9	Essai n°10	Essai n°11
											
											
											
											
											
											

TAB. 3.4 – Vue de dessus (à l'échelle 1:1) des dépôts issus du plan d'expériences de Rechtschaffner (essais 1 à 11). La durée de dépôt est d'une minute pour chaque échantillon.

### 3.6 Analyse des résultats

L'analyse des résultats s'effectue en trois étapes successives : l'analyse mathématique, l'analyse graphique puis enfin, l'analyse statistique. A ces 3 étapes d'analyse pure, s'ensuit une discussion liant les phénomènes physiques réels aux résultats rapportés.

#### 3.6.1 Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats a pour objectif de déterminer les coefficients du modèle polynomial associé à la forme générale du modèle additif interactif [27] (Eq. 3.2). Ces coefficients peuvent être rapidement calculés à partir de la relation 3.5 ci-dessous :

$$\beta = (X'X)^{-1} X'Y \quad \text{EQ. 3.5}$$

Dans cette équation,  $(\beta)$ ,  $(X)$  et  $(Y)$  représentent respectivement le vecteur des coefficients du modèle, la matrice du modèle et le vecteur réponse. La matrice  $X$  du modèle est définie à partir de la matrice d'expériences (tableau 3.2), et des produits de ses colonnes deux à deux. En outre, la première colonne de cette matrice est complétée par la valeur +1. Dans le cas présent, les différentes étapes de l'analyse mathématique sont réalisées sous EXCEL<sup>®</sup>, puis validées à l'aide du logiciel MINITAB<sup>®</sup> (et, pour partie, par le logiciel MODDE<sup>®</sup>). L'estimation des coefficients du modèle en variables codées est précisée ci-dessous (tableau 3.5). Des libellés courts  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$  et  $Y_5$  sont associés respectivement à chacune des réponses de dureté, de module d'Young, d'épaisseur, de température de surface et de stoechiométrie.

Coefficients	$Y_1$ (GPa)	$Y_2$ (GPa)	$Y_3$ (nm)	$Y_4$ (°C)	$Y_5$ ( $\emptyset$ )
$b_0$	3,215	50,93	526,4	104,56	0,52
$b_A$	0,196	-0,39	27,5	15,75	0,004
$b_B$	-1,302	-16,92	-248,8	-7,50	0,017
$b_C$	-0,359	8,29	141,3	1,10	-0,008
$b_D$	-0,137	7,40	-67,5	-10,62	-0,008
$b_{AB}$	-0,066	3,75	-22,5	-7,12	-0,007
$b_{AC}$	-0,047	-0,04	20,0	-4,16	0,014
$b_{AD}$	0,049	1,22	55,0	4,32	0,004
$b_{BC}$	0,663	11,13	-68,7	-5,66	0,008
$b_{BD}$	0,234	4,91	12,5	0,07	0,004
$b_{CD}$	0,426	-6,72	20,0	-2,46	0,003

TAB. 3.5 – Estimation des coefficients du modèle.

#### 3.6.2 Analyse graphique des résultats : interprétations successives des 5 PDR

L'analyse graphique présentée ici comprend une brève étape d'analyse du nuage de points associé à chaque réponse suivi d'une restitution sous forme de diagramme en bâtons des estimations des coefficients. Enfin, une représentation des interactions les plus fortes est proposée pour chacune des réponses de l'étude.

##### 3.6.2.1 Analyse de la réponse dureté ( $Y_1$ )

###### *Nuage de points*

L'analyse du nuage de points, parfois complété par l'analyse du nuage des boîtes à moustaches, est une technique statistique descriptive permettant d'évaluer l'effet d'une modification de réglage d'un procédé aussi bien sur la valeur moyenne de la réponse que sur la dispersion des résultats autour de cette valeur moyenne. Dans le cas de la réponse  $Y_1$ , nous obtenons la figure 3.6 ci-après. Une première observation des résultats (disques blancs) montre que les modifications de réglage ont eu un effet tantôt faible (Exp. N°2), tantôt élevé (Exp. N°8) sur la dureté et sur la dispersion des résultats pour un réglage particulier. Par ailleurs, le nuage de points ne signale pas de valeurs aberrantes pouvant correspondre à une erreur expérimentale ou à une erreur de saisie des résultats. L'analyse statistique des résultats permettra de valider cette conjecture. Enfin, la visualisation de la distribution des répétitions des mesures ne révèle (a priori) pas d'asymétrie particulière et incite à choisir la moyenne arithmétique des résultats (disques noirs) pour résumer la tendance centrale de chacune de ces distributions.

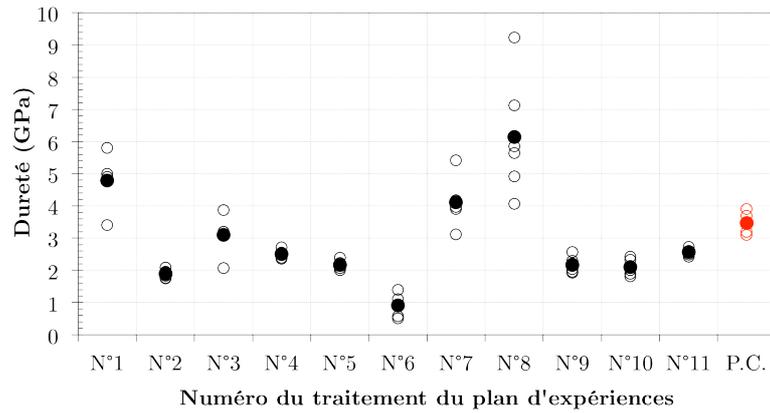


FIG. 3.6 – Nuage de points pour la réponse dureté. « P.C. » désigne les points centraux.

### Diagramme des coefficients et des interactions

Le cœur de l'analyse graphique des résultats s'effectue autour de l'analyse du diagramme en bâtons des coefficients (figure 3.7 – en variables codées). Une première observation des valeurs des coefficients des monômes de 1<sup>er</sup> degré montre une influence importante de la distance torche-substrat (facteur B) et du débit de précurseur (facteur C) sur la dureté moyenne. Une augmentation de ces deux facteurs provoque une diminution de la dureté. Physiquement, une diminution de la distance torche-substrat réduit le temps de résidence du précurseur en phase gaz et limite le risque de polymérisation pouvant mener à l'incorporation de poudre dans les dépôts (fréquemment rencontré avec ce type de configuration fonctionnant sur la base d'une injection axiale). Le film formé est alors plus compact, plus rigide et plus dur. De même, une augmentation du débit d'argon (facteur D) modérera l'effet de l'augmentation des autres paramètres (comme la distance torche-substrat ou le débit de précurseur) en réduisant le temps de résidence des espèces dans le plasma et en évitant la production de chaînes polymériques de grandes dimensions susceptibles de s'incorporer aux films et d'en diminuer les propriétés mécaniques. Les valeurs des coefficients correspondant aux monômes de second degré montrent quand à eux des interactions significatives entre les facteurs B et C, ainsi qu'entre les facteurs C et D. Des interprétations des variations de ces interactions seront fournies en fin de chapitre (*cf.* sect. 3.7).

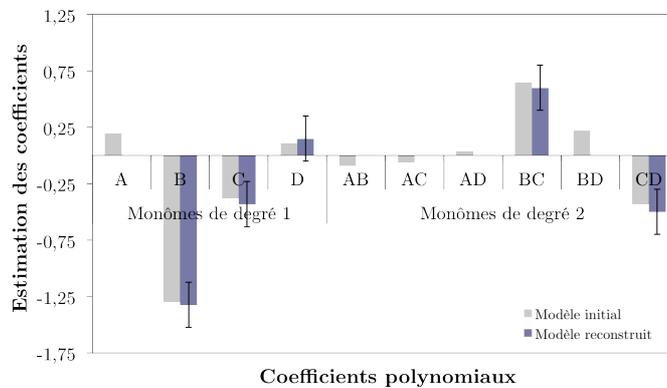


FIG. 3.7 – Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse dureté.

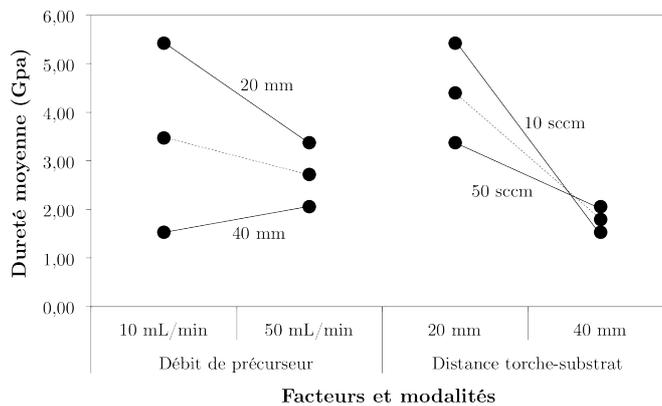


FIG. 3.8 – Illustration de l'interaction forte  $B^*C$  pour la réponse dureté. Comme le signe et

l'amplitude de l'effet moyen du facteur B ne sont pas représentatifs des effets réels du facteur C, nous sommes en présence d'une interaction forte [37].

La figure 3.8 montre l'interaction la plus importante observée pour cette réponse, c'est à dire l'interaction B\*C. Pour cela, le graphe représente l'effet moyen du facteur B en fonction des niveaux du facteur C et inversement. La ligne en pointillés traduit les effets moyens de chaque facteur sur la dureté moyenne tandis que les lignes continues symbolisent les effets réels. Nous pouvons remarquer que l'effet du débit de précurseur change en fonction des valeurs prises par la distance torche-substrat. Ceci est le signe clair d'une interaction entre ces deux facteurs. Ce point fera l'objet d'une discussion en section 3.6.4.

Après une première analyse des coefficients, nous avons procédé à l'élimination des effets qui ne sont pas significatifs (*i.e.* si leur probabilité de ne pas être différents de 0 est supérieure à 5%, ces effets sont éliminés du modèle [38, 39]) de manière à ne garder dans le modèle que ceux dont l'effet est réellement significatif. Ce nouveau modèle, appelé « modèle reconstruit » sur la figure 3.7, correspond au diagramme en bâtons de couleur. Soulignons que l'élimination du facteur D est discutable car son intervalle de confiance inclut zéro. Néanmoins, celui-ci est maintenu dans le modèle final car il entre en jeu dans une interaction forte entre deux facteurs. Il existe en effet une forme de hiérarchie parmi les différents termes d'un modèle ; ainsi un terme de degré  $\lambda$  non significatif n'est souvent pas éliminé lorsqu'il participe à la création d'un terme de degré supérieur ( $\lambda + n$ ) [38].

Par ailleurs, comme l'effet de courbure n'est pas significatif, il est possible d'interpoler le modèle sur l'ensemble du domaine expérimental :

$$Y_1 = 7,7 - 0,226x_B - 0,035x_C + 0,19x_D + 0,0031x_Bx_C - 0,0053x_Cx_D \quad \text{EQ. 3.6}$$

Ce modèle ou « fonction de transfert » liant les paramètres de réglages à la réponse mesurée sera d'une grande utilité pour la suite : il permettra notamment d'effectuer des prédictions sur l'ensemble du domaine expérimental (*cf.* 3.6.3.2.).

### 3.6.2.2 Analyse de la réponse module d'Young ( $Y_2$ )

#### Nuage de points

Comme pour la réponse dureté, l'analyse du nuage de points pour la réponse module d'Young (figure 3.9) dévoile une variation importante de la réponse en fonction des traitements expérimentaux réalisés. Un ou plusieurs facteurs ont donc eu un effet manifeste au sein du domaine expérimental défini. Bien que le problème ne se pose pas (ici) en terme d'optimisation, il est évident que, comme pour la réponse dureté, le traitement expérimental N°8 s'avère être le meilleur. Par ailleurs, l'analyse du nuage de points ne permet pas de mettre en évidence une asymétrie de distribution qui conduirait à choisir un autre type de moyenne que la moyenne arithmétique pour résumer la tendance centrale des distributions individuelles.

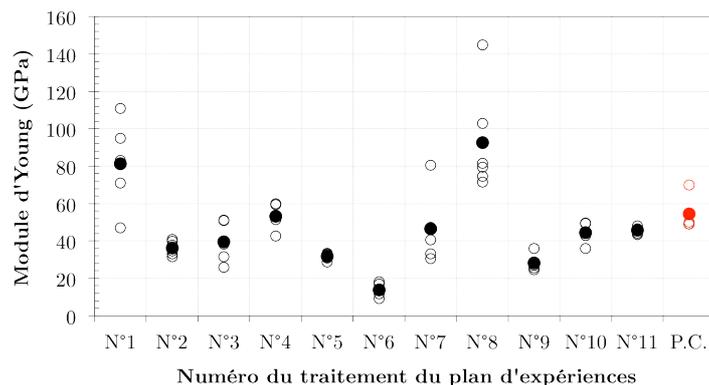


FIG. 3.9 – Nuage de points pour la réponse module d'Young.

#### Diagramme des coefficients et des interactions

Au regard du diagramme en bâtons des coefficients du modèle (figure 3.10) et à l'instar de la réponse dureté, les facteurs B et C apparaissent comme les plus influents sur les valeurs de module d'Young moyen. En effet, une augmentation de la distance torche-substrat et du débit de précurseur tend à faire chuter  $Y_2$  de manière très significative. En revanche, les interactions entre facteurs, en nombre et poids importants, tendent à relativiser ces effets individuels en induisant des contributions positives. Toutefois, en comparant ces interactions les unes aux autres, il apparaît que seule l'interaction B\*C impacte significativement les résultats. Cette interaction, dont l'amplitude est présentée en figure 3.11, est donc conservée au sein du modèle

tandis que les autres sont éliminées. Précisons, par ailleurs, que cette interaction est identique à celle retenue pour la réponse dureté ; ce point fera l'objet d'une discussion en section 3.7. Soulignons enfin que les facteurs A et D ne sont pas significatifs et peuvent être exclus du modèle car ils n'interviennent pas dans un terme significatif de plus haut degré (A\*B, A\*C, A\*D, B\*D et C\*D).

Au final, le modèle retenu pour la réponse module d'Young s'écrit :

$$Y_2 = 142,1 - 2,23x_B - 1,74x_C + 0,033x_Bx_C \quad \text{EQ. 3.7}$$

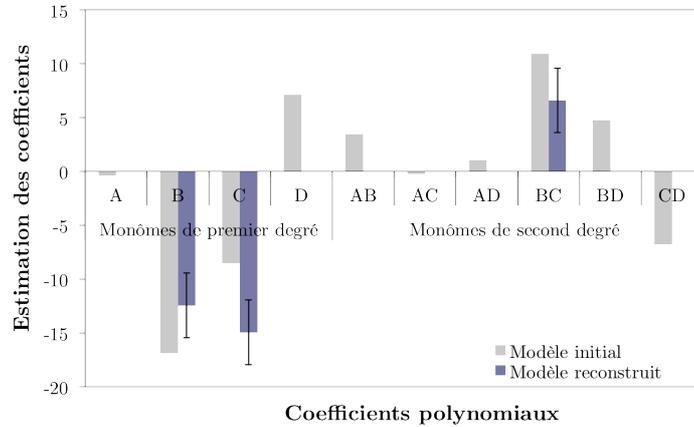


FIG. 3.10 – Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse module d'Young (en variables codées). Précisons que pour la reconstruction, les expériences 6 et 12 ont été exclues du modèle car celles-ci présentaient des résidus standardisés particulièrement élevés.

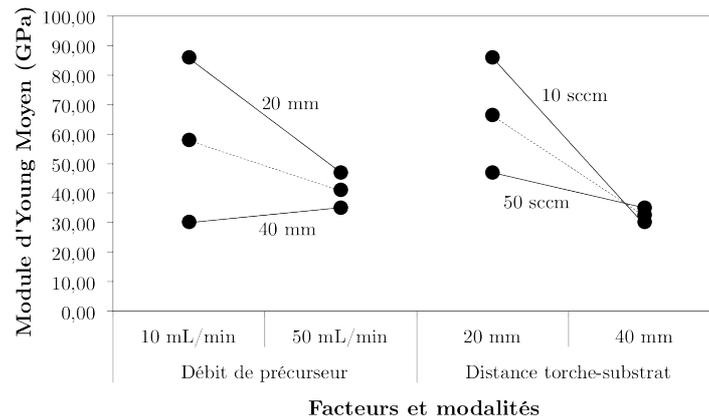


FIG. 3.11 – Illustration de l'interaction forte B\*C pour la réponse module d'Young. Comme le signe et l'amplitude de l'effet moyen du facteur B ne sont pas représentatifs des effets réels du facteur C, nous sommes en présence d'une interaction forte.

### 3.6.2.3 Analyse de la réponse épaisseur ( $Y_3$ )

#### Nuage de points

A l'identique des deux réponses mécaniques précédentes, nous répétons dans ce paragraphe la même méthodologie d'analyse pour la réponse épaisseur ( $Y_3$ ), à savoir, l'analyse du nuage de points suivie de l'analyse des coefficients complétée enfin par l'analyse des interactions les plus fortes. Pour commencer, l'analyse du nuage de points (figure 3.12) montre une particularité qui n'a pas été rencontrée auparavant : les essais de répétitions affichent des distributions extrêmement resserrées et certains réglages (comme les N°4 ou 9 par exemple) présentent en moyenne moins de 5% de variabilité naturelle. Remarquons aussi que l'étendue statistique moyenne est considérable : 970 nanomètres séparent la valeur la plus élevée (1060 nm, traitement N°7), de la valeur la plus faible (90 nm, traitement N°10). Certains paramètres de réglage ont donc eu un effet très manifeste sur la réponse. Par ailleurs, la comparaison de ce nuage de points aux deux précédents (figures 3.6 et 3.9) atteste de la difficulté d'optimiser simultanément plusieurs réponses sans une méthodologie adaptée : en effet, nous pouvons noter que les maxima de propriétés mécaniques observés (traitements 1 et 8) ne coïncident pas avec les maxima d'épaisseurs (traitements 3 et 7). Notons enfin que le traitement n°8 présente un point anormalement décalé du reste de sa distribution. Cette anomalie statistique sera retirée

du modèle dans la suite de l'étude.

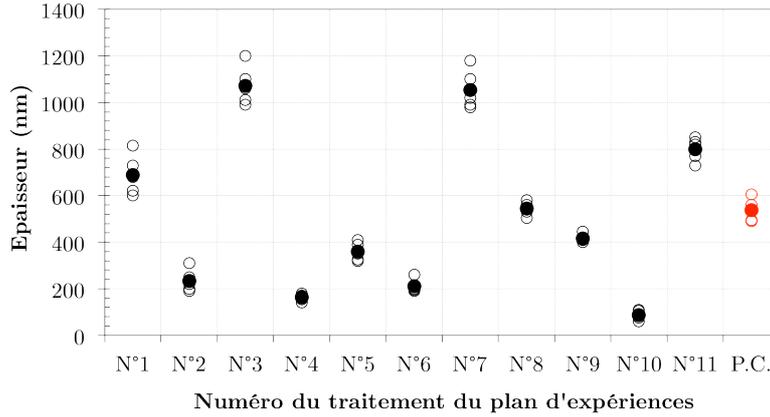


FIG. 3.12 – Nuage de points pour la réponse épaisseur. L'abréviation « P.C » désigne les points centraux du plan d'expériences.

**Diagramme des coefficients et des interactions**

Le diagramme en bâtons des coefficients du modèle pour la réponse épaisseur est présenté en figure 3.13 (en variables codées). A nouveau les paramètres distance et débit de précurseur apparaissent comme les plus influents sur la variation d'épaisseur des films. Toutefois, à la différence des deux réponses précédentes, leurs effets sont antagonistes : une augmentation de la distance torche-substrat fait décroître l'épaisseur moyenne tandis qu'une augmentation du débit d'HMDSO l'accroît, ce qui est tout à fait cohérent. Ce dernier effet est relativisé par la contribution négative du débit d'argon : dans une moindre mesure, une augmentation de ce débit réduit l'épaisseur du film. Enfin, à l'image des réponses précédentes, seule l'interaction BC présentée en figure 3.14 est significative.

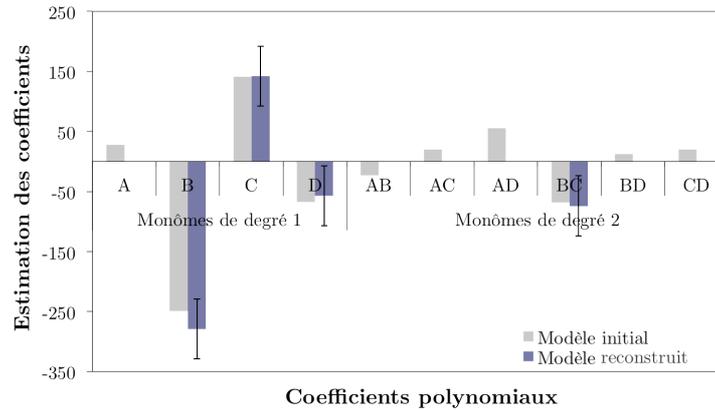


FIG. 3.13 – Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse épaisseur.

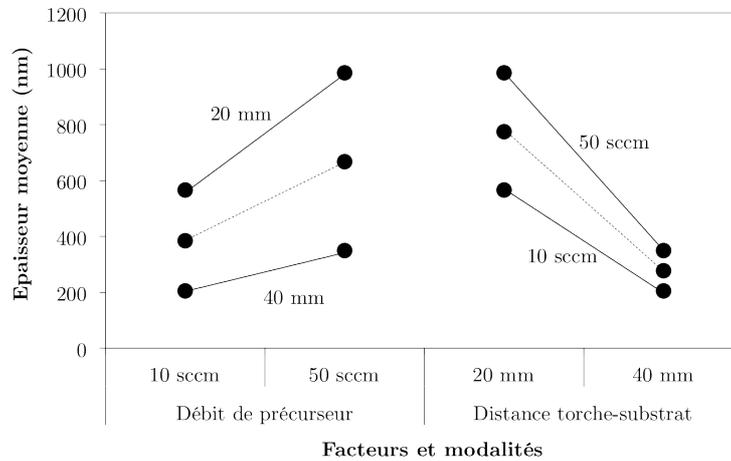


FIG. 3.14 – Illustration de l'interaction forte B\*C pour la réponse épaisseur.

Après reconstruction, le modèle final s'écrit donc :

$$Y_3 = 1029 - 18,6x_B + 18,1x_C - 10x_D - 0,362x_Bx_C \quad \text{Eq. 3.8}$$

Précisons que, comme les effets de courbure ne sont pas significatifs, l'interpolation du modèle est possible sur l'ensemble du domaine expérimental.

### 3.6.2.4 Analyse de la réponse température finale de surface ( $Y_4$ )

#### Nuage de points

La valeur de la température de surface à la fin du dépôt est une information utile à plusieurs titres, notamment dans le cadre d'applications de dépôt sur substrats sensibles à la température, ou encore pour comprendre les valeurs prises par les autres réponses qui dépendent précisément de cette température. Ainsi, cette valeur constitue-t-elle ici une variable de réponse du plan d'expériences. Ses variations en fonction des réglages expérimentaux sont explicitées en figure 3.15. L'analyse du nuage de points dans son ensemble révèle une reproductibilité élevée du procédé pour l'ensemble des réglages avec, cependant, un écart-type relativement faible (23,9°C) entre les différents traitements lié à une étendue statistique peu élevée (76°C). L'effet d'une variation de réglage sur la réponse température est donc à la fois faible mais très clair. Notons également que le traitement N°2 possède un point anormalement excentré de sa distribution qui sera éliminé dans la suite de l'étude.

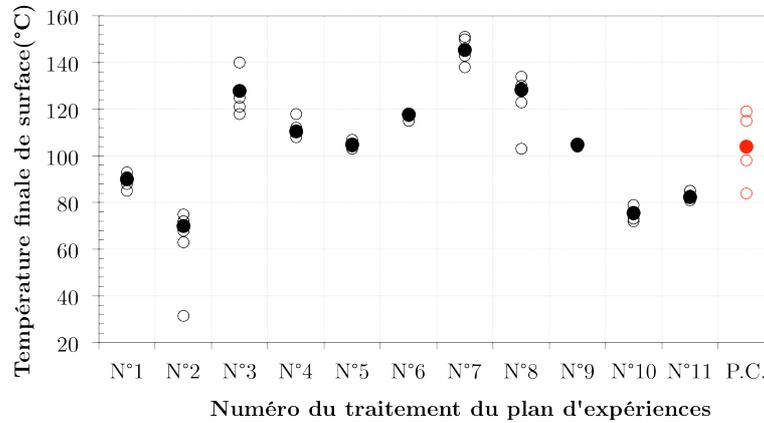


FIG. 3.15 – Nuage de points pour la réponse température finale de surface.

L'analyse du diagramme en bâtons des coefficients du modèle pour la réponse température de surface (figure 3.16) ne montre qu'un seul effet réellement significatif : la puissance micro-ondes appliquée au procédé, à elle seule responsable de plus de 50% de la valeur de la réponse. Malgré leur élimination, nous pouvons remarquer que les intensités et signes des effets des autres facteurs (non-significatifs) sont tout à fait cohérents. Par exemple, le débit d'argon (facteur D) exhibe une contribution négative dont l'intensité se classe en deuxième position derrière la puissance micro-ondes : une augmentation de ce débit tend à « diluer la puissance » absorbée par le plasma et réduit en conséquence la température à la surface du dépôt.

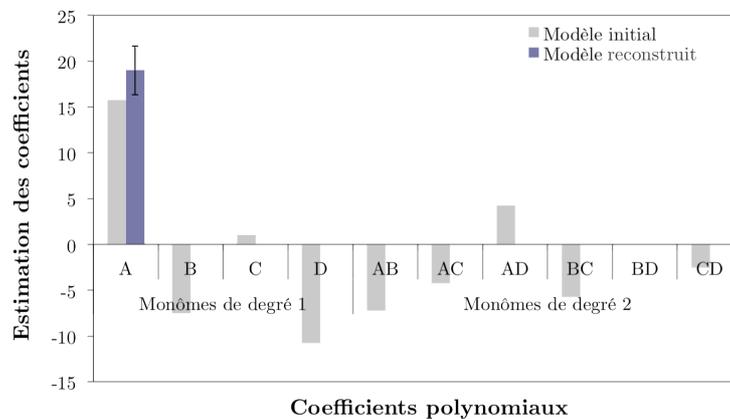


FIG. 3.16 – Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la réponse  $Y_4$ .

Comme autre exemple, remarquons l'influence tout à fait négligeable du débit de précurseur : une augmentation de ce débit (jusqu'à 50 mL/min maximum) n'impacte pas significativement

la température de surface. Par ailleurs, même si aucune interaction significative n'est retenue au sein du modèle, notons pour la suite que l'interaction B\*C reste à nouveau la plus importante en valeur absolue.

Précisons que dans l'analyse de cette réponse  $Y_4$ , nous avons fait exception à la règle statistique d'élimination des effets non-significatifs au seuil de 5% (énoncée brièvement en section 3.6.2.1). En effet, comme les probabilités  $p$  que les effets de B, D, AB, et AD ne soient pas significatifs sont *proches de* (et non pas *supérieures à*) 5% (elles valent 0,039, 0,035, 0,041, 0,049 respectivement), nous choisissons de les éliminer du modèle, ceci malgré une diminution importante de la qualité descriptive et prédictive de ce modèle<sup>8</sup>. Nous montrerons dans les sections suivantes à l'aide d'essais de validation que ce choix de simplification n'était pas inapproprié. Après reconstruction, le modèle final est donc très simple puisque celui-ci ne fait intervenir que l'effet d'un seul facteur. De plus, comme les effets de courbure ne sont pas significatifs, ce modèle est interpolable sur l'ensemble du domaine expérimental. Il s'écrit :

$$Y_{4(1)} = 8,98 + 0,19x_A \quad \text{Eq. 3.9}$$

Une première vérification de ce modèle est possible à partir des résultats issus d'études paramétriques précédentes. Au bout de 60 secondes de dépôt et pour une puissance micro-ondes appliquée valant 500 W, la température de surface mesurée dans des travaux précédents valait 109°C [21]. Celle obtenue à partir du modèle ci-dessus est de 104°C, soit un écart relatif de 4,5%. En choisissant de conserver B, D de même que l'interaction AB au sein du modèle (que l'on nommera  $Y_{4(2)}$ ), nous obtenons 114°C, soit un écart de l'ordre de 4%, c'est à dire une précision supplémentaire de seulement 0,5%.

### 3.6.2.5 Analyse de la réponse stœchiométrie ( $Y_5$ )

A la différence des autres réponses de l'étude, aucun essai de répétition n'a pu être effectué pour la réponse stœchiométrie, ceci à cause de la durée importante de préparation (positionnement, ciblage, décapage) et de mesure requises par la technique XPS. L'analyse du nuage de points n'est donc pas rapportée ici. Les valeurs de stœchiométrie (Si/O) des 11 traitements analysés sont toutefois indiquées au tableau 3.3 précédent. Précisons que chacun des 11 dépôts ayant fait l'objet d'analyses XPS a été sélectionné parmi les 11\*6 disponibles selon des critères spécifiques : pour chaque traitement, le dépôt retenu parmi les 6 répétitions est celui dont les valeurs des 4 réponses  $Y_1, Y_2, Y_3$  et  $Y_4$  sont les plus proches de la moyenne arithmétique de la distribution des répétitions pour chaque réponse considérée. Le diagramme en bâtons des coefficients du modèle pour la réponse  $Y_5$  prend finalement la forme suivante (fig. 3.17) :

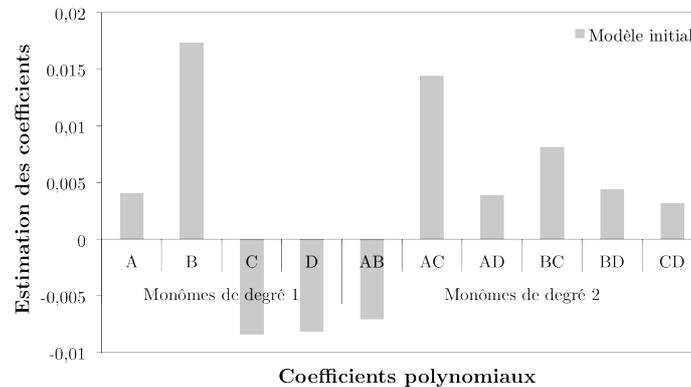


FIG. 3.17 – Diagramme en bâtons des estimations des coefficients pour la stœchiométrie (variables codées).

Une première lecture des résultats du tableau 3.3 a montré une étendue statistique très faible des valeurs de réponse : 0,098 pour une moyenne arithmétique égale à 0,517 et un écart-type valant 0,027. Manifestement, l'ensemble des traitements du domaine expérimental conduit à l'élaboration de films de stœchiométries voisines et très proches de  $\text{SiO}_2$ . Précisons que l'optimum  $\text{Si/O} = 0,5$  est atteint pour le traitement N°8. Par ailleurs, l'analyse des coefficients du modèle montre que le résultat du traitement N°11 ( $\text{Si/O} = 0,443$ ) est atypique par rapport à l'ensemble du modèle et par rapport aux valeurs de stœchiométrie issues des autres traitements. Le retrait de ce point à fort impact ne permet cependant pas de stabiliser le modèle car un nouveau point, le traitement N°5, a également un impact anormalement élevé et déstabilise à son tour le modèle. L'ensemble de ces observations nous conduit donc à ne pas établir de modèle pour cette réponse.

<sup>8</sup> Cf. section 3.6.3.1

### 3.6.3 Analyse statistique des résultats

La validation et l'interprétation des modèles, puis leur utilisation comme outil de prédiction et d'optimisation, s'effectue tout d'abord au travers de leur analyse statistique. Cette analyse nécessite la mise en œuvre de tests statistiques bien définis et fréquemment normalisés afin d'apporter sous la forme de probabilités des éléments de réponse par rapport aux hypothèses avancées.

#### 3.6.3.1 Interprétation des modèles

L'interprétation des modèles est une étape cruciale de l'analyse des données. En général, les méthodes de régression multiples sont utilisées pour estimer la qualité descriptive et prédictive des modèles. Cependant, comme les plans de Rechtschaffner sont des plans saturés ( $N=p$ ), il ne reste plus de degrés de liberté pour le calcul et l'analyse des résidus ; seules les hypothèses liées à l'analyse de régression<sup>9</sup> sont alors testées [38]. Néanmoins, dans le cas présent, suite à l'ajout de points centraux et à l'élimination des interactions et des effets non-significatifs, plusieurs degrés de libertés ont été récupérés et le travail statistique global peut être effectué.

##### Qualité descriptive et prédictive des modèles

Comme indiqué en figure 3.18, les modèles représentatifs des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  sont assortis d'excellents indicateurs descriptifs. En effet, ceux-ci exhibent des coefficients de détermination ajustés ( $R^2_{\text{adj}}$ ) supérieurs à 90%, indiquant que la qualité descriptive du modèle est tout à fait satisfaisante. Cet indicateur, défini par l'équation 3.10 ci-dessous, permet de tenir compte du nombre de coefficients présents dans le modèle et permet également la comparaison des modèles entre eux [40]. Il apporte en outre une correction vis-à-vis du coefficient  $R^2$ , qui traduit uniquement la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse et qui est inadéquat pour la comparaison de plusieurs modèles entre eux [41].

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} \quad \text{EQ. 3.10}$$

$$\text{avec } SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad \text{EQ. 3.11}$$

$$\text{et } SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad \text{EQ. 3.12}$$

Les modèles obtenus peuvent également servir à prédire la valeur des réponses pour des combinaisons de facteurs non encore réalisées. Ainsi, de la même manière que la qualité descriptive des modèles a été définie au paragraphe précédent, il est possible d'analyser la qualité prédictive de ces modèles à partir d'un nouvel indicateur, noté  $Q^2$  [42]. Cet indicateur, explicité par la relation 3.13 ci-dessous, intègre un coefficient noté PRESS<sup>10</sup> défini comme la somme des  $N$  carrés des erreurs de prédictions  $e_{(i)}$  (relation 3.14). Ainsi, plus la valeur du PRESS sera faible et plus le modèle sera prédictif.

$$Q^2 = 1 - \frac{PRESS}{SCT} \quad \text{EQ. 3.13}$$

$$\text{Avec } PRESS = \sum_{i=1}^N e_{(i)}^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_{(i)})^2 \quad \text{EQ. 3.14}$$

La représentation graphique des valeurs de  $Q^2$  en figure 3.18 permet de comparer visuellement les qualités prédictives des différents modèles pour chacune des réponses. On peut tout d'abord remarquer, de manière globale, qu'un modèle est toujours moins prédictif qu'il n'est descriptif. De plus, si les modèles des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  sont assortis d'excellents indicateurs descriptifs, ils sont également très prédictifs, la valeur maximale de l'indicateur  $Q^2$  revenant à la réponse épaisseur ( $Q^2=0,952$ , cf. tableau 3.6 ci-dessous). En revanche, suivant le modèle choisi, la qualité descriptive et prédictive de la réponse  $Y_4$  (température finale de surface) varie notablement (de 0,723 à 0,468 pour  $Q^2$  par exemple) Dans le cas du modèle faisant intervenir les effets de B et D ainsi que l'interaction AB (noté *mod. 2*), les indicateurs  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $Q^2$  sont environ 25% plus élevés que pour le modèle (noté *mod. 1*) prenant en compte le seul effet du facteur A (puissance micro-ondes). Nous verrons cependant, au moment de la validation des résultats, que cet écart statistique obtenu *théoriquement* ne se retrouve pas *expérimentalement* : nous observerons en effet que les valeurs prédites par les deux modèles et

<sup>9</sup> L'analyse de régression s'attache à expliquer la variation totale des réponses enregistrées, ceci à partir des valeurs de la somme des carrés des écarts  $SCT$  entre les résultats des traitements et leur moyenne ( $SCT$ ).

<sup>10</sup> PRESS est l'acronyme de la locution anglaise *P*Rediction *E*rroR *S*um of *S*quares.

celles obtenues réellement au moyen d'essais de validation ne diffèrent que de quelques %.

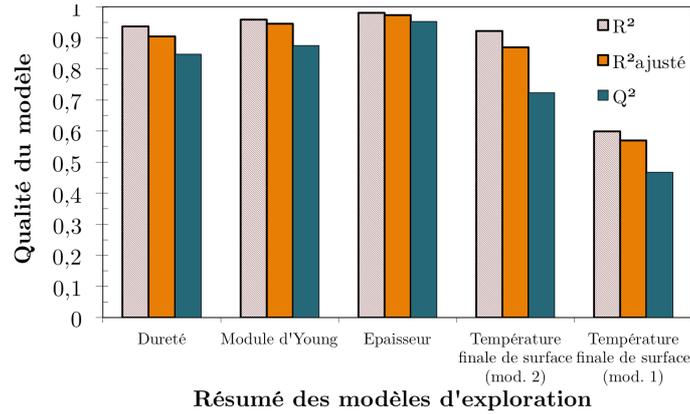


FIG. 3.18 – Comparaison de la qualité descriptive et prédictive de différents modèles.

Réponses	Degrés de liberté	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>ajus</sub>	Q <sup>2</sup>	F-test regression	p regression	F-test Lack-of-fit	p Lack-of-fit
Y <sub>1</sub> reconstruit	5	0,936	0,904	0,847	38,43	0,000	1,50	0,296
Y <sub>2</sub> reconstruit	7	0,958	0,945	0,875	99,15	0,000	-	-
Y <sub>3</sub> reconstruit	6	0,981	0,973	0,952	153,76	0,000	0,83	0,533
Y <sub>4(1)</sub> reconstruit	9	0,599	0,569	0,468	19,48	0,001	-	-
Y <sub>4(2)</sub> reconstruit	9	0,922	0,871	0,723	17,81	0,002	-	-

TAB. 3.6 – Résumé de l'analyse statistique et ANOVA.

### Analyse de la variance (ANOVA<sup>11</sup>)

La deuxième étape de l'interprétation des modèles se fait au travers de l'analyse de la variance (ANOVA) [43]. Comme plusieurs termes ont été éliminés des modèles établis précédemment, l'ANOVA permet de confirmer que les modèles reconstitués sont plus appropriés que les modèles initiaux, ceci au moyen de tests statistiques. Pour cela, cette méthode se base sur la décomposition de la variation totale de la réponse en deux parties, l'une notée *SCM* liée au modèle, et l'autre notée *SCE* ( $SCT=SCM+SCE$ ) liée aux résidus. La variation des résidus est elle-même décomposée en deux sous-parties ; l'une associée aux erreurs sur les modèles et l'autre liée aux erreurs sur les répétitions. Dans un premier temps, l'analyse statistique des modèles commence par la construction d'un test statistique (noté *F-test régression* dans le tableau ci-dessus) visant à affecter une probabilité à l'hypothèse nulle suivante : « le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais ». Pratiquement, il s'agit de comparer le rapport de deux variances à une valeur donnée (relation 3.15) :

$$F - test = \frac{\frac{SCM}{p-1}}{\frac{SCE}{N-p}} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{p-1}}{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N-p}} \quad \text{Eq. 3.15}$$

où  $(p-1)$  et  $(N-p)$  désignent les degrés de liberté associés au modèle et aux résidus respectivement. Le F-test exprime donc bien un rapport de deux variances. Par suite, il est possible d'associer à ce test une probabilité (notée *p-régression* dans le tableau ci-dessus) afin de déterminer si l'hypothèse nulle énoncée ci-dessus est validée ou rejetée. Pour cela, un seuil de signification de cette probabilité est fixé ; il vaut généralement 5% comme dans le cas présent. Ainsi, si la valeur de cette probabilité est inférieure à 5%, alors cela signifie que la variabilité expliquée par le modèle est significative. Dans notre travail, les faibles valeurs de probabilités calculées ( $p < 10^{-6}$  pour Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>) montrent que les différents modèles décrivent de manière globalement satisfaisante la variation des résultats d'essai.

Dans un second temps, l'analyse du modèle se poursuit par l'estimation du défaut d'ajustement au travers d'un nouveau test : le *F-test lack-of-fit* dans le tableau 3.6. Le Lack-Of-Fit (LOF) est la différence entre SCE et la somme des carrés des erreurs de reproductibilité. Le F-test lack-of-fit indique si ce LOF est statistiquement plus grand que l'erreur pure [45]

<sup>11</sup> ANOVA est l'acronyme de la locution anglaise *ANALYSIS OF VARIANCE*.

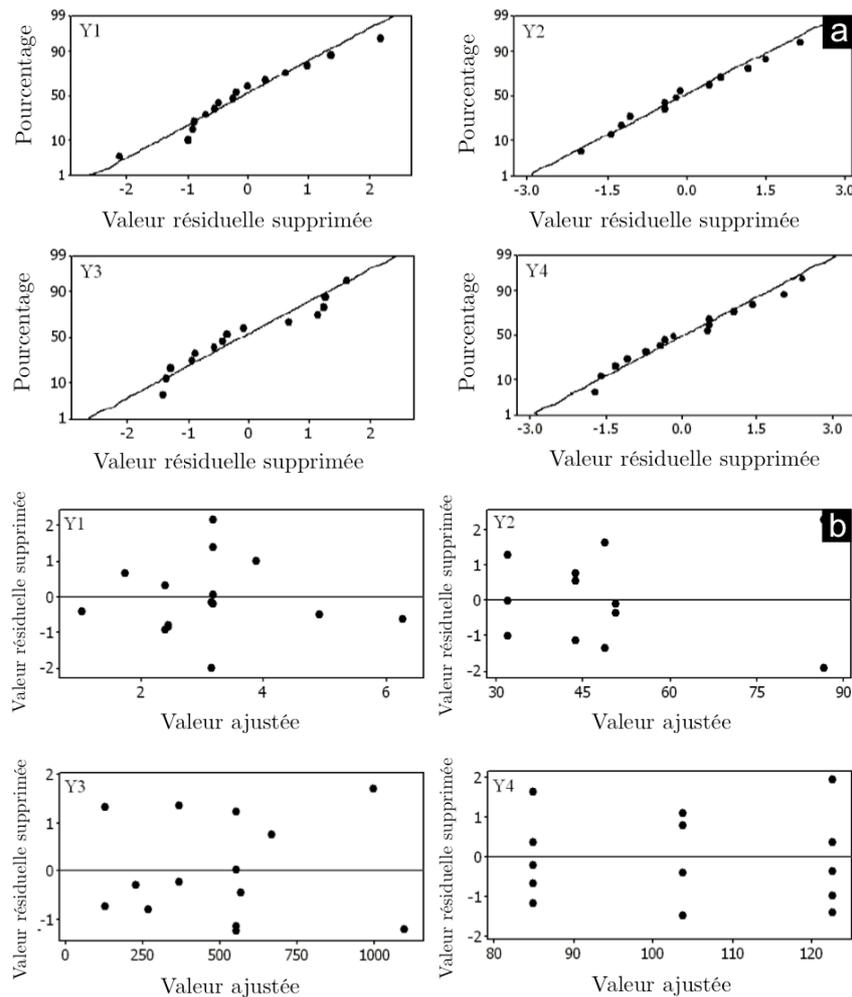
(L'erreur pure est celle calculée sur les essais de reproductibilité, *i.e.* les points au centre). Comme ce n'est pas le cas, cela signifie que les modèles sont bien adaptés aux réponses étudiées. À ce test est associée une nouvelle probabilité (notée  $p$  *lack-of-fit* dans le tableau 3.6) qui, lorsqu'elle dépasse 5%, indique que le modèle reconstruit n'est pas adéquat. Dans le cas présent,  $p$  est plus faible que cette valeur de référence ( $p \sim 0,2-0,5$ ), cela confirme donc que nous ne pouvons pas dire que les modèles ne sont pas appropriés.

### Analyse des résidus

Dans un dernier temps, afin de compléter l'analyse statistique du modèle et des coefficients, l'analyse des résidus est réalisée afin de s'assurer, essentiellement de manière graphique, que ceux-ci ne sont pas anormalement importants. Pour cela, trois approches sont utilisées :

- la première approche consiste à vérifier la normalité des résidus (autour d'une moyenne nulle) par la méthode de Henry (Fig. 3.19 a) [46, 47] ;
- la seconde approche permet de s'assurer que la variance des résidus est constante sur l'ensemble du domaine expérimental, ceci en représentant les valeurs de ces résidus en fonction des valeurs calculées par le modèle (Fig. 3.19 b) [46] ;
- la dernière approche consiste à tracer les résidus en fonction des numéros de traitement afin de vérifier que ceux-ci ne sont pas auto-corrélés (Fig. 3.19 c) [48, 49].

Par construction, la moyenne des résidus est nulle (Fig. 3.19 a) pour chacune des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  et  $Y_4$ . En effet, la distribution des résidus issus de chaque traitement du plan d'expériences est normale car très proche de la droite. Seules des causes aléatoires sont donc à l'origine de la dispersion de leurs valeurs. De plus, la figure 3.19 b (valeur résiduelle supprimée en fonction de la valeur prédite) ne fait apparaître aucune disposition remarquable des résidus. Dans ce cas, l'hypothèse d'homoscédasticité (même variance dans tout le domaine d'étude) est vérifiée. Enfin, d'après la figure 3.19 c, les résidus ne sont pas auto-corrélés, ce qui signifie que la valeur d'un résidu ne dépend pas de la valeur d'un ou plusieurs résidus précédents. Si tel était le cas, cela se traduirait graphiquement par une tendance croissante ou décroissante des points des graphiques de cette figure. Ce phénomène se présente quand un facteur (connu ou non), non pris en compte dans le plan d'expérience dérive au cours des essais. En conclusion, l'analyse des résidus valide l'ensemble des modèles. L'analyse statistique est achevée.



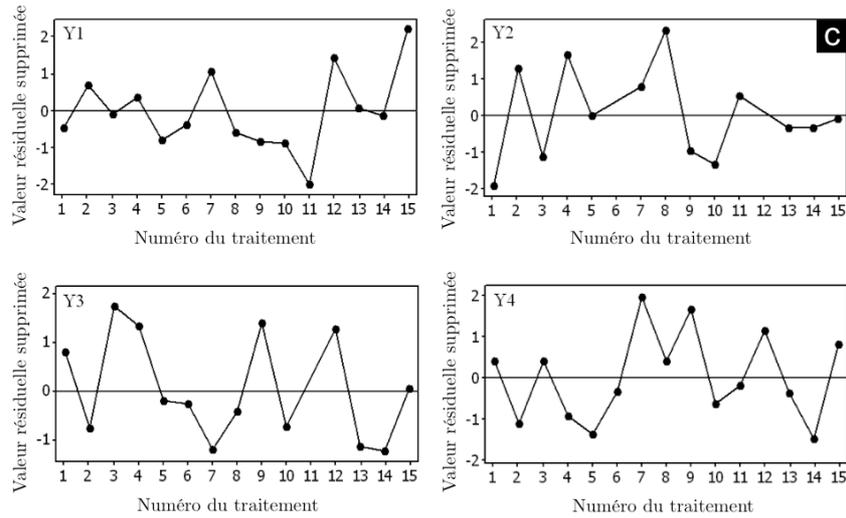


FIG. 3.19 – a. Application de la méthode de Henry aux modèles décrivant les réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  et  $Y_4$ ; b. Valeurs résiduelles supprimées en fonction des valeurs prédites par les différents modèles. Les « valeurs résiduelles supprimées » (« deleted residuals » en anglais) sont égales à la différence entre les valeurs de mesure et celles prédites par le modèle quand le point considéré n'est pas pris en compte dans le calcul du modèle ; c. tracé des résidus en fonction des traitements expérimentaux attestant de l'absence d'autocorrélation.

### 3.6.3.2 Prédiction et optimisation

A ce stade de l'étude, les modèles établis dans les sections précédentes sont utilisés pour effectuer des prédictions. Les graphiques de contour des réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  (présentés aux figures 3.20 a, b et c respectivement) prédisent, sous la forme de surfaces multicolores [50], l'ensemble des valeurs prises par chacune des réponses sur tout ou partie du domaine expérimental<sup>12</sup>. Pour la réponse dureté ( $Y_1=f_D(B,C)$  ; Fig. 3.20 a), les valeurs calculées sont présentées en fonction des plages de variations des facteurs B (distance torche-substrat) et C (débit de précurseur), ceci pour chaque extremum de la plage de variation du facteur D (débit d'argon). Pour  $Y_2$  (Fig. 3.20 b), seuls deux facteurs (B et C) régissent le modèle et cette juxtaposition de graphiques de contour n'est pas nécessaire.

D'un point de vue industriel, la capacité à prédire les caractéristiques des produits développés est capitale, tout d'abord car elle permet de s'adapter rapidement aux besoins du client et ensuite car elle constitue la première étape de la recherche, si il existe, d'un optimum au sein d'un domaine expérimental donné. Dans cette optique, l'objectif consiste alors, à partir des prédictions réalisées, à déterminer les coordonnées d'un ou plusieurs réglages particuliers permettant d'atteindre des exigences sur une ou plusieurs réponses. Dans le cas présent, en fixant comme objectif la maximisation simultanée de la dureté, du module d'Young et de l'épaisseur (ou vitesse de dépôt) des films, il apparaît évident qu'aucun (unique) point des graphiques de contour ne satisfait l'ensemble des exigences ; toutefois, se placer à une distance torche-substrat minimale (20 mm) et à un débit d'argon maximal semble constituer un bon compromis. Afin de préciser les coordonnées de cet optimum multicritères, nous avons donc employé une approche spécifique : l'approche désirabilité [51, 52]. Celle-ci nous permettra, en outre, de valider les modèles empiriques développés au cours de notre étude.

L'approche désirabilité consiste à transformer chacune des variables de réponse  $Y_i$  en un indice de satisfaction adimensionné variant de 0 à 1 (*i.e.* du moins au plus « désirable » respectivement), ceci à partir d'une fonction de désirabilité individuelle notée  $d_i$  [51]. Cette fonction est définie par parties : un indice de satisfaction nul ou égal à 1 est associé à toute valeur de la réponse modélisée extérieure à un intervalle de tolérance. En revanche, toute autre valeur située à l'intérieur de cet intervalle fait l'objet d'une transformation spécifique. Pour la réponse  $Y_1$  par exemple, la fonction  $d_1$  est définie de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} d_1 = 0 & \text{si } Y_1 < 2,5 \\ d_1 = \left( \frac{Y_1 - 2,5}{7 - 2,5} \right) & \text{si } 7 < Y_1 < 2,5 \\ d_1 = 1 & \text{si } Y_1 > 7 \end{array} \right. \quad \text{EQ. 3.16}$$

<sup>12</sup> L'incertitude sur les valeurs n'est pas représentée.

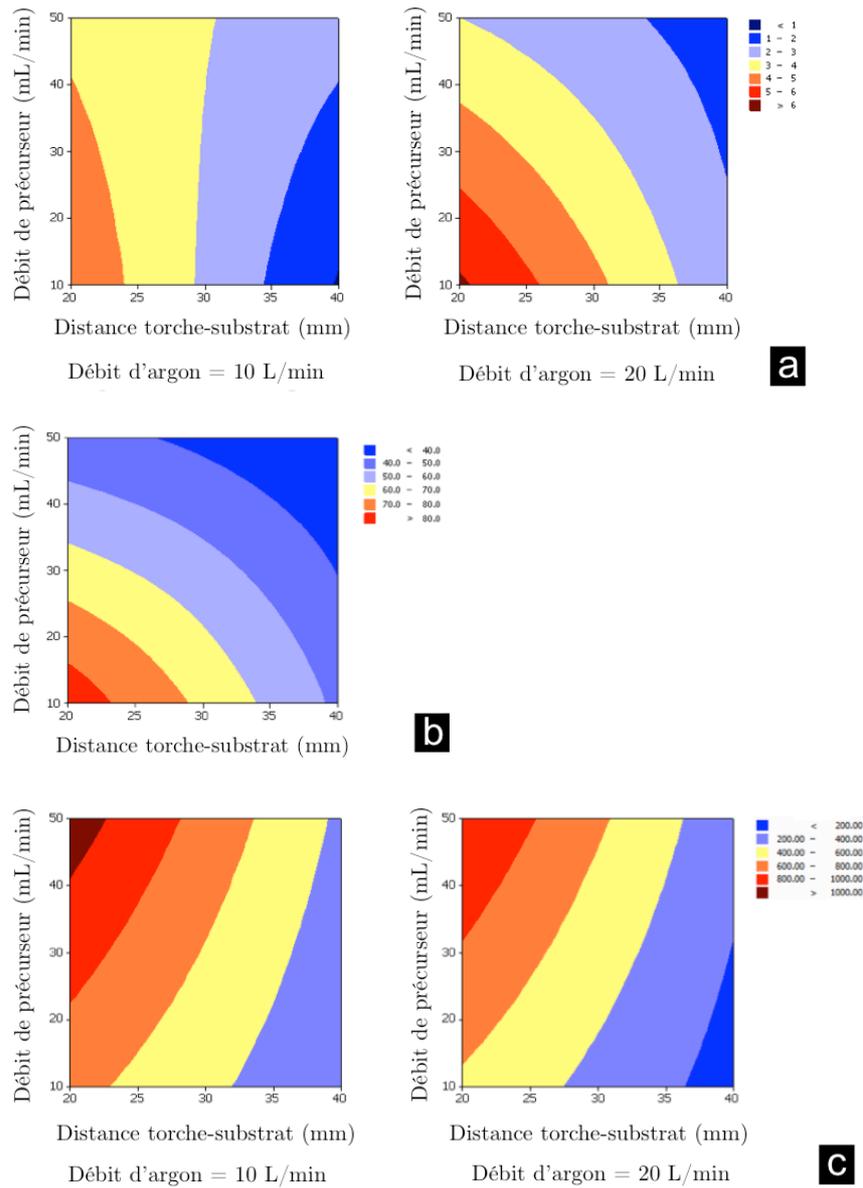


FIG. 3.20 – a. Prédiction de l'effet des facteurs B (distance torche-substrat), C (débit de précurseur) et D (débit d'argon) sur la réponse  $Y_1$  (dureté). Horizontalement, les graphiques de contour  $Y_1=f_D(B,C)$  sont représentés pour deux valeurs particulières du facteur D ; b.  $Y_2=f(B,C)$  : prédiction de l'effet des facteurs B et C sur la réponse  $Y_2$  (module d'Young) ; c.  $Y_3=f_D(B,C)$  : prédiction de l'effet des facteurs B et C sur la réponse  $Y_3$  (épaisseur/vitesse de dépôt) pour deux valeurs du facteur D.

Le tableau 3.7 présenté ci-après renvoie les valeurs de l'intervalle de tolérance fixé pour les deux autres réponses  $Y_2$  et  $Y_3$ . Après avoir transformé chacune des réponses à partir des fonctions de désirabilité individuelle, il est nécessaire de définir un indice de satisfaction global qui fera l'objet d'une optimisation par la suite. Cet indice, noté  $D$ , correspond à la moyenne géométrique des valeurs des fonctions de désirabilité individuelle (non-pondérées). Il s'écrit [51]:

$$D = \left( \prod_{i=1}^n d_i \right)^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad \text{EQ. 3.17}$$

où  $n$  représente le nombre de réponses à optimiser. Dans le cas présent, afin de déterminer les coordonnées du réglage expérimental permettant de maximiser cet indice global, le domaine expérimental est entièrement maillé et les valeurs de réponses  $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$  sont calculées pour chacun des nœuds de ce maillage. Le tableau 3.8 présente les caractéristiques du maillage appliqué (pas de maillage, nombre de nœuds) ainsi que les optima des valeurs de désirabilités individuelles. Le point de coordonnées (A; B; C; D) = (520 W; 20 mm; 10 mL/min; 20 L/min) conduit à une valeur maximale de désirabilité globale  $D = 65\%$ , pour le triplet ( $Y_1$ ;  $Y_2$ ;  $Y_3$ ) = (6,28 GPa; 86,64 GPa; 1098 nm). Il s'agit du meilleur résultat obtenu à partir de cette

stratégie expérimentale. Nous pouvons constater tout d'abord que le modèle suggère, à l'exception du facteur puissance, un réglage similaire à celui mis en œuvre lors du 8<sup>ème</sup> traitement du plan d'expériences. En se référant aux différents nuages de points, nous observons qu'à l'exception de la réponse épaisseur, ce réglage exhibe à la fois les valeurs de dureté et de module d'élasticité les plus élevés. Par ailleurs, le réglage optimum proposé par le modèle est localisé dans l'un des coins du domaine expérimental, suggérant que l'optimum trouvé est *local*, et non réel (*cad.* situé à l'extérieur du domaine). Toutefois, pratiquement, la marge d'amélioration du local vers le réel est très restreinte : en effet, en dessous d'une distance torche-substrat de 20 mm, l'allumage est (pratiquement) très difficile ; par ailleurs, en-dessous d'une valeur de puissance de 500 W, les risques d'extinction du plasma sont importants. Bien qu'aucun essai n'ait été effectué à l'extérieur du domaine expérimental (et précisément dans la zone d'intérêt suggérée par le modèle), nous estimons à 20% maximum l'écart entre l'optimum local et l'optimum réel.

Caractéristiques du maillage, coordonnées de l'optimum calculé et désirabilité globale				
Facteurs	Pas de maillage	Nombre de nœuds	Coordonnées optimales	Désirabilité globale
A	10 W	15246	520W	<b>D=65%</b>
B	2 mm	15246	20 mm	
C	4 mL/min	15246	10 mL/min	
D	2 L/min	15246	20 L/min	
Caractéristiques et valeurs maximales des fonctions de désirabilités individuelles				
Réponses	Limite inférieure d <sub>i</sub> =0	Limite supérieure d <sub>i</sub> =1	Optimum calculé	d <sub>i</sub> calculée
Y <sub>1</sub>	2,5 GPa	7 GPa	6,28 GPa	0,84
Y <sub>2</sub>	3 GPa	100 GPa	86,64 GPa	0,81
Y <sub>3</sub>	200 nm	1100 nm	565 nm	0,40

TAB. 3.7 – *Caractéristiques du maillage puis optima mono- et multicritères calculés.*

Suite aux prédictions effectuées, la suggestion d'une série de coordonnées correspondant à l'optimum défini par le modèle offre l'opportunité de le valider en cet endroit précis. C'est l'objet du paragraphe à suivre.

### 3.6.3.3 Validation des modèles

#### *Validation à partir de nouveaux essais*

L'étape de validation des modèles présentée maintenant a pour objectif de vérifier et de justifier *a posteriori* les hypothèses émises quant au choix de modèles additifs interactifs sans courbure. Trois expériences de validation seront réalisées. La première correspond au réglage de l'optimum multicritères défini par le modèle (ci-dessus), tandis que les deux suivantes seront réalisées en cherchant à optimiser seulement une réponse à la fois : la dureté tout d'abord puis l'épaisseur des films dans un second temps. Chaque essai de validation sera répété 4 fois et seule la moyenne arithmétique de ces résultats d'essais sera retenue. Concernant le premier point de validation (optimum multicritères défini par les coordonnées explicitées au paragraphe précédent), les résultats obtenus sont rapportés dans la partie gauche du tableau 3.8. Ces résultats montrent un écart de 7% entre la désirabilité modélisée et la désirabilité expérimentale. De manière assez surprenante, cet écart est causé par une valeur d'épaisseur mesurée 10% plus élevée que celle prédite par le modèle : en effet, pour ce réglage particulier, la distribution des répétitions des traitements était plus importante pour les réponses Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> que pour Y<sub>3</sub> (*cf.* sect. 3.6.2.1 à 3.6.2.3) ; sa variabilité supérieure est donc inattendue.

Réponse et désirabilité	Point de validation n°1 : optimum multicritères		Point de validation n°2 : valeur cible de Y <sub>3</sub>		Point de validation n°3 : valeur cible de Y <sub>1</sub>	
	Optimum modélisé	Optimum mesuré	Cible modélisée	Cible mesurée	Cible modélisé	Cible mesurée
Y <sub>1</sub>	6,28 GPa	6,3 GPa	5,73 GPa	-	5,18 GPa	4,9 GPa
Y <sub>2</sub>	86,64 GPa	95,5 GPa	82,3 GPa	-	86,6 GPa	-
Y <sub>3</sub>	565 nm	625 nm	628 nm	635 nm	645 nm	-
D	0,65	0,72	-	-	-	-

TAB. 3.8 – *Validation des modèles en trois points particuliers du domaine expérimental.*

Comme expérience de validation n°2, nous choisissons de calculer les coordonnées d'une valeur

cible d'épaisseur à atteindre, puis de vérifier expérimentalement si le réglage suggéré par le modèle colle à la réalité. Dans l'industrie, la capacité à atteindre immédiatement une valeur cible de propriétés représente un gain de temps et d'argent important, et garantit une réactivité élevée. Dans un contexte de recherche, elle permet de se positionner dans une gamme de référence et de trouver des points de fonctionnement particuliers, parfois inattendus, au sein d'un domaine expérimental. La capacité à atteindre une cible est par ailleurs essentielle lors du transfert technologique des procédés de laboratoire de recherche au secteur industriel car elle démontre la fiabilité du dispositif pour certaines applications. Dans le cas présent, une épaisseur cible de 625 nm est visée<sup>13</sup>. En réponse à cette exigence, le modèle renvoie les coordonnées suivantes : (A; B; C; D) = (600 W; 20 mm; 14 mL/min; 18 L/min), ceci pour une valeur de réponse calculée égale à 628 nm. Expérimentalement, en réalisant le dépôt silicié aux coordonnées indiquées (ce dépôt est représenté en figure 3.21), la valeur moyenne d'épaisseur mesurée (sur 4 répétitions) est de 635 nm, soit un écart de 2% environ. Cette valeur est tout à fait satisfaisante et confirme la fiabilité du modèle et du procédé pour ce réglage particulier.

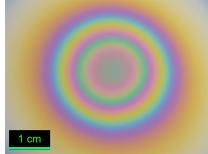


FIG. 3.21 – Vue de dessus du dépôt de validation n°3. Epaisseur au centre : 635 nm.

De manière analogue au paragraphe précédent, nous tentons pour l'essai de validation n°3 d'atteindre une valeur cible de dureté. Dans les filières du nucléaire ou de la micro/nano-électronique par exemple, cet objectif à atteindre est crucial en vue des applications visées : il existe en effet une relation directe entre la dureté des films de silice amorphe et leur taux d'endommagement induit par irradiation [53]. La connaissance de la dureté permettra de fixer les taux d'irradiation à appliquer au film de manière à moduler précisément ses propriétés d'isolation électronique ou neutronique liés à la nature et la quantité des défauts structuraux induits dans le réseau amorphe. Dans le cadre d'applications comme films de stockage des déchets radioactifs, la dureté des films siliciés fournira une valeur estimative de la durée de vie du produit. Dans le cas présent, une valeur cible de dureté égale à 5 GPa est visée. Les coordonnées calculées par le modèle qui permettent d'atteindre cette valeur cible sont les suivantes : (A; B; C; D) = (550 W; 20 mm; 10 mL/min; 12 L/min). En effectuant l'expérience, une valeur moyenne de 4,9 GPa est obtenue ; elle atteste à nouveau de la fiabilité et de la justesse du modèle pour cette réponse particulière.

### Validation à partir d'essais déjà réalisés

Dans un second temps, il apparaît intéressant de comparer les résultats issus du plan d'expériences à ceux déjà obtenus à partir de stratégies OFAT dans des travaux antérieurs. Ces comparaisons permettent d'ajouter de nouveaux points de validation aux modèles postulés. Ainsi, l'épaisseur des films mesurée par Salman Syed Asad au cours de sa thèse pour une puissance de 500 W, une distance torche-substrat de 30 mm, un débit de gaz porteur de précurseur de 30 mL/min et un débit d'argon de 15 L/min valait précisément 525 nm [21]. Dans le cas présent, l'épaisseur calculée par le modèle (Eq. 3.8) vaut 549 nm, soit une différence de 4,5%. Cet écart relativement faible peut être expliqué par l'incertitude sur les réglages, et notamment par l'incertitude sur la distance torche-substrat qui impacte fortement la valeur de la réponse (~40%). La taille du substrat, qui n'est pas strictement identique pour tous les échantillons, peut également représenter un facteur de variabilité naturelle car celle-ci conditionne la température de surface (de part sa surface d'échange thermique) dont dépend précisément la vitesse de dépôt. Enfin, cet écart peut aussi être lié à l'incertitude de mesure des épaisseurs (pour les 4 points au centre les mesures varient de 491 à 605 nm).

La température de surface peut légitimement faire l'objet d'une vérification. Les travaux précédents [20, 21] rapportent une valeur de 109°C atteinte au bout d'une minute pour des conditions identiques à celles énoncées ci-dessus tandis que le modèle renvoie 104°C (Eq. 3.9). L'écart expérience-modèle est donc presque identique à celui calculé pour la réponse  $Y_3$ , c'est-à-dire 4,5% environ. Cet écart peut être imputé à la fois à la précision liée au modèle qui a été volontairement simplifié (seul le facteur  $A$  est considéré comme significatif), et à la précision sur les réglages effectués par l'expérimentateur. En conclusion de ce paragraphe, l'ensemble des modèles sont validés, à la fois par les essais de vérification mis en œuvre à la suite du plan d'expériences puis par les essais déjà réalisés au cours des travaux précédents.

<sup>13</sup> Cette épaisseur n'est pas choisie arbitrairement. Nous la prenons en référence à la fabrication de transistor MOS nouvelle génération où l'épaisseur à certains endroits du dispositif doit atteindre précisément 625 nm avant le début du processus de photo-lithographie.

### 3.7 Discussion et compléments

Suite aux analyses mathématiques, graphiques puis statistiques des résultats du plan d'expériences de Rechtschaffner, complétées par la vérification expérimentale des modèles, il ressort plusieurs points d'intérêt particuliers méritant une discussion approfondie ou des caractérisations complémentaires. Parmi les points d'intérêt figurent notamment l'interaction B\*C (distance torche-substrat\*débit de précurseur HMDSO) observée qui est significative pour les trois premières réponses du plan, les corrélations possibles entre les réponses, ou encore les possibilités d'application des films en fonction de leurs propriétés.

#### 3.7.1 Cas de l'interaction B\*C

Pour 4 des 5 réponses étudiées, l'effet de l'interaction B\*C se classe en pôle position devant les effets des autres interactions. Pour 3 de ces 4 réponses ( $Y_1$ ,  $Y_2$  et  $Y_3$ ), celle-ci impacte significativement les modèles et y figure donc. Cette interaction exprime une variation de l'effet du débit de précurseur (ou de la distance torche-substrat) en fonction des valeurs prises par la distance torche-substrat (ou par le débit de précurseur respectivement). Chimiquement, cette interaction traduit probablement une modification du mécanisme de décomposition de HMDSO en phase gaz, ceci à partir d'une valeur critique de la distance torche-substrat. Comme cette distance influe sur le temps de résidence du précurseur en phase plasma, nous pouvons penser que, pour un temps de résidence trop important, il est envisageable qu'un processus de nucléation homogène s'initie, sans pour autant que de la poudre soit observée à la surface des dépôts. Seuls quelques fragments, constitués d'une multitude de chaînes polymériques de type  $-(\text{Si-O-Si})_n-$  issues de la nucléation s'intégreraient aux films en croissance, affectant alors les propriétés mécaniques ainsi que l'épaisseur des films déposés. Ceci pourrait conduire à une modification de l'indice optique des films, comme cela semble être le cas pour les échantillons 7 et 11, qui ne sont pas complètement transparents. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tenté d'amplifier l'effet de l'interaction B\*C en augmentant la distance torche-substrat (jusqu'à 60 mm, qui est le maximum possible) et en fixant le débit de précurseur à 50 mL/min, ceci en espérant faire croître suffisamment les fragments de polymères pour observer de la poudre. Un dépôt-test a donc été réalisé (figure 3.22) aux coordonnées (A; B; C; D) = (600 W; 50 mm; 50 mL/min; 10 L/min) ci-dessous.

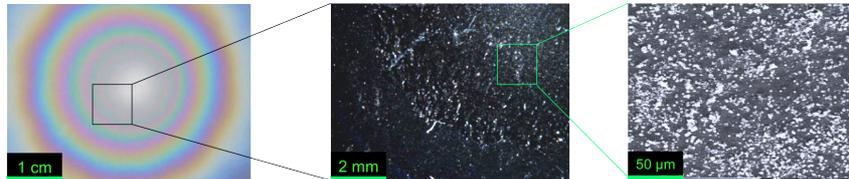


FIG. 3.22 – Dépôt-test dévoilant la présence de grains poudres de dimensions micrométriques.

D'après la figure 3.22 ci-dessus, la surface du film est effectivement recouverte de poudre. Les grains de poudre en question ont une taille proche du micron. Ce résultat vient donc valider l'hypothèse émise.

#### 3.7.2 Corrélations dureté - module d'Young

Le tracé des coefficients pour les réponses dureté et module d'élasticité (Fig. 3.6 et 3.10) a montré des tendances très similaires : manifestement, les différents facteurs engendrent les mêmes effets sur les deux réponses considérées (proportionnellement). En effet, il pourrait exister une corrélation entre ces deux grandeurs dans la mesure où celles-ci sont déterminées à partir d'une mesure commune (*i.e.* l'essai de nanoindentation). Analytiquement, il n'existe toutefois pas de relation directe entre elles ; en effet, le calcul de la dureté résulte du ratio entre la charge appliquée et l'aire de contact (projetée)<sup>14</sup> de l'indenteur, tandis que le module d'Young résulte de la modélisation de la décharge par une fonction puissance suivie du calcul de la raideur de contact (*cf.* chap. II). Le module d'Young décrit ainsi le comportement élastique du solide tandis que la dureté mesure son comportement élastoplastique. Le lien entre dureté et module d'Young tient donc uniquement par le fait que chacune des grandeurs dépend de la rigidité des liaisons interatomiques et de la microstructure présente au sein du matériau (effet Hall-Petch dans le cas des matériaux cristallins [54, 55]). Empiriquement, nous pouvons cependant établir un rapport H/E égal à 0,06 environ sur l'ensemble du domaine expérimental. Ce rapport, qui traduit une compétition entre la trace irréversible laissée à la surface du matériau et son effacement dû au retour élastique, montre donc la faible aptitude des films à

<sup>14</sup> Cette aire étant elle-même une fonction de la profondeur de contact, *cf.* Chap. II.

résister à un endommagement localisé. Malgré ce faible ratio, cette relation ne doit pas résumer l'ensemble des propriétés mécaniques : en effet, par comparaison avec les valeurs de dureté et (surtout) de module d'Young rapportées dans la littérature pour des films déposés par des procédés PECVD à l'aide du même précurseur (HMDSO) [56, 57, 58, 59], les optima modélisés puis mesurés dans notre travail se classent dans le peloton de tête avec des valeurs 10% à 20% plus élevées en moyenne  $\{(Y_1; Y_2) = (6,28 \text{ GPa}; 86,64 \text{ GPa})\}$ .

### 3.7.3 Corrélations propriétés mécaniques - épaisseur

Les résultats issus du plan de Rechtschaffner montrent qu'aux distances torche-substrat les plus faibles, les dépôts exhibant les valeurs les plus faibles de dureté et de module d'Young sont aussi ceux de plus grandes épaisseurs (Fig. 3.19). Cette corrélation, largement décrite par ailleurs [18, 56, 60, 80], peut trouver plusieurs explications en termes de densité et taille de défauts structuraux. En effet, en raison de l'état de surface (rugosité, état chimique) du substrat et des désaccords de réseaux substrat-film, les premières couches d'oxyde sont susceptibles de présenter un nombre plus important de défauts intrinsèques, extrinsèques et (surtout) d'interface que les couches supérieures du film. Ainsi, plusieurs auteurs [56, 61, 62] considèrent que ces premières couches contrôlent complètement les propriétés mécaniques des films jusqu'à des épaisseurs d'1  $\mu\text{m}$  (ce qui correspond à nos couches les plus épaisses). Par ailleurs, d'après Leterrier *et al.* [80], les films les plus épais sont davantage enclins à rompre pour des contraintes appliquées inférieures car ceux-ci possèdent une probabilité plus élevée de présenter des défauts critiques de grandes tailles. Parmi les défauts les plus répandus, figurent les réseaux à micro-hétérogénéités (défauts intrinsèques), correspondant à un arrangement local particulier des atomes de silicium et d'oxygène dans lequel les distances et les angles entre les atomes varient, mais suffisamment peu pour qu'il n'y ait pas rupture de liaisons interatomiques (*cf.* sect. 1.3.2.3). Ce type de défaut tend à relaxer les contraintes présentes au sein du matériau et peut provoquer une diminution locale de sa rigidité. En revanche, les défauts d'origine extrinsèque, correspondant à l'insertion d'un atome étranger dans le réseau silicié (carbone ou hydrogène dans notre cas<sup>15</sup>), sont à même de sur-contraindre le film. En particulier, lorsque le taux de substitution carbone-oxygène devient important (>25%), l'augmentation des forces de répulsion entre les branches Si-O et les branches Si-C peut provoquer des fractures au sein de ce film. En-deçà de cette valeur, le carbone possède plutôt un effet « assouplissant », permettant au film de mimer une structure polymérique à la dureté plus faible mais à la ductilité clairement augmentée [56]. Dans le cas présent, aucune fracture ou dommage n'est observé en surface ou au cœur des films étudiés aussi bien à l'échelle micro que nano, suggérant une pollution carbonée minimale. Cette conjecture est accréditée par les valeurs de stœchiométrie ( $Y_5$ ) révélant une composition relativement proche de  $\text{SiO}_2$  pour les dépôts considérés. Enfin, les faibles valeurs de dureté mesurées montrent également que le réseau n'est pas « stabilisé » par la présence de liaisons hydrogène (*cf.* sect. 1.3.2.3) et donc que les polluants C et H, s'ils existent simultanément, sont en proportions bien distinctes.

En perspective, notons que la diminution des propriétés mécaniques survenant avec l'augmentation de l'épaisseur des films peut se solutionner de manière relativement simple : assez récemment, Benítez *et al.* puis Clergereaux *et al.* ont montré que la dureté des films de silice d'épaisseurs de l'ordre du micron (dépôts par PECVD à l'aide d'HMDSO) pouvait être sensiblement augmentée sur une profondeur de quelques nanomètres (sous la surface du film) en soumettant ces films à un post-traitement par plasma d'oxygène [63, 64].

### 3.7.4 Corrélations propriétés mécaniques – température

Les corrélations entre les propriétés mécaniques des films et leur température de surface atteinte en fin de dépôt sont particulièrement délicates à établir. En effet, dans le cas présent cette température varie tout au long du dépôt et l'équilibre thermique n'est pas atteint à la fin de ce dépôt. Les propriétés mécaniques finales du film sont donc directement liées aux différentes vitesses de réchauffement du substrat. Du fait des différences de conductivité thermique entre ce substrat et le dépôt<sup>16</sup>, ce réchauffement provoque l'apparition de gradients de températures, engendrant eux-mêmes la formation de contraintes internes, dites *contraintes thermiques* [57]<sup>17</sup>. En considérant un comportement thermo-élastique du film, cette contrainte dans le plan peut s'écrire :

$$\sigma_{i;th} = \frac{E}{1-\nu} \int_{T_2}^{T_1} \{\alpha_s(T) - \alpha_f(T)\} \cdot dT \quad \text{Eq. 3.18}$$

<sup>15</sup> Principalement issus de la décomposition du précurseur HMDSO.

<sup>16</sup> Ici, cette différence est de ~2 ordres de grandeurs (*cf.* sect. 2.2.2.1.), ce qui est classique pour un métal et son oxyde.

<sup>17</sup> En se basant sur la littérature pour ce type de film, les contraintes intrinsèques sont généralement faibles et considérées comme négligeables.

où  $E$  représente le module d'Young de la couche,  $\nu$  son coefficient de Poisson,  $\alpha_s$  et  $\alpha_f$  les coefficients linéaires de dilatation thermique (CLDT) du substrat et du film respectivement. Ces coefficients dépendent (*a priori*) de la température. Entre 20°C et 320°C, le CLDT des films de stœchiométrie proche  $\text{SiO}_2$  vaut approximativement  $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [65, 66]. Pour les films de  $\text{SiO}_x$  les moins stœchiométriques ( $x > 0,2$ ), Chand *et al.* ont montré que ce CLDT peut atteindre  $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [67], ceci pour des températures allant de 23°C à 350°C. Remarquons que cette dernière valeur de CLDT est très proche de celle du silicium monocristallin qui constitue notre substrat ( $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Cela signifie que dans le cas d'un dépôt sur wafer de silicium, les films faiblement pollués (notamment par le carbone) peuvent se révéler moins contraints mécaniquement que les films les plus purs. Cette remarque est également valable pour d'autres type de substrats : Howells *et al.* [56] l'ont récemment vérifié dans le cas de substrats en polyester (PET). Enfin, dans l'équation 3.18 ci-dessus,  $T_1$  et  $T_2$  représentent respectivement les valeurs de température du film avant puis à la fin du dépôt.

Dans le cas présent, en prenant  $\nu = 0,18$ ,  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_f = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , puis en donnant aux autres paramètres ( $T_2$ ,  $E$ ) les valeurs issues du plan d'expériences (*i.e.*  $Y_2$  et  $Y_4$ ), il est possible d'estimer l'évolution des contraintes thermiques (en tension) avec la température atteinte en fin de dépôt (Fig. 3.23, à gauche), ceci en calculant  $(E/(1 - \nu)) \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_2 - T_1)$ . Notons qu'une approximation importante est faite pour ce calcul : celui-ci ne prend pas en compte la variation de température pendant le dépôt ; par ailleurs, la température de l'ensemble du film à la fin de dépôt est considérée comme égale à sa température de surface. Pour des températures inférieures à 90°C, les résultats montrent une évolution linéaire des contraintes thermiques avec l'augmentation de cette température, ce qui est tout à fait cohérent. Cependant, au-delà de 90°C, le profil n'est plus linéaire et les dépôts formés semblent être, pour partie, plus relaxés. Le graphe de corrélation température-épaisseur (Fig. 3.23, à droite) peut apporter des éclaircissements sur ce point précis : d'après ce graphique, les températures de surface les plus élevées sont précisément associées aux dépôts les plus épais. Or, d'après Yanaka *et al.* [68, 69] et Leterrier *et al.* [57], les dépôts les plus épais sont susceptibles de se relaxer par l'apparition de microfissures dans les strates supérieures. Lorsque ces fissures n'apparaissent pas, Erlat *et al.* évoquent le rôle des mécanismes de croissances du film [57, 70, 71] : les films siliciés soumis à une croissance de type 3D (Volmer-Weber) ou mixte 2D-3D (Stranski-Krastanov) favorisent l'adsorption de groupements -OH et augmentent en conséquence les forces attractives au sein de la microstructure du film, permettant alors de relaxer les contraintes en tension développées. Nous verrons aux chapitres IV et V que cette seconde hypothèse est tout à fait accréditée par les résultats AFM obtenus.

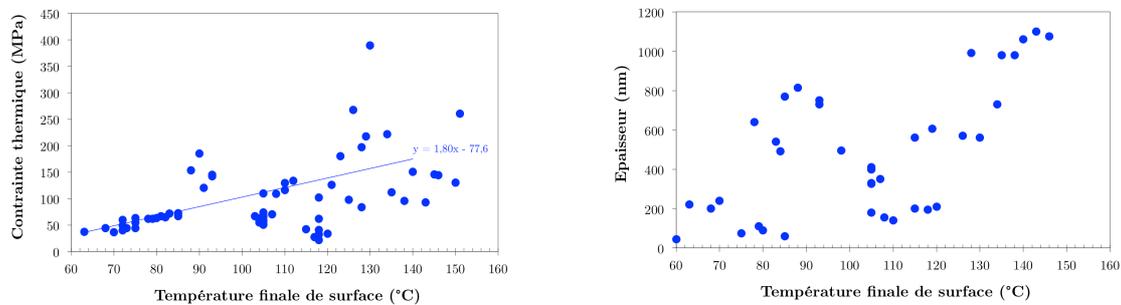


FIG. 3.23 – Evolution des contraintes thermiques en fonction de la température finale de surface (à gauche). Corrélation entre l'épaisseur des films et leur température à la surface à la fin du dépôt (à droite).

### 3.7.5 Mesure des propriétés d'adhérence à l'optimum multi-critères

Suite au calcul d'un optimum multicritères prenant en compte plusieurs exigences de réponses (module d'Young, dureté des films et épaisseur), il nous a paru intéressant de sonder les propriétés d'adhérence pour ce dépôt précisément, ceci dans la perspective d'applications dans la filière de l'emballage alimentaire. Bien que la présence de contraintes thermiques en tension ne soit pas à l'avantage de nos films pour ce type d'application, rappelons que les résultats rapportés au paragraphe précédent sont en grande partie liés à la nature du substrat. En effet, pour des substrats polymériques, la différence de CLDT<sup>18</sup> engendre systématiquement la présence de contraintes en compression ; celles-ci sont exploitées avantageusement par plusieurs auteurs afin de maximiser les propriétés barrières des films [57, 69, 73, 74]. D'après Chatham [75], l'ajout d'un film silicié fortement contraint en compression peut permettre de diviser d'un facteur  $\sim 100$  les taux de perméation d'eau et d'oxygène (WVTR et OTR

<sup>18</sup> Rappelons par exemple la valeur du CLDT du PET : environ  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , c'est-à-dire 20 fois plus que le silicium.

respectivement) de ces substrats polymères.

Dans notre travail, les propriétés d'adhérence sont mesurées par la méthode scratch-test. Cette méthode de caractérisation consiste à mettre en contact un indenteur Rockwell C standard (rayon 200  $\mu\text{m}$ ) avec la surface du dépôt étudié. Une charge normale est appliquée sur l'indenteur tandis que l'échantillon se déplace à vitesse constante. Dans le cas présent, la longueur de rayure est fixée à 5 mm avec une vitesse de translation de l'échantillon de 10 mm/min. La force d'appui croît de manière linéaire avec la distance rayée, allant de 0 N en début de rayure à 8 N en fin de rayure. Ce déplacement génère des contraintes de compression et de tension ainsi que des contraintes de cisaillement dans le plan des couches conduisant à la formation de rayures, fissures ou écailles. L'observation optique de ces rayures permet ensuite de déterminer les différentes charges critiques  $L_c$  correspondant à l'apparition des endommagements du film [76]. Dans le cas du film de silice analysé (épaisseur 500 nm), nous mesurons tout d'abord une charge critique notée  $L_{c1}$  valant 1,3 N. Celle-ci correspond à l'apparition de fissures de traction, visibles sous forme d'arcs de cercle et initiées à l'arrière de l'indenteur. Elles se forment sous l'effet d'une contrainte de traction maximale localisée en amont de l'indenteur en conséquence de la composante adhésive du frottement entre cet indenteur et la surface du film [77]. Dans un second temps, nous enregistrons  $L_{c2}^* = 3,4$  N ; cette charge critique correspond à l'écaillement cohésif qui intervient sous l'effet de la propagation de fissures dans le dépôt, à une profondeur inférieure à l'épaisseur du dépôt. Enfin, nous observons une propagation des fissures à l'interface substrat/dépôt pour une valeur de charge critique  $L_{c2}$  valant 6,6 N. La présence d'écailles adhésives mettant à nu le substrat permet de le confirmer [78]. Par ailleurs, les charges rapportées ici sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par des procédés voisins sur des substrats de type polymère, ce qui est particulièrement remarquable : en effet, les substrats polymériques engendrent généralement des propriétés d'adhérence supérieures à celles des substrats d'autres natures (métalliques, céramiques et composite) car ceux-ci offrent la possibilité de travailler à des températures de surface proches de leur température de fusion [57, 79]. Finalement, compte-tenu des résultats obtenus, nous pouvons raisonnablement penser que des films organosiliciés déposés par TIA sur des substrats de nature polymère donneraient des propriétés d'adhérence encore supérieures.

### 3.8 Conclusion du chapitre III

Les effets et interactions de quatre paramètres de réglages de la TIA sur quatre propriétés physico-chimiques et sur la température finale de films organosiliciés ont été déterminés par la mise en œuvre d'un plan d'expériences de Rechtschaffner. La stratégie expérimentale retenue s'est révélée très efficace : par comparaison avec un plan factoriel complet ( $2^4$ ), elle a permis de réduire le nombre total d'essais (en incluant les répétitions) d'un facteur  $\sim 1,5$ . En terme de temps de travail, cette économie a été particulièrement intéressante car chaque traitement doit faire l'objet de 216 ( $36 \times 6$ ) analyses mécaniques (manuelles). A l'exception de la réponse stoechiométrie, l'analyse des résultats a permis d'établir des modèles expérimentaux ou « fonctions de transfert » liant les variables  $x$  de dépôt aux réponses dureté ( $Y_1$ ), module d'Young ( $Y_2$ ), épaisseur ( $Y_3$ ) et température de surface ( $Y_4$ ). Ces modèles s'écrivent :

$$\begin{aligned} Y_1 &= 7,7 - 0,226x_B - 0,035x_C + 0,19x_D + 0,0031x_Bx_C - 0,0053x_Cx_D \\ Y_2 &= 142,1 - 2,23x_B - 1,74x_C + 0,033x_Bx_C \\ Y_3 &= 1029 - 18,6x_B + 18,1x_C - 10x_D - 0,362x_Bx_C \\ Y_4 &= 8,98 + 0,19x_A \end{aligned} \tag{EQ. 3.19}$$

Par la suite, chacun des modèles postulés a fait l'objet d'une analyse statistique. Cette analyse a nécessité la mise en œuvre de tests particuliers afin d'apporter sous la forme de probabilités, des éléments de réponse quant aux hypothèses formulées. Nos premiers tests ont consisté à évaluer la qualité descriptive puis prédictive des résultats. A l'exception de la réponse température (pour laquelle le modèle ne comprend qu'une seule variable), l'ensemble des modèles a montré des résultats tout à fait satisfaisants ( $R_{\text{adj}}^2$  et  $Q^2 \sim 90\%$ ). L'analyse statistique s'est ensuite poursuivie par l'analyse de la variance (ANOVA) puis par l'analyse des résidus. Cette dernière étape a notamment permis de s'assurer, essentiellement de manière graphique, que ceux-ci n'étaient pas anormalement importants. Suite à leur validation statistique, les modèles ont été interpolés sur l'ensemble du domaine expérimental, servant alors comme outil de prédiction et d'optimisation. En effet, suite au maillage du domaine expérimental, un optimum multicritères a été déterminé, ceci par la mise en œuvre d'une approche désirabilité. Le point de coordonnées (A; B; C; D) = (520 W; 20 mm ; 10 mL/min ; 20 L/min) a conduit à une valeur maximale de désirabilité globale  $D = 65\%$ , pour le triplet ( $Y_1; Y_2; Y_3$ ) = (6,28 GPa; 86,64 GPa; 1098 nm), ceci pour une minute de dépôt. Il s'agit du meilleur résultat obtenu à partir de cette stratégie expérimentale. Nous avons pu constater, qu'à l'exception du facteur puissance, les coordonnées de l'optimum suggérées par le modèle

sont similaires à celles du 8<sup>ème</sup> traitement du plan d'expériences mis en œuvre.

Suite aux prédictions effectuées, chacun des modèles a été vérifié expérimentalement. L'écart entre le modèle et les expériences n'a jamais excédé 10%, y compris lorsque les expériences en question étaient issues de travaux antérieurs. Enfin, suite aux analyses mathématique, graphique puis statistique des résultats complétées par la vérification expérimentale des modèles, plusieurs points d'intérêt ont été discutés. Ces points ont notamment concerné l'interprétation de l'interaction B\*C : celle-ci semble refléter la mise en place d'une nucléation homogène pour un certain jeu de paramètres. Les corrélations entre les réponses ont complété la discussion, mettant en exergue les potentialités des films pour des applications dans le secteur de l'emballage alimentaire notamment. A l'instar des interactions, ces corrélations auraient sans doute pu être davantage détaillées par la mise en œuvre d'un plan complet ou d'une analyse en composantes principales par exemple. Ces perspectives pourront être concrétisées dans des travaux futurs.

- 
- [1] A. KAMOUN, M. M. CHAABOUNI, H. F. AYEDI, *Techniques de l'Ingénieur* **M 1428** (2011)
- [2] V.M. PANTOJAS, W. OTAÑO-RIVERA, J.N. CARABALLO, *Thin Sol. Films* **492** (2005), pp. 123
- [3] C. BARTULI, T. VALENTE, M. TULUI, *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002), p. 260-273
- [4] C.C. LIN, C.C. HU, *Electrochim. Acta* **53** (2008), pp. 3363
- [5] P. VILLIGER, C. SPRECHER, J.A. PETERS, *Surf. Coat. Technol.* **119** (1999), pp. 590
- [6] P.M. GEORGE, N. PILLAI, N. SHAH., *J. Mat. Process. Technol.* **154** (2004), pp. 930
- [7] AFNOR, NF X 06-080 *Application de la statistique : plans d'expériences*
- [8] R.A. FISHER, *The design of experiments*, Oliver & Boyd Ed., Édimbourg (1935)
- [9] W.J. YOUDEN, *Statistical Methods for Chemists*, Wiley Ed., New York (1951)
- [10] H. HOTELLING, *Am. Math. Stat.* **15** (4) (1944), pp. 306.
- [11] R.L. PLACKETT, J.P. BURMAN, *Biometrika* **33** (1946), pp. 305
- [12] S.S. ASAD, J.P. LAVOUTE, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOLU, C. CHAZELAS, P. TRISTANT, C. BOISSE-LAPORTE, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009), pp. S508
- [13] S.S. ASAD, *PhD Thesis* (2009), Université de Limoges
- [14] B. KHONG, *PhD Thesis*, Université de Toulouse (2007)
- [15] A. PEREZ TOMAS, *PhD Thesis*, University of Barcelona (2005)
- [16] J. SCHÄFER, S. HORN, R. FOEST, R. BRANDENBURG, P. VASINA, K. DIETER WELTMANN, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. S392
- [17] S.S. ASAD, C. TENDERO, C. DUBLANCHE-TIXIER, P. TRISTANT, C. BOISSE-LAPORTE, O. LEROY, P. LEPRINCE, *Surf. Coat. Technol.* **203** (2009), pp. 1790
- [22] J. SCHÄFER, R. FOEST, A. QUADE, A. OHL, J. MEISHSNER, K.D. WELTMANN, *Europ. Phys. J.* **54** (2009), pp. 211
- [23] K. ISHIKAWA, *Introduction to Quality Control*, Loftu Ed. (1990)
- [24] W.C. OLIVER, G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* **19** (2004), pp. 3
- [25] W.C. OLIVER, G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* **7** (1992), pp. 1564
- [26] R.L. MASON, R.F. GUNST, J.L. HESS, *Statistical designs and analysis of experiments*, Wiley & Sons Ed. (2003)
- [27] F. LOUVET, L. DELPLANQUE, *Design of experiments: the French touch*, Olivet Ed. (2005)
- [28] W. TINSSON, *Plans d'expériences : construction et analyse statistique*, Springer Ed. (2010)
- [29] R.L. RECHTSCHAFFNER, *Technometrics* **9** (1967), pp. 569
- [30] L.H. C. TIPETT, *Applications of statistical methods to the control of quality in industrial productions*, Manchester Statistical Society (1934)
- [31] E.T. PARKER, *Proceeding Nat. Acad. Sci. USA* **45** (1959), pp. 862.
- [32] A. HEDAYAT, N. SLOANE, J. STUFKEN, *Orthogonal arrays: theory and applications*. Springer Ed., New-York (1999)
- [34] C. CAU DIT COUMES, S. COURTOIS, *Chemometrics Intellig. Lab. Syst.* **80** (2006), pp. 167
- [36] A. GOULLET GOULLET, C. VALLEE, A. GRANIER, A.G. TURBAN, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000), pp. 2452
- [37] R. LINDER, *Les plans d'expériences, un outil indispensable à l'expérimentateur*, Paris Ed. (2005)
- [38] N. DRAPER, H. SMITH, *Applied regression analysis*, Wiley (1981)
- [39] L. ERIKSSON, E. JOHANSSON, N. KETTANEH-WOLD, C. WIKSTRÖM, S. WOLD, *Design of experiments: principles and applications*, Umetrics Co. Ed., Umeå 2008
- [40] A. KOBILINSKY, *Les plans factoriels : application à l'entreprise*, Paris Ed. (1997)
- [41] P. SCHIMMERLING, J.C. SISSON, A. ZAÏDI, *Pratique des plans d'expériences*, Lavoisier Ed., Paris (1998)
- [42] J. GOUPY, *Pratiquer les plans d'expériences*, Dunod Ed. (2005)
- [43] J. FAN, G. LI, *Contemporary multivariate analysis and design of Experiments*, World Scientific Publishing Ed. (2005)

- 
- [45] D. DUGUE, *Revue de Statistique Appliquée* **12** (1) (1964), pp. 7
- [46] C. DANIEL, *Technometrics* **1** (1959), pp. 342
- [47] R.V. LENTH, *Technometrics* **38** (4) (1989), pp. 409
- [48] C. PIERLOT, L. PAWLOWSKI, M. BIGAN, P. CHAGNON, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008), pp. 4483
- [49] P. CHAGNON, Contrôles-essais-mesures, Parties 1,2,3 (2005), pp. 69
- [50] M.J. ANDERSON, P.J. WHITCOMB, *RSM Simplified: Optimizing processes using response surface methods for design of experiments*, Productivity Press Ed. (2005)
- [51] F.H. WATERS, L.R. PARKER, S.L. MORGAN, S.R. DEMING, *Sequential simplex optimization*, CRC Ed. (1999)
- [52] K. YANG, B.S. EL-HAIK, *Design for Six Sigma: a roadmap for product development*, (2009)
- [53] C. CONSTANTA STANESCU, *PhD Thesis*, Université de Caen (2004)
- [54] E.O. HALL, *Proceedings of the Physical Society London* **64** (1951), pp. 753
- [55] N.J. PETCH, *Journal of Iron and Steel Institute* **174** (1953), pp. 28
- [56] D.G. HOWELLS, B.M. HENRY, Y. LETERRIER, J.A.E. MÅNSON, J. MADOCKS, H.E. ASSENDER, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008), pp. 3529
- [57] Y. LETERRIER, *Prog. Mater. Sci.* **48** (2003), pp. 55
- [58] C.A. CHARITIDIS, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010), pp. 7583
- [59] G. ROCHAT, Y. LETERRIER, P. FAYET, J.A.E. MÅNSON, *Thin Sol. Films* **437** (2003), pp. 210
- [60] D. HEGEMAN, U. VOHRER, C. OEHR, R. RIEDEL, *Surf. Coat. Technol.* **116** (1999), pp. 1033
- [61] Z. CAO, X. ZHANG, *Scripta Mater.* **56** (2007), pp. 249.
- [62] D. TRUNEC, L. ZAJICKOVA, V. BURSIKOVA, F. STUDNICKA, P. STAHEL, V. PRYSIAZHNYI, V. PERINA, J. HOUDKOVA, Z. NAVRATIL, D. FRANTA, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010), pp. 225403
- [63] F. BENITEZ, E. MARTINEZ, J. ESTEVE, *Thin Sol. Films* **377-378** (2000), pp. 109
- [64] R. CLERGÉREAU, M. CALAFAT, F. BENITEZ, D. ESCAICH, I. SAVIN DE LARCLAUZE, P. RAYNAUD, J. ESTEVE, *Thin Sol. Films* **515** (2007), pp. 3460
- [65] R.B. SOSMAN, *The properties of silica*, New York: Reinhold Ed. (1927), pp. 362
- [66] R.C. WEAST, *Handbook of chemistry and physics*, 68th ed. CRC Ed. (1987)
- [67] N. CHAND, R.R. KOLA, R.L. OPILA, R.B. COMIZZOLI, H. KRAUTTER, A.M. SERGENT, *J. Appl. Phys.* **78** (1995), pp. 3315
- [68] M. YANAKA, Y. TSUKAHARA, N. NASAKO, N. TAKEDA, *J. Mater. Sci.* **33** (1998), pp. 2111
- [69] M. YANAKA, T. MIYAMOTO, Y. TSUKAHARA, N. TAKEDA, *Compos. Interfaces* **6** (1999), pp. 409
- [70] A.G. ERLAT, R.J. SPONTAK, R.P. CLARKE, T.C. ROBINSON, P.D. HAALAND, Y. TROPSHA, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), pp. 6047
- [71] Y. TROPSHA, N.V. HARVEY, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), pp. 2259
- [73] I. GRIMBERG, B. BOUAIFI, U. DRAUGELATES, K. SOIFER, B.Z. WEISS, *Surf. Coat. Technol.* **68** (1994), pp. 166
- [74] Y. LETERRIER, J. ANDERSONS, Y. PITTON, J.A.E. MÅNSON, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **35** (1997), pp. 1463.
- [75] H. CHATHAM, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996), pp. 6
- [76] F. LUO, K. GAO, X. PANG, H. YANG, L. QIAO, Y. WANG, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008), pp. 3354
- [77] C. DUBLANCHE-TIXIER, *HdR*, Université de Limoges (2011), pp. 34
- [78] J. VON STEBUT, F. LAPOSTOLLE, M. BUCSA, H. VALLEN, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999), pp. 160
- [79] C.A. CHARITIDIS, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010), pp. 7583

# Chapitre 4

## Effets de la température de surface sur les propriétés structurales : de l'échelle micro à l'échelle nano

### 4.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en exergue une influence considérable de la température de surface sur plusieurs propriétés physico-chimiques des films déposés. Le travail rapporté dans ce quatrième chapitre approfondit les résultats dégagés, essentiellement au moyen d'une analyse détaillée des films par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'objectif visé est une connaissance accrue de l'évolution des propriétés micro-structurales des dépôts lors de modifications de la température de surface du substrat. Afin d'atteindre cet objectif, une analyse minutieuse des bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O et -OH est entreprise. Cette analyse est complétée par un travail de décomposition spectrale de ces bandes, ceci afin d'extraire des informations sur l'organisation atomique dans le volume du matériau, notamment sur la conformation des liaisons Si-O-Si (angle et disparité angulaire) et sur la stœchiométrie. A plus grande échelle, des indications sur la densité, la porosité et les contraintes au sein des films sont également obtenues. Par ailleurs, des caractérisations XPS, MEB, RBS puis ERDA sont mises en œuvre afin d'appuyer les résultats observés par FTIR. De manière générale, nos recherches se concentrent sur des films d'épaisseurs micrométriques (0,5 à 1  $\mu\text{m}$ ) puis nanométriques ( $\sim 50$  nm). Grâce à l'intégration d'un système de régulation thermique du substrat (présenté au chapitre II) à l'intérieur du réacteur, la température d'élaboration de ces films peut à présent être contrôlée avec précision : il est dorénavant possible de s'affranchir des effets indésirables liés au réchauffement du substrat sous le jet plasma, comme la formation de poudres en phase gaz par exemple. Ce point particulier fait l'objet de la section suivante.

### 4.2 Intérêts de la régulation en température du substrat

En l'absence d'un système de régulation thermique, l'élévation de la température de surface d'un substrat de silicium placé sous le plasma de la TIA est décrite par la figure 4.1. En fonction des réglages expérimentaux imposés (puissance, distance torche-substrat, débits), cette température de surface atteint une valeur stationnaire comprise entre 140°C et 180°C, situant les effets transitoires sur environ trois minutes. Parmi ces effets transitoires, la nucléation en phase homogène constitue le principal obstacle à l'élaboration de dépôts siliciés de haute qualité et à haut rendement. En effet, les premiers résultats rapportés par S.S. Asad [1] ont témoigné d'un ralentissement de la cinétique de croissance des films au-delà d'une minute de dépôt environ, liée à une compétitivité entre les phénomènes d'adsorption des radicaux à la surface du substrat et de formation de poudre en phase gaz. Une partie de la poudre formée est incorporée au dépôt en cours de croissance (dégradant alors ces propriétés), tandis que l'autre partie est projetée à l'intérieur de l'enceinte de dépôt puis évacuée vers l'extérieur via le

système d'aspiration du réacteur.

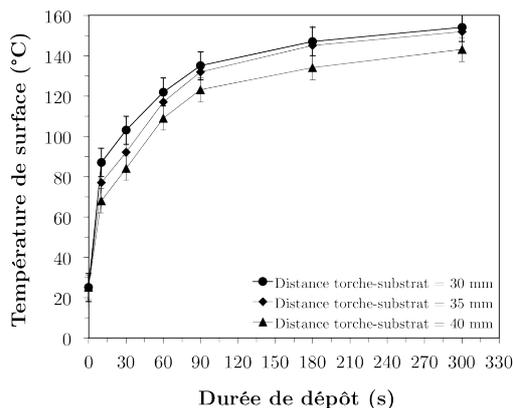


FIG. 4.1 – Evolution de la température de surface du substrat pour 3 valeurs de distance torche-substrat. Les températures rapportées ici sont mesurées à l'aide de bandes thermiques.

Deux origines possibles à cette nucléation ont été évoquées dans des travaux antérieurs, chacune d'entre elles étant liée à la thermique du substrat [2]. Une première possibilité concerne la disponibilité des liaisons pendantes à la surface du substrat, tandis que la seconde est liée à une modification des mécanismes de dissociation en phase gaz. La première hypothèse s'appuie sur les travaux de Meier *et al.* [3, 4] complétés par ceux de Yamakasi *et al.* [5] : ceux-ci stipulent qu'une augmentation de la température de surface peut, sous certaines conditions, empêcher la régénération des liaisons pendantes susceptibles d'accueillir les radicaux responsables du dépôt (ici les radicaux siloxanes) et augmenter parallèlement le taux d'érosion des espèces adsorbées. La seconde hypothèse évoquée concerne la modification du mécanisme de nucléation homogène lié à une variation du régime d'écoulement dans la couche de transfert. En effet, l'élévation de la température de surface va permettre un accroissement non négligeable de la température en phase gazeuse susceptible de perturber cet écoulement. Il est aussi important de signaler que les vitesses de gaz sont proches de la transition sub/supersonique, laquelle dépend précisément de la température. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Outre la modification du régime d'écoulement proprement dit, la température de surface pourrait également impacter la distribution en masse des espèces de la couche de transfert au travers de l'effet Soret [6]. Cet effet thermodiffusif traduit la mise en place d'un gradient de concentration d'espèces (qui n'est pas une démixture) engendrée par l'application d'un gradient de température après une période transitoire. Toutefois, dans le cas de systèmes fonctionnant à la pression atmosphérique et dans la gamme de températures et débits gazeux de cette étude, plusieurs auteurs considèrent cet effet comme négligeable [7].

Dans le cadre de notre travail, l'ajout d'un système de régulation basé sur l'effet Peltier (ou Seebeck inverse) permet de maintenir la température du substrat constante (jusqu'à  $-20^{\circ}\text{C}$ ) pendant toute la durée du dépôt et donc de s'affranchir des effets transitoires indésirables. Les paragraphes à venir détaillent de l'influence de cette température sur les propriétés des dépôts pour les échelles micro, méso et enfin nanométrique.

### 4.3 Effets de la température sur les propriétés morphologiques et structurales de films d'épaisseurs micrométriques

Ce troisième volet explicite l'effet de la température du substrat sur la morphologie de surface des films déposés puis sur leurs propriétés structurales et microstructurales. Cette section se referme par une description concise des phénomènes susceptibles d'expliquer, à l'échelle nanométrique, les résultats obtenus à l'échelle micrométrique.

#### 4.3.1 Effets de la température sur la morphologie et la vitesse de croissance

##### 4.3.1.1 Conditions expérimentales de dépôt

Les conditions expérimentales retenues pour cette étude paramétrique sont strictement identiques à celles employées pour la réalisation des dépôts correspondant au point central du plan d'expériences du chapitre III, à savoir un débit de gaz de dilution de 16 L/min, un débit de gaz de bullage de 33 mL/min, une distance torche-substrat de 30 mm et une puissance appliquée de 500 W. Ces conditions de travail sont aussi très proches de celles employées dans

des travaux de thèse antérieurs [1] ; elles permettront des comparaisons de résultats utiles en fin de chapitre. Par ailleurs, la température de surface, maintenue constante pendant toute la durée du dépôt (90 s), est étudiée sur une plage de valeurs comprises entre 0°C et 130°C. La régulation en température du substrat est effectuée en continu par la mesure de la température de surface (par pyrométrie) du dépôt en croissance<sup>1</sup>. L'erreur expérimentale associée est estimée à  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

### 4.3.1.2 Analyse MEB de la morphologie de surface : problématique de la poudre

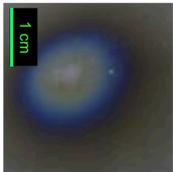
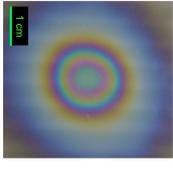
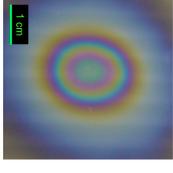
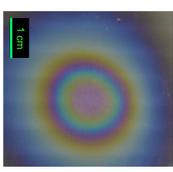
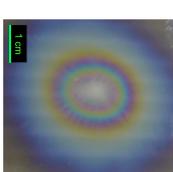
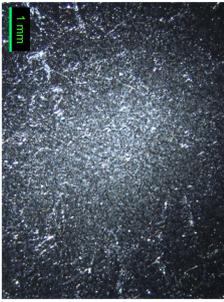
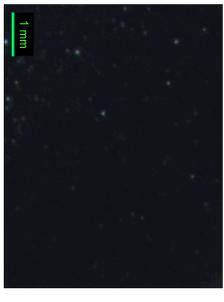
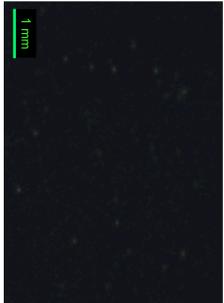
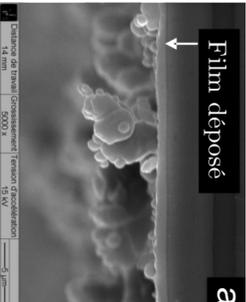
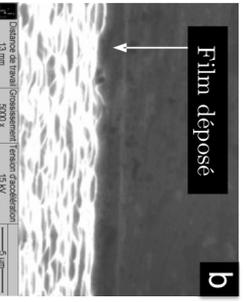
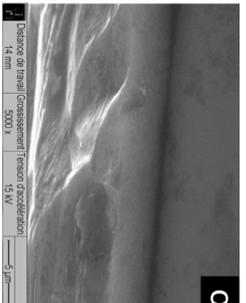
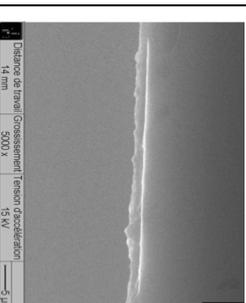
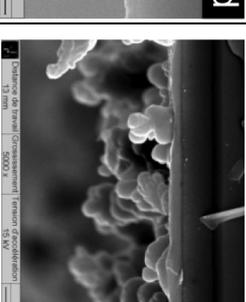
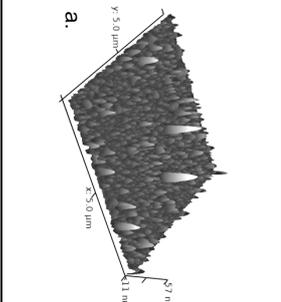
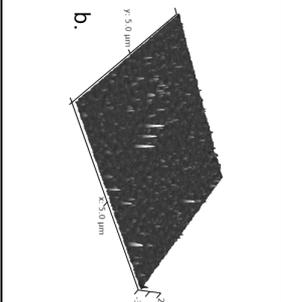
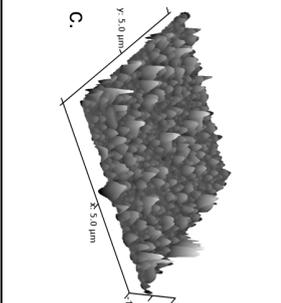
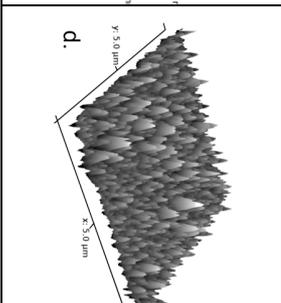
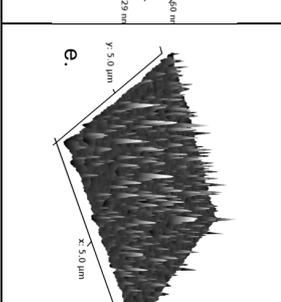
Des analyses MEB en coupe transverse ont été réalisées pour plusieurs échantillons de la plage de température explorée. Ces images sont rapportées dans le tableau 4.1 ci-après et mises en vis-à-vis des photographies de la surface des films en vue de dessus. Les résultats montrent que les films élaborés dans l'intervalle de température [30°C; 90°C] sont exempts de poudre et présentent une surface relativement lisse et homogène en épaisseur. En revanche, les films élaborés aux plus basses et plus hautes températures sont fortement poudrés. Les mécanismes de polymérisation en phase gaz intervenant de manière compétitive aux mécanismes de dépôt classiques sont responsables de l'état de surface observé. D'après les études menées par Raynaud *et al.* [8] sur les mécanismes de fragmentation d'HMDSO dans les dispositifs LP-PECVD hors-LTE, cette polymérisation serait liée aux interactions entre plusieurs sous-produits réactionnels de faibles dimensions. En effet, contrairement aux dispositifs LP-PECVD basse puissance (<100 - 200 W) où des radicaux de grandes dimensions (comme PMDSO [8]) seraient prépondérants et contrôleraient la croissance des films organosiliciés, les dispositifs fonctionnant à plus haute puissance (>400 W) dissocieraient le précurseur HMDSO de manière plus efficace et les sous-produits  $(\text{CH}_3)_x\text{Si}\bullet$ ,  $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}\bullet$  et  $\text{CH}_3\bullet$  issus de ruptures homolytiques seraient majoritaires. Cette hypothèse est accréditée par les travaux de Fanelli *et al.* [9] et Vinogradov *et al.* [10, 11] mettant en exergue leur stabilité cinétique et thermodynamique très importante. Suite à la formation de ces radicaux, leur rupture hétérolytique ou homolytique sous l'effet d'impacts électroniques conduirait à la formation de nouvelles espèces susceptibles de participer à la croissance du film. Ces mécanismes de dissociation par impact électronique sont notamment décrits par Kurunczi *et al.* [12] ou par Theirich *et al.* [13].

En parallèle des mécanismes de dissociation évoqués ci-dessus, nous n'écartons pas la possibilité que la poudre observée puisse aussi résulter de phénomènes de germination à l'extrême surface qui s'opéreraient de manière concomitante aux phénomènes de nucléation en phase homogène. En effet, une première observation des images AFM (tableau 4.1, dernière ligne) correspondant aux premiers instants de la croissance des dépôts montre que, pour des températures supérieures à 60°C et inférieures à 30°C, une croissance 3D (Volmer-Weber) ou mixte 2D-3D (Stranski-Krastanov) s'opère. Pour ce type de croissance, les forces de liaison entre les atomes constituant le dépôt sont plus importantes que les forces de liaison entre les atomes du dépôt et le substrat ; ces différences expliquent la formation de nanostructures monolithiques à la surface du substrat. Par extrapolation, nous pouvons penser que la croissance des nano-îlots observés constitue la première étape d'une germination ou *croissance fractale* (cf. section 1.4.4.2). Dans le cas de ce type de croissance, le franchissement d'un coin d'îlot (*cad.* où deux arêtes se rejoignent) par un ad-atome diffusant peut s'avérer énergétiquement désavantageux car l'ad-atome concerné doit réduire son nombre de coordination à ce point précis [14, 15]. Sans ce franchissement, l'ad-atome en question se stoppe au niveau du coin et initie la croissance d'une branche fractale, donnant un aspect poudreux au dépôt sans qu'il y ait de poudres à proprement parler : il s'agit de germination. Visuellement, cette branche fractale peut être décrite comme un empilement de petites sphères dont les rayons sont d'autant plus faibles que les sphères sont éloignées du cœur de l'îlot. Dans le cas présent, l'observation des « branches poudrées » situées à la surface du dépôt ne révèle pas de telles distributions en taille et il n'est donc pas possible d'affirmer avec certitude qu'il y a croissance fractale. Si ce phénomène est toutefois présent, il est donc nécessairement en compétition avec la nucléation homogène.

### 4.3.1.3 Effet de la température sur la vitesse de dépôt

Dans le cas présent la vitesse de dépôt est particulièrement difficile à estimer car la présence de poudre gêne la mesure de l'épaisseur ou la pesée du dépôt (une partie de la poudre formée n'est pas déposée sur le substrat). La figure 4.2 ci-après donne toutefois une indication de cette

<sup>1</sup> A cause de l'angle de visée (60°), la zone visée par le pyromètre prend la forme d'une ellipse et non plus d'un disque. Cette déformation est prise en compte dans la mesure de la température et fait l'objet de l'annexe D en fin de mémoire.

Caractérisations	0°C	30°C	60°C	90°C	120°C
Photographies : vue de dessus					
Microscopie optique : vue de dessus					
MEB : vue en coupe transverse					
Images AFM des premiers instants de la croissance ( $t=5s$ )					

TAB. 4.1 – Caractérisations morphologiques des dépôts : de l'échelle macro à l'échelle nano.

vitesse, déterminée par la mesure de l'épaisseur des films (par profilométrie, après attaque chimique par une solution BOE<sup>2</sup>), à laquelle est soustraite la rugosité totale ( $R_t$ ). Celle-ci désigne l'écart entre le pic le plus élevé et la vallée la plus profonde du profil analysé. Cette méthode permet de s'affranchir des couches superficielles de poudre. L'erreur sur les mesures est de l'ordre de  $\pm 10\%$ .

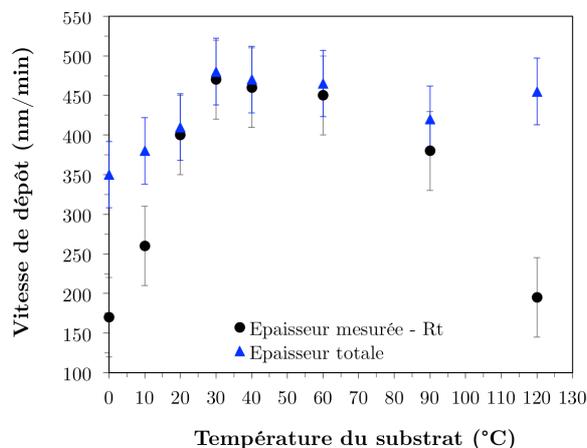


FIG. 4.2 – Vitesse de dépôt en fonction du temps, estimée à partir de la mesure de l'épaisseur des films pour 6 échantillons de répétition, avec et sans prise en compte de la rugosité totale.

Globalement, la vitesse de dépôt calculée à partir de l'épaisseur totale (courbe bleue) est croissante avant  $30^\circ\text{C}$  et pratiquement constante au-delà. En revanche, la courbe représentative de la vitesse calculée en soustrayant la rugosité (courbe noire) affiche un profil en cloche. L'écart entre ces deux courbes montre que la poudre est essentiellement déposée à des températures de substrats inférieures à  $30^\circ\text{C}$  et supérieures à  $60^\circ\text{C}$ . Aux températures intermédiaires, la teneur en poudre est minimale (visuellement, les dépôts sont translucides, cf. tableau 4.1, 2<sup>ème</sup> ligne) et la vitesse culmine à  $450\text{ nm/min}$ . Cette valeur est très proche de celle déterminée dans des travaux antérieurs avec ce même procédé [1] et plus élevée que les vitesses obtenues avec les procédés AP-PECVD listés au tableau 1.3 (cf. sect. 1.4.2.4) et utilisés pour le dépôts de films organosiliciés.

### 4.3.2 Analyse T-FTIR des films d'épaisseurs micrométriques

Suite aux observations MEB, les films siliciés micrométriques ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission (T-FTIR). Afin d'interpréter correctement les spectres obtenus, quelques rappels sur l'effet des principaux vibrateurs de la silice cristallisée et de la silice amorphe de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sont nécessaires. Ces rappels font l'objet du paragraphe à suivre.

#### 4.3.2.1 De la silice cristalline aux films organosiliciés

Comme explicité en section 1.3.1.1, la structure de la silice cristalline est constituée de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés les uns aux autres par leurs sommets selon des liaisons covalentes directionnelles, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres [16]. De faibles variations des positions atomiques conduisent aux différentes variétés polymorphiques de la silice. La structure du polymorphe le plus étudié, le quartz- $\alpha$  (cf. sect. 1.3.1.2), sert de référence en spectroscopie infrarouge : cette structure engendre la présence de bandes notées  $\gamma$  Si-O-Si,  $\delta$  Si-O-Si et  $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si (surnommée ASM - *Asymmetric Stretching Mode*) correspondant respectivement aux modes de vibration *rocking* (Litt. bascule), *bending*<sup>3</sup> et *asymmetric stretching* (Litt. étirements asymétriques) des liaisons Si-O-Si à  $460$ ,  $810$  et  $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$  [17]. Par comparaison avec la silice cristallisée, la silice amorphe est structurellement désordonnée : bien que l'organisation des atomes de silicium et d'oxygène soit conservée sous forme de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$ , l'agencement de ces tétraèdres n'est plus régulier et les propriétés de symétries cristallines sont rompues. Au sein du volume amorphe, la présence de sous-structures dites « annulaires » possédant des conformations Si-O-Si différentes de la silice cristalline en terme de longueurs et d'angles de liaisons Si-O-Si va engendrer l'apparition de nouveaux modes vibrationnels variant sur la gamme de fréquence [ $1080 - 1250\text{ cm}^{-1}$ ] [18, 19]. Visuellement, la présence de ces modes induit un élargissement (ou épaulement) important de la bande ASM

<sup>2</sup> BOE : *Buffer Oxide Etching*

<sup>3</sup> Le mode *Bending* comprend le *Scissoring* (litt. cisaillement) correspondant à des mouvements dans le plan, ainsi que le *Wagging* et le *Twisting* (litt. agitation et torsion), correspondant à des mouvements hors du plan. Dans le cas présent, il s'agit de torsion.

vers les hauts nombres d'onde. La décomposition de cette bande à l'aide de courbes de Gauss permet de mettre en évidence plusieurs couples de modes vibrationnels TO-LO (*Transverse Optical* et *Longitudinal Optical*). Le premier couple, TO<sub>1</sub>-LO<sub>1</sub>, apparaît entre 1080 cm<sup>-1</sup> et 1250 cm<sup>-1</sup> et correspond aux vibrations asymétriques de la silice cristalline pure. Structuralement, ce couple traduit l'organisation de la matière sous formes d'anneaux atomiques à six membres - (Si-O-Si)- au sein desquels l'angle de liaison moyen vaut ~144° (structure de type quartz- $\alpha$ ). D'après P.G. Pai et *al.* [20] et Lehmann et *al.* [21], la position du mode TO<sub>1</sub> se décale vers les hauts nombres d'ondes (de ~980 cm<sup>-1</sup> à ~1080 cm<sup>-1</sup>) lorsque la stoechiométrie  $x$  (SiO <sub>$x$</sub> ,  $x < 2$ ) passe de  $x=1$  à  $x=2$ . En complément des modes TO<sub>1</sub>-LO<sub>1</sub>, un second couple de modes (dit « modes de surfaces » [22]), noté TO<sub>2</sub>-LO<sub>2</sub>, est susceptible d'apparaître aux fréquences de ~1150 cm<sup>-1</sup> et ~1300 cm<sup>-1</sup> respectivement. Ce couple reflète l'existence de structures annulaires aux échelles MRO/LRO au sein desquelles l'angle  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  moyen avoisine 180° (structure de type  $\beta$ -cristobalite – *cf.* sect. 1.3.1.3) [18, 23]. D'après Lisovskii et *al.* [18], les valeurs des différents angles Si-O-Si associés à chaque type de structure annulaire peuvent être déterminées précisément à partir de la position des modes qui leur sont associés, ceci en calculant :

$$\omega_{\text{TO}} = \sqrt{\frac{2}{m} \left( \alpha \sin^2 \left( -\frac{\theta}{2} \right) + \beta \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right)} \quad \text{EQ. 4.1}$$

$$\omega_{\text{LO}} = \sqrt{\frac{2}{m} \left( \alpha \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + \beta \cos^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) + \gamma \right)} \quad \text{EQ. 4.2}$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire de vibration des modes considérés,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les constantes de forces centrale et non centrale d'interaction O-Si,  $\gamma$  est la constante de force coulombienne d'interaction Si-Si et  $m$  est la masse de l'oxygène. Précisons que les constantes de force d'interaction ne dépendent pas de l'angle de la liaison mais sont reliées aux mouvements de l'oxygène et du silicium dans les vibrations de déformation symétrique et asymétrique dans le plan du groupement siloxane (*Rocking* et *Bending*) [18, 24]. Suite à la mesure de leur fréquence vibrationnelle, ces constantes sont calculables aisément selon :

$$\omega_{\gamma_{\text{Si-O-Si}}} \sim \sqrt{\frac{2}{m} \beta} \quad \text{EQ. 4.3}$$

$$\omega_{\delta_{\text{Si-O-Si}}} \sim \sqrt{\frac{4}{3m} (\alpha + 2\beta)} \quad \text{EQ. 4.4}$$

$\gamma$  est ensuite estimée par la relation suivante [24] :

$$\gamma = \frac{Z^2 \rho}{\epsilon_0 \epsilon_v (2m + M)} \quad \text{EQ. 4.5}$$

où  $Z$  désigne la charge transverse dynamique du mouvement d'élongation de l'oxygène (*i.e.*  $3,95 \cdot 10^{-19}$  C),  $\rho$  la densité du matériau,  $M$  la masse de l'atome silicium,  $\epsilon_v$  la constante diélectrique électronique statique du matériau et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide. Suite à la décomposition de la bande ASM, la mesure des fréquences de vibrations des différents composants TO-LO permet d'établir les courbes correspondant aux équations 4.1 et 4.2. puis de calculer les angles des liaisons Si-O-Si associés (figure 4.3) [18, 24, 25]. Cette technique sera notamment utilisée aux sections 4.3.2.3 puis 4.4.2.1.

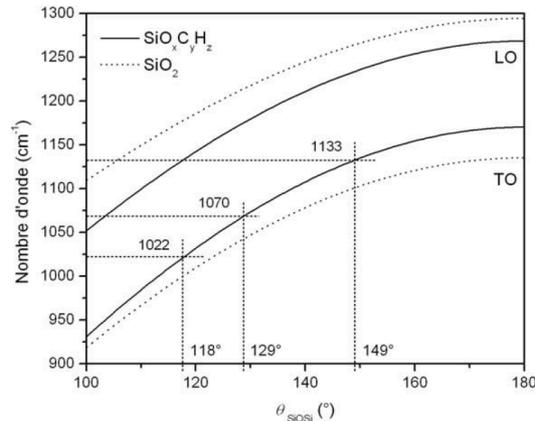


FIG. 4.3 – Relation entre l'angle de la liaison Si-O-Si et la fréquence de vibration calculée des modes TO et LO de l'élongation asymétrique de Si-O-Si dans le cas d'une silice et d'un film mince de type SiO <sub>$x$</sub> H <sub>$y$</sub> C <sub>$z$</sub>  déposé par PECVD, d'après [25].

En incidence oblique, du fait de l'émergence de la composante LO [26], les modes de surfaces sont les premiers responsables de l'épaulement observé dans l'environnement spectral de la bande ASM. Une estimation rigoureuse des aires de ces modes permet de comparer ou d'estimer de manière semi-quantitative la surface spécifique ainsi que la nanoporosité contenue dans les films [27]. De manière générale, les films poreux ou discontinus exhibent une proportion plus importante d'angles (très) obtus que les films denses et compacts. L'épaulement de l'ASM correspondant est alors plus prononcé [27, 28].

Dans le cas de films de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ , la présence d'atomes de carbone et d'hydrogène sous forme de composés tels les silanols (Si-OH), les cétones (C=O) ou les méthylsilanes  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  provoquent une rupture du réseau amorphe en réduisant le nombre de liaisons Si-O-Si. La structure converge alors vers celle d'un polymère (*e.g.* de type polyméthylsiloxane) dont la charpente tridimensionnelle est constituée d'un grand nombre de chaînes  $(-\text{Si}-\text{O})_n$  et dont les groupements latéraux sont  $\text{CH}_3$  et OH [29]. Sur les spectres infrarouges correspondant, l'apparition de nouveaux éléments chimiques tels que le carbone et l'hydrogène se manifeste par l'émergence de bandes centrées à 930, 1270, 1720, 2905 et 2966  $\text{cm}^{-1}$ , associées respectivement aux vibrations *stretching* de la liaison Si-OH ( $\nu_s$  Si-OH), aux vibrations asymétriques la liaison Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub> ( $\nu_{as}$  Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub>), aux vibrations d'élongation de la liaison C=O ( $\nu_s$  C=O) et enfin aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique dans le plan des liaisons C-H de la molécule  $\text{CH}_3$  (notées respectivement  $\nu_s$  et  $\nu_{as}$  C-H). Un élargissement vers les hauts nombres d'onde de la large bande centrée à 3400  $\text{cm}^{-1}$  peut également apparaître : cela traduit l'existence d'un mode *stretching* de la liaison O-H dont l'énergie de vibration est plus importante. En fonction des contributions, cette bande peut s'étendre de 3000 à 3750  $\text{cm}^{-1}$  [30, 31] ; ces contributions incluent notamment les vibreurs Si-O-H vicinaux ( $\sim 3200$   $\text{cm}^{-1}$ ), les vibreurs O-H de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 3400$   $\text{cm}^{-1}$ ) [27, 32] ou encore les vibreurs Si-O-H géminés ( $\sim 3650$   $\text{cm}^{-1}$ ) [32, 33, 34]. La proximité spatiale de ces différents groupements est susceptible de provoquer un décalage en fréquence du centre de la bande vers les bas nombres d'ondes (nous l'observerons ultérieurement, *cf.* sect. 4.3.2.4). Ce décalage est causé par l'apparition de liaisons hydrogènes entre les Si-O-H voisins ou avec les groupes O-H de l'eau contenue dans les films ou condensée à leur surface [35].

#### 4.3.2.2 Analyse globale des spectres T-FTIR

Pour l'ensemble des températures étudiées (figure 4.4), les spectres enregistrés présentent les bandes caractéristiques de la silice amorphe, c'est à dire les bandes correspondant aux modes de vibration *rocking*, *bending* et *asymmetric stretching* (ASM) respectivement des liaisons Si-O-Si à 460, 810 et  $\sim 1075$   $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes associées à Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub> et C-H à 0°C et 120°C indiquent par ailleurs la présence de carbone au sein de ces films. La présence de carbone à 30°C est difficile à détecter sans travail de décomposition, la bande Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>x</sub> ( $\sim 1260$   $\text{cm}^{-1}$ ) n'est en effet pas visible. Par ailleurs, une bande à 1750  $\text{cm}^{-1}$  apparaît pour 0°C, 30°C et 120°C, manifestant la présence de liaisons de type C=O vibrant par étirement. La large bande (3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux vibreurs O-H est présente pour tous les spectres. La bande des OH libres à 3650  $\text{cm}^{-1}$  semble varier d'intensité selon les températures. Enfin, notons la présence d'une bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  aux températures de 90°C et 120°C qui peut correspondre aux vibrations de torsion des molécules d'eau. Le tableau 4.2 ci-après récapitule l'ensemble des groupes cités.

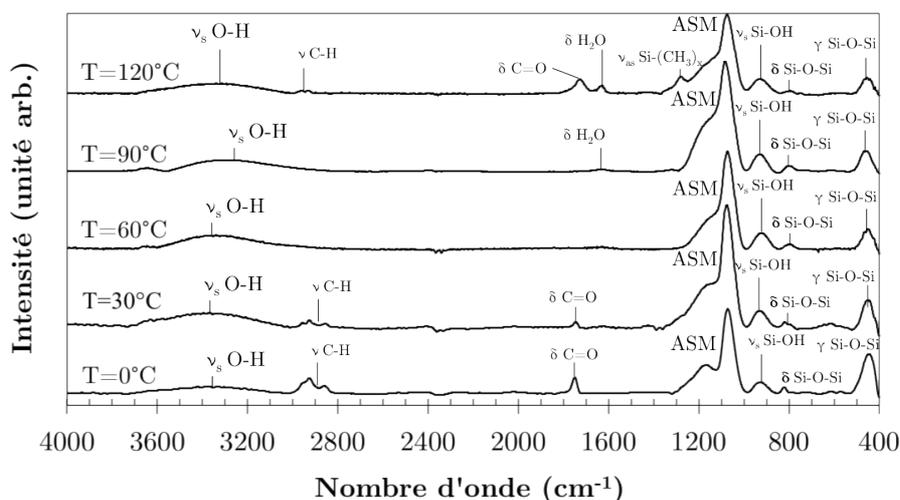


FIG. 4.4 – Spectres FTIR en mode transmission (T-FTIR) des dépôts de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  d'épaisseurs micrométriques pour différentes températures de substrat. Les analyses ont été effectuées au centre des dépôts. La résolution de l'appareil pour ces mesures vaut 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Précisons que toutes les caractérisations FTIR présentées dans notre travail ont été effectuées le plus rapidement possible après le dépôt du film mince, ceci afin d'éviter au maximum les effets liés à l'exposition à l'air ou au vieillissement (pollution, hydrolyse excessive, *etc.*).

Vibrateur	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Bending	3000-3690
CH <sub>3</sub>	C-H: asymmetric stretching	2966
CH <sub>3</sub>	C-H: symmetric stretching	2916
C=O	Stretching	1745
H <sub>2</sub> O	Bending	1640
Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>	Symmetric bending	1261
Si-O-Si	Asymmetric stretching (ASM)	980-1250
Si-OH	Stretching	940
Si-O-Si	Bending	805
Si-O-Si	Rocking	460

TAB. 4.2 – Récapitulatif des bandes d'absorption caractéristiques des films organosiliciés.

### 4.3.2.3 Décomposition de la bande ASM (980-1250 cm<sup>-1</sup>)

Cette sous-partie s'intéresse à la bande correspondant au mode de vibration d'étirement asymétrique de la liaison Si-O-Si située entre 980 et 1085 cm<sup>-1</sup> (bande ASM). Comme précisé auparavant, cette bande est composée de plusieurs modes TO (Transverse Optical) mais peut aussi inclure des modes de vibrations issus de liaisons carbonées (Si-CH<sub>x</sub>). Par désomation, trois contributions gaussiennes ont été révélées (figure 4.5). La position centrale de la plus intense (nommée TO<sub>1</sub>) varie de 1068 cm<sup>-1</sup> à 1078 cm<sup>-1</sup> et rend compte de la stœchiométrie. D'après les travaux expérimentaux de P.G. Pai et *al.* [20], ce mode TO<sub>1</sub> voit sa fréquence diminuer linéairement avec la diminution de la stœchiométrie  $x$  des films selon la relation  $\omega = 48,8x + 987$ , où  $\omega$  représente le nombre d'onde. En nous appuyant sur ces travaux (figure 4.6), nous avons donc pu quantifier l'évolution de la stœchiométrie de nos films de SiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>C<sub>z</sub> avec la température (figure 4.7, à gauche). Ainsi, sur l'intervalle de température [0°C - 90°C],  $x$  augmente continûment (de  $x=1,63$  à T=0°C jusqu'à  $x=1,87$  à T=90°C) puis diminue significativement à 120°C ( $x=1,72$ ). Afin de vérifier ces résultats, des analyses ERDA et RBS ont été effectuées au centre de l'un des dépôts (celui élaboré à 90°C). Cette analyse permet de s'assurer que le modèle utilisé reste valide dans la plage de nombres d'onde de ces résultats. La quantification chimique à partir des spectres RBS et ERDA a été effectuée par simulation théorique des spectres expérimentaux grâce à un logiciel spécifique (« SIMNRA » [36, 37]). Nous avons reporté en annexe E, en plus des spectres expérimentaux obtenus lors des analyses ERDA et RBS, les simulations théoriques de ces derniers. Les résultats numériques sont reportés dans le tableau 4.3 ci-après. Les incertitudes obtenues correspondent pour chaque élément mesuré à l'incertitude statistique liée à la surface de la réponse de l'élément considéré, en plus de l'incertitude expérimentale.

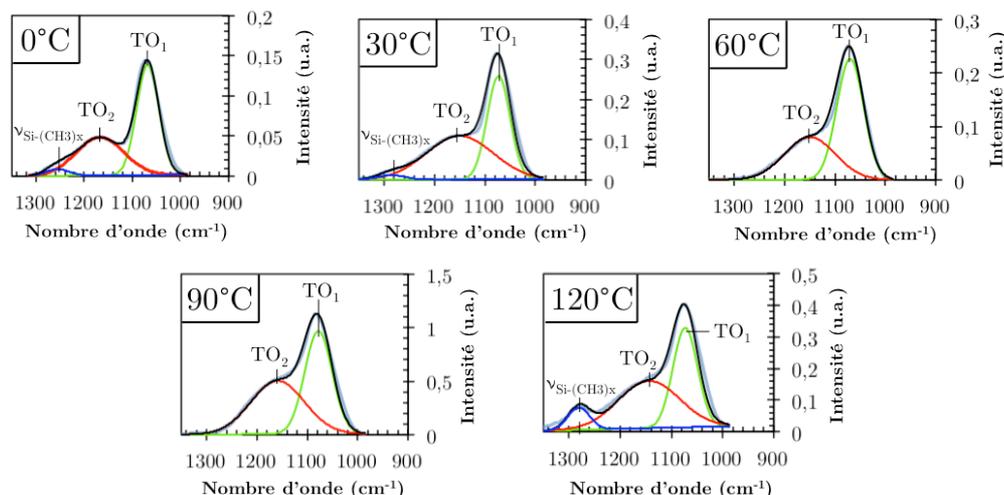


FIG. 4.5 – Décomposition gaussienne de la bande ASM du vibrateur Si-O-Si pour l'ensemble des températures. Les intensités rapportées sont normalisées par rapport au mode le plus intense de tous, le mode TO<sub>1</sub> : cette méthode permet de comparer les intensités entre elles en s'affranchissant de l'épaisseur des échantillons ; il est alors possible d'estimer la proportion de chaque constituant du film.

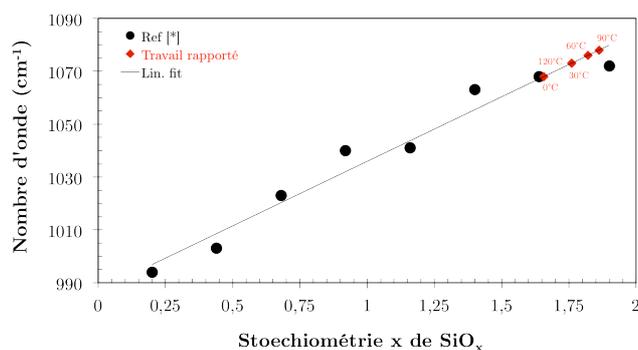


FIG. 4.6 – Estimation de la stœchiométrie des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  à partir du décalage en fréquence de la composante  $\text{TO}_1$  de la bande  $\gamma$  Si-O-Si (ASM) (à gauche). \* [20].

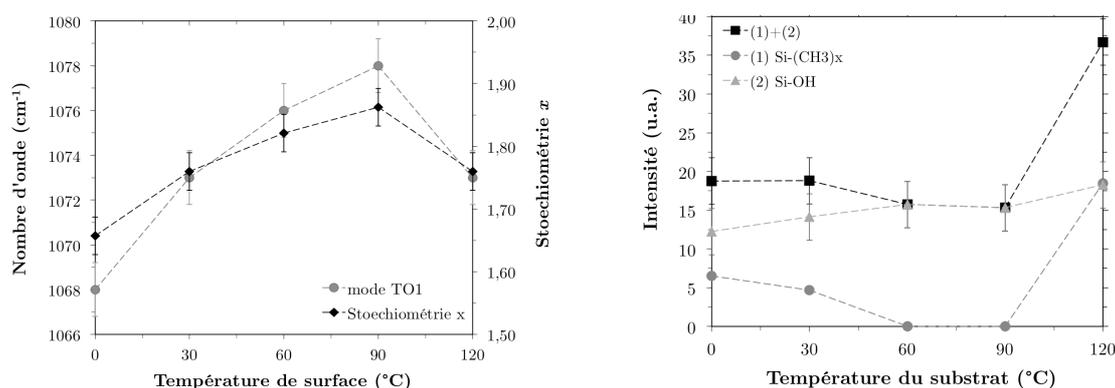


FIG. 4.7 – Evolution de la stœchiométrie  $x$  des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en fonction de la température (à gauche). Comparaison de l'effet des groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$  et  $\text{Si-OH}$  sur la stœchiométrie  $x$  en fonction de la température (à droite).

Pour l'échantillon examiné ( $T=90^\circ\text{C}$ ), le rapport Si/O vaut 0,43 (soit  $x=2,32$ ), indiquant une sur-stœchiométrie en oxygène avec un pourcentage en hydrogène<sup>4</sup> autour de 13%. Par ailleurs, avec les appareillages utilisés pour les mesures, le carbone est présent en trop faible quantité pour être détecté puis quantifié. En se référant aux limites de détection de l'appareil, nous estimons que sa teneur ne doit pas excéder  $3\% \pm 2\%$  atomique. Il existe donc un léger écart entre les résultats issus de l'interpolation du modèle expérimental représenté en figure 4.6 et les résultats ERDA et RBS. Toutefois, malgré cet écart, l'échantillon est correctement situé par rapport aux autres (il reste l'échantillon de stœchiométrie la plus élevée) et les résultats restent donc comparables entre eux.

Eléments	H	Si	O	Epaisseur totale (en $1.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup> )
Concentration	13	26,2	60,8	4150
en % atomique	( $\pm 2$ )	( $\pm 2,5$ )	( $\pm 4$ )	( $\pm 100$ )

TAB. 4.3 – Résultats des analyses par faisceau d'ions : composition de la couche de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  élaboré à la température de substrat de  $90^\circ\text{C}$ .

Notons que les variations d'intensité des bandes  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$  et  $\text{Si-OH}$  corroborent les variations de stœchiométrie observées en fonction de la température (figure 4.7, à droite). Cette représentation graphique démontre visuellement que les variations de  $x$  sont essentiellement liées aux variations de la teneur en polluants carbonés car la quantité d'hydrogène présente au sein des films reste pratiquement constante quelle que soit la température.

La deuxième contribution de la bande ASM observée concerne le mode  $\text{TO}_2$  (« mode de surface »). Celui-ci est localisé autour de  $1150\text{ cm}^{-1}$  et traduit selon l'équation 4.1 (sect. 4.3.2.1) la présence d'angles  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  obtus égaux à  $177^\circ$ , révélateurs de « structures surfaciques » [22, 35,

<sup>4</sup> Le calcul du pourcentage d'hydrogène présent dans la couche a été obtenu à partir de la réponse de la hauteur du signal ERDA.

38]» (nanopores, rugosité...)»<sup>5</sup> et d'une structure annulaire de type  $\beta$ -cristobalite [18, 23]. Dans le cas présent, la faible activité infrarouge de ce mode dans l'intervalle de température [30°C - 60°C] (figure 4.8) est à corréluer au degré d'interconnexion élevé des films. En effet, les résultats MEB des films élaborés dans cet intervalle de température corroborent les tendances FTIR en révélant une structure de film homogène et compacte en épaisseur, et comportant donc une faible surface spécifique. Aux températures les plus faibles (<30°C) ou les plus élevées (>90°C), l'intensité plus élevée du mode  $TO_2$  témoigne d'une augmentation de la surface spécifique au sein du film et d'un degré d'interconnexion du réseau silicié plus faible. A nouveau, les images MEB corroborent les tendances FTIR : les films observés à ces températures exhibent des surfaces poudrées (*cf.* tableau 4.1); ces poudres sont susceptibles de former des porosités par effet d'ombrage et/ou de rugosité au cours du dépôt, ceci à l'interface entre les grains de poudre et le film massif.

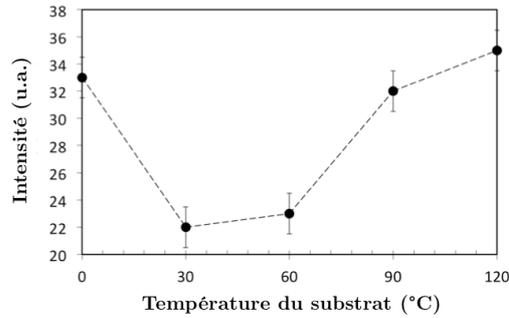


FIG. 4.8 – Evolution de l'intensité du mode  $TO_2$  (reflétant la surface spécifique) en fonction de la température.

#### 4.3.2.4 Décomposition de la bande OH (3000-3690 $cm^{-1}$ )

La décomposition de la large bande OH située sur la gamme de fréquence [3000-3690  $cm^{-1}$ ] est nécessaire à l'interprétation de la structure de nos films. Dans cette bande s'expriment en effet toutes les espèces chimiques possédant un groupement OH, telles que les silanols libres, les silanols liés ou encore les molécules d'eau (adsorbées ou emprisonnées dans le volume des films). Une décomposition par courbes de Gauss donne lieu à trois bandes (figure 4.9). La première bande, située vers 3650  $cm^{-1}$  (en mauve) est attribuée aux vibrateurs OH libres non-perturbés par des liaisons hydrogènes [33]. La seconde bande (en rouge) située vers 3400  $cm^{-1}$  correspond aux vibrations des dimères et trimères de l'eau [32]. Enfin, une troisième bande (en vert) peut être repérée à des fréquences proches de 3200  $cm^{-1}$ ; cette bande démontre l'existence de vibrateurs OH perturbés par des liaisons hydrogènes. Comme explicité en section 4.3.2.1, un décalage de la position centrale de la bande OH globale (modélisée en noir sur la figure ci-dessous) vers les bas nombres d'onde peut être interprété par l'augmentation du nombre de silanols perturbés par des liaisons hydrogènes [35]. Dans le cas présent, la position de cette bande prend des valeurs minimales dans l'intervalle de température [30°C - 90°C] (elle vaut 3295  $cm^{-1}$  à 60°C), suggérant que les groupes OH sont extrêmement proches spatialement et qu'ils existent sous forme de groupes latéraux des chaînes polymères  $-(Si-O)_n$ , ou encore sous forme d'eau interstitielle.

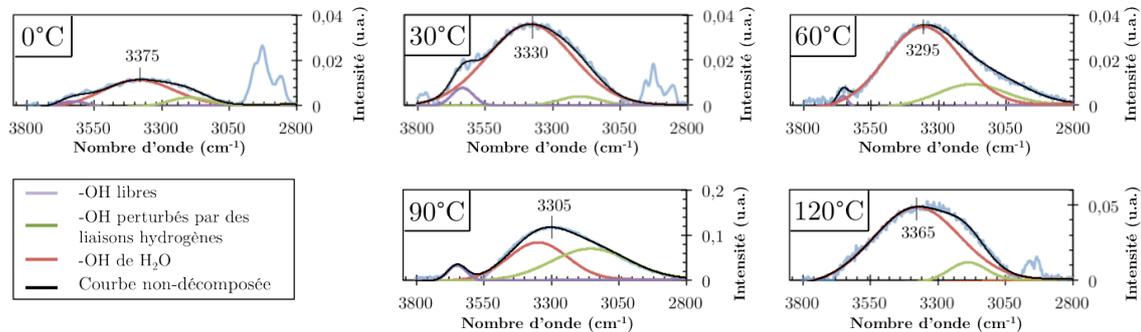


FIG. 4.9 – Décomposition gaussienne de la bande OH pour l'ensemble des températures.

Pour les échantillons élaborés aux autres températures (0°C et 120°C) les groupes silanols montrent une activité IR relativement faible et semblent peu perturbés par les liaisons hydrogènes. Ceci pourrait donc signifier que les silanols sont présents en très faible quantité. Néanmoins, les études de Schäfer et *al.* [35, 38] montrent que l'éloignement spatial des -OH

<sup>5</sup> Précisons que le calcul de l'angle Si-O-Si a été effectué en prenant  $\epsilon^\infty = n^2$ ,  $\rho^{SiO_2} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\rho^{SiOxHyCz} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $\epsilon_{SiO_2}^\infty = 2,14$ ,  $\epsilon_{SiOxHyCz}^\infty = 2,04$  [18].

peut réduire fortement leur activité globale en limitant précisément la formation de ces ponts hydrogènes. Or, d'après la figure 4.7 (à droite), nous observons que la quantité de groupes Si-OH (estimée d'après la bande à  $930\text{ cm}^{-1}$ ) reste pratiquement constante quelle que soit la température. Cela signifie donc que l'effet observé ici est un effet purement microstructural (porosité, rugosité, défauts structuraux). D'après les observations MEB, ces effets peuvent être liés à la présence de poudre : celle-ci peut permettre le développement de pores de grandes dimensions à l'intérieur de la matrice siliciée ou bien en surface. Ces effets peuvent aussi être imputés aux polluants carbonés en proportion importante à ces températures et qui sont susceptibles de créer davantage de défauts au sein du réseau.

### 4.3.3 Discussion et conclusions

Les analyses MEB, FTIR, ERDA et RBS ont dévoilé des variations importantes des propriétés chimiques et morphologiques des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en fonction de la température du substrat. Vraisemblablement, les températures de substrat les plus élevées ( $>90^\circ\text{C}$ ) et les plus faibles ( $<30^\circ\text{C}$ ) conduisent à des dépôts dont l'analyse FTIR révèle des similitudes structurales remarquables, tant d'un point de vue stœchiométrique que d'un point de vue vibrationnel (mode  $\text{TO}_2$ ). Ces similitudes suggèrent que des mécanismes de dépôt identiques entrent en jeu dans ces intervalles de températures. Toutefois, l'activité infrarouge importante des vibrateurs  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$  aux hautes températures uniquement suggère un mécanisme de dépôt légèrement différent, probablement causé par une modification des processus de diffusion atomique ou hydrodynamiques (cf. sections 4.4, 4.5 et 4.6). D'un point de vue morphologique, les températures de substrat les plus faibles et les plus élevées conduisent à une production de poudre en phase homogène, qui peut être concomitante avec une germination de surface (sans que l'on puisse pour l'instant discriminer clairement ces deux phénomènes). Cette production de poudre, qui s'opère compétitivement au dépôt du film compact, conduit à l'élaboration de films dont le degré d'interconnexion est faible et qui sont caractérisés par des angles  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  très obtus (visibles au FTIR). En revanche, les films élaborés dans la fenêtre de température [ $60^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$ ] montrent des structures compactes, exemptes de carbone, au degré d'interconnexion élevé, et totalement non-poudrés en surface. Cet intervalle constitue donc une gamme de températures où les dépôts mis en œuvre se révèlent compétitifs en termes de composition et d'interconnexion, par rapport à ceux produits avec des technologies concurrentes.

Un deuxième point de discussion, plus particulier, concerne la présence inattendue d'une bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  pour les températures de substrats de  $90^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ . Cette bande peut être attribuée aux vibrations *bending* de molécules d'eau interstitielles, ceci malgré les températures du substrat élevées. Trois arguments peuvent venir en appui de cette conjecture : tout d'abord, nous pouvons noter que dans les travaux portant sur la caractérisation FTIR de films vitreux contenant de l'eau et déposés par PE/MOCVD [33, 39, 40], de l'eau est souvent incorporée au sein de la matrice vitreuse par des effets hydrodynamiques. Dans le cas présent, nous pensons que l'augmentation de la température de surface peut conduire à une augmentation de la température dans la couche de transfert et *a fortiori* à une augmentation de la concentration en  $\text{O}_2$  (susceptible d'induire la formation d' $\text{H}_2\text{O}$ ) par des effets de turbulence. L'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique (OES) présentée en fin de chapitre permettra d'apporter des éclaircissements sur ce point précis. Le deuxième argument concerne l'humidité de l'air ambiant : l'eau atmosphérique peut tout à fait être incorporée au dépôt pendant ou après la croissance de celui-ci ; ce phénomène a déjà été observé dans le cas de films organosiliciés [33]. Enfin, en troisième argument, des molécules d'eau sont susceptibles d'être créées par une réaction chimique non-hétérogène survenant suite au dépôt : l'hydrolyse de la silice selon la réaction  $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} = \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$  [41]. D'après Schäfer et al. [35], la présence de pores (causés par la poudre) au sein de la structure peut être un moteur à l'hydrolyse, du fait de la proximité des groupes  $-\text{OH}$  à la surface de ces pores. Ce troisième argument peut toutefois être mis en défaut aux températures les plus faibles, où les films déposés sont fortement poudrés sans pour autant présenter de traces d'eau.

Enfin, un dernier point de discussion concerne la détection de liaisons  $\text{C}=\text{O}$  ( $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ ) observées à  $0^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ , qui attestent d'une fonctionnalisation des films par des fonctions cétones ( $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ ). Les travaux rapportés dans la littérature montrent que ce type de fonctionnalisation est assez classique lorsque les films de types  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sont élaborés à partir du précurseur HMDSO plutôt qu'avec un autre organosiloxane [11, 42]. Ce phénomène est notamment lié à la proportion d'oxygène incorporé au sein du plasma, susceptible d'interagir ensuite avec la surface des films. Comme explicité en section 4.2, nous pensons que les températures de surface les plus élevées peuvent conduire à une température de gaz plus importante dans la couche de transfert et donc à une incorporation d' $\text{O}_2$  ambiant augmenté par effets de turbulence. Suite à cette incorporation, les interactions des radicaux  $\text{O}^*$  et  $\text{OH}^*$  avec la surface pourraient conduire à une déméthylation de cette surface et à un possible remplacement des liaisons  $-\text{H}$  par des liaisons  $-\text{O}$  et  $=\text{O}$  [11, 42]. Néanmoins, à ce stade de

notre travail, nous manquons d'informations quant aux quantités exactes d'oxygène mélangé au plasma et nous ne savons pas comment ces quantités influent sur les deux phénomènes mentionnés précédemment : la dissociation du précurseur HMDSO et la modification de surface. La section présentant l'analyse OES du jet plasma (section 4.5) devrait apporter des réponses sur ce point particulier. En étude préliminaire, une analyse des films aux premiers stades de leur croissance sera mise en œuvre. Cette partie aura pour but de déterminer dans quelle mesure les mécanismes de croissance affectent les propriétés structurales et morphologiques des dépôts les plus épais. Elle permettra de décrire, de manière plus robuste, la chronologie de croissance des films minces aux différentes échelles.

## 4.4 Effets de la température sur les mécanismes de croissance et les propriétés structurales des films d'épaisseurs nanométriques

Afin de fournir des explications quant aux résultats morphologiques et structuraux obtenus pour des films d'épaisseurs micrométriques, nous entreprenons à présent l'étude des propriétés structurales des films d'épaisseurs nanométriques. Ces films sont déposés selon des conditions de réglage identiques, mais pour une durée de dépôt plus courte (5 secondes). Par ailleurs, la couche de silice native en surface des substrats est renouvelée par traitement à l'acide fluorhydrique, ceci afin de garantir un état de surface de substrat « atomiquement plat » et identique pour chacun des dépôts. Leur épaisseur moyenne (lorsque les couches sont continues) vaut 40 nm environ. Une partie des images AFM de ces dépôts a déjà été présentée dans la partie inférieure du tableau 4.1 ; dans un premier temps ces images seront analysées afin d'évaluer statistiquement quelques paramètres caractéristiques de la croissance (densité d'îlots, distribution de leur taille, longueur de diffusion, *etc.*). Dans un second temps, ces films feront l'objet d'analyses par spectroscopie FTIR en mode réflexion spéculaire (SR-FTIR) afin d'obtenir des informations sur les différents types de liaisons et de conformations angulaires présentes dans le dépôt.

### 4.4.1 Effets de la température sur les mécanismes de croissance : analyses des films déposés par AFM

Les images AFM en vue 3D ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ) présentées au tableau 4.1 montrent que le film de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  couvre le substrat de silicium de manière uniforme (sans discontinuités) uniquement à la température de  $30^\circ\text{C}$ . D'après la figure 4.10, les échantillons élaborés à des températures légèrement supérieures ou inférieures ( $20^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ ) montrent un état de surface pratiquement identique. Pour l'ensemble des échantillons élaborés en dehors de l'intervalle [ $20^\circ\text{C}$  -  $40^\circ\text{C}$ ], la croissance d'îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  auto-assemblés est observée. Ce résultat est tout à fait en adéquation avec la théorie de la diffusion [43,44], stipulant que la longueur de diffusion  $\lambda$  des ad-atomes déposés est proportionnelle à la température jusqu'à un certain point, qui correspond au point de désorption de ces ad-atomes. Par ailleurs,  $\lambda$  est aussi limitée par la quantité d'espèces impactant la surface car celles-ci peuvent agir comme des barrages pour les ad-atomes en train de diffuser. Ainsi, aux plus hautes températures de substrat, la longueur de diffusion des ad-atomes est augmentée mais la probabilité que ces ad-atomes rencontrent de nouveaux atomes ou molécules en provenance de la phase gaz est également augmentée. A la rencontre entre ces deux types d'espèces, des liaisons intermoléculaires sont susceptibles de se développer, conduisant à des germes stables, et limitant fortement  $\lambda$  ; une croissance de type Volmer-Weber (VW) [45] s'opère alors : on parle de « croissance à rugosité thermique » [44]. Aux plus basses températures, la longueur de diffusion des particules déposées en surface est extrêmement faible car celles-ci ne peuvent pas franchir le potentiel barrière de diffusion : elles restent donc à l'endroit où elles ont impacté, on parle de *ballistic deposition* ou de *hit-and-stick deposition* [46]. Ce nouveau cas de figure conduit à nouveau à une croissance des films de type VW caractérisée par une rugosité totale très élevée (dite « rugosité cinétique » [47, 48, 49]). Finalement, aux températures intermédiaires,  $\lambda$  prend des valeurs maximales qui conduisent à une croissance couche-par-couche (Frank Van Der Merwe [50]) ou mixte 2D-3D (Stranski-Krastanov [51]) comme observé en figure 4.10 ci-après.

D'après Cunningham *et al.* et Kamins *et al.* [52, 53], la longueur de diffusion moyenne  $\lambda_{av}$  peut être estimée (très approximativement) à partir de la moitié de la distance entre deux sommets d'îlots voisins. Par analyse d'images de l'ensemble de la surface scannée (grâce au logiciel WSXM 5.0), nous avons pu extraire ces valeurs pour chacune des températures étudiées et les comparer entre elles : il apparaît sans surprise que cette longueur est maximale aux températures intermédiaires ( $\lambda_{av} \sim 0,5\ \mu\text{m}$  à  $20^\circ\text{C}$  et  $\sim 0,25\ \mu\text{m}$  à  $40^\circ\text{C}$ ) et minimale aux extrema.

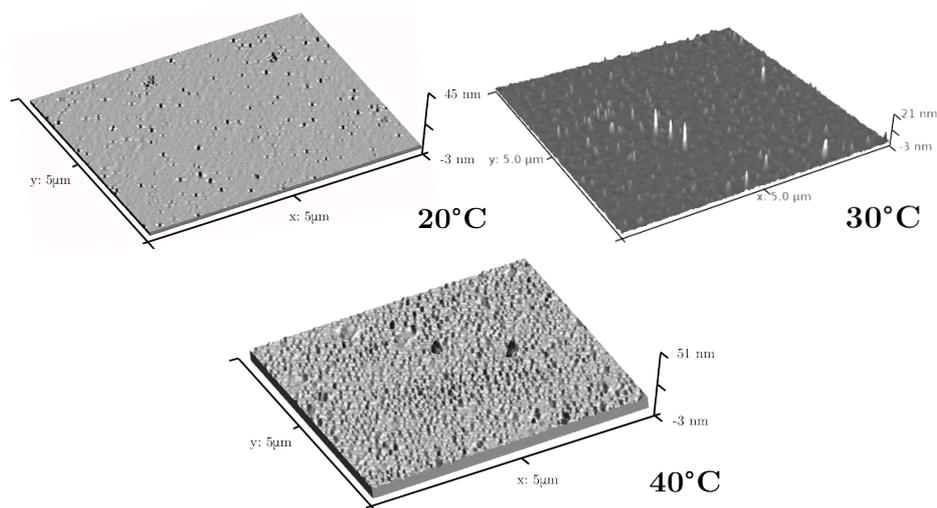


FIG. 4.10 – Image de microscopie à force atomique en mode tapping<sup>6</sup> de couches de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposées pendant 5 secondes à des températures de 20°C (à gauche), 30°C (à droite) et 40°C (en bas) sur des substrats de  $\text{Si}(100)$  et montrant une croissance 2D ou mixte 2D-3D.

A 30°C, cette distance n'est plus mesurable car la couche est continue. Enfin, à 120°C, cette distance est la plus faible de toutes ( $\lambda_{\text{av}} \sim 1 \text{ \AA}$ ). Ce constat peut paraître surprenant au regard de l'image AFM correspondante (Tableau 4.1, dernière ligne, dernière colonne) : celle-ci ne semble pas présenter une densité d'îlots plus élevée qu'aux autres températures et la distance inter-îlots ne paraît donc pas plus faible. L'analyse de la distribution en taille des îlots (figure 4.11) apporte un éclaircissement sur ce point : cet échantillon présente une distribution en taille bimodale, qui n'est pas discernable visuellement. L'une de ces distributions est centrée sur 29,3 nm tandis que la seconde, minoritaire, est axée sur 53,5 nm. Cette bimodalité pourrait révéler une compétition cinétique entre deux mécanismes de croissance : l'un étant lié aux îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ , l'autre étant lié à la germination de poudre explicitée auparavant. *A contrario*, à 0°C, la distribution en taille des îlots reste unimodale, ce qui est surprenant dans la mesure où des poudres sont aussi observées à l'échelle micrométrique pour des durées de dépôt plus importantes. Cela signifierait donc que ces poudres ne sont pas formées dans les premiers instants de la croissance mais produites après une période transitoire.

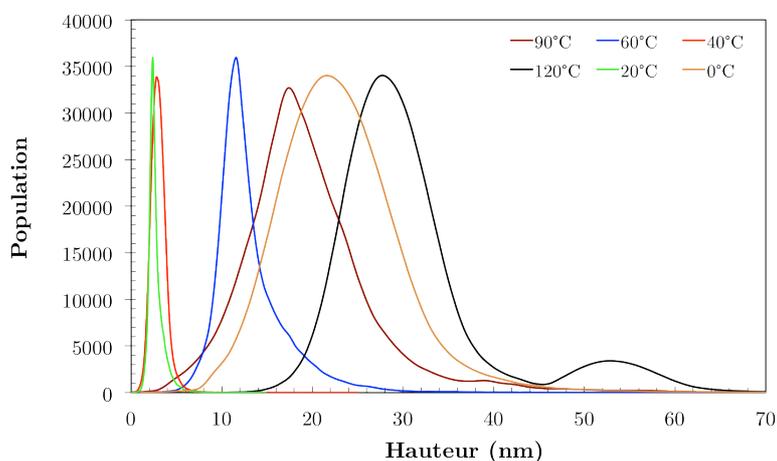


FIG. 4.11 – Distribution en taille des îlots, déterminée par analyse d'images AFM sur l'ensemble de la surface ( $5 \mu\text{m}^2$ ) des couches.

## 4.4.2 Analyse SR-FTIR des films d'épaisseurs nanométriques

### 4.4.2.1 Analyse globale des spectres T-FTIR

Pour l'ensemble des spectres, les trois bandes caractéristiques de la silice amorphe ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si,  $\delta$  Si-O-Si et  $\gamma$  Si-O-Si), ainsi que la bande *stretching* Si-OH sont présentes (Figure 4.12). La bande correspondant à la liaison  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$  ( $1270 \text{ cm}^{-1}$ ) est discernable pour l'ensemble des températures, à l'exception de 90°C. Notons toutefois que la bande représentative des

<sup>6</sup> En mode tapping, la pointe AFM n'est jamais au contact de la surface; elle détecte le relief à partir des interactions de Van der Waals s'exerçant entre la pointe et la surface. Ici, la pointe balaye la surface avec un pas de  $4,7 \text{ \AA}$ .

vibrateurs C-H, située vers  $2950\text{ cm}^{-1}$  n'est jamais décelable. Enfin, les bandes relatives à l'eau ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et à la liaison O-H ( $3000 - 3650\text{ cm}^{-1}$ ) sont difficilement interprétables à cause d'un fort bruit de fond.

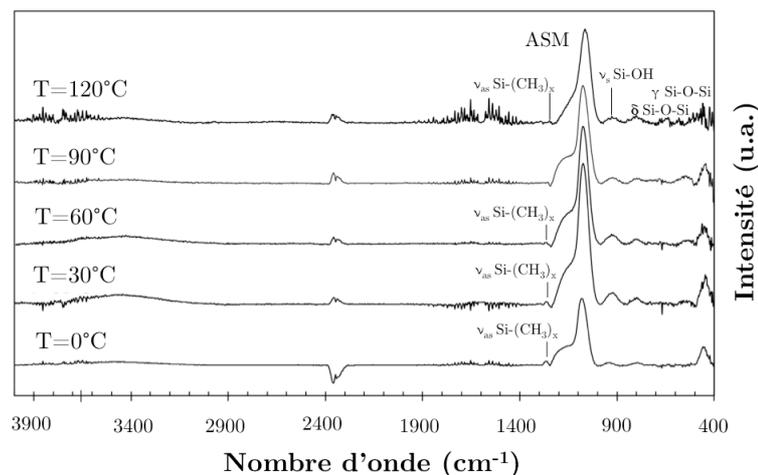


FIG. 4.12 – Spectres FTIR en mode réflexion spéculaire des dépôts de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  d'épaisseurs nanométriques ( $\sim 40\text{ nm}$ ) pour différentes températures de substrat.

#### 4.4.2.2 Décomposition de la bande ASM ( $980-1250\text{ cm}^{-1}$ )

La décomposition gaussienne de la bande ASM (Figure 4.13) fait apparaître deux bandes de plus que celles obtenues pour les films d'épaisseurs micrométriques. La première, située à  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  est liée à l'émergence des modes LO (*Longitudinal Optical*) dans le cas d'une analyse FTIR en mode réflexion spéculaire, causé par l'effet Berreman [26] (*cf.* section 2.3.1.2). Elle correspond au mode  $\text{LO}_3$  [54], les modes  $\text{LO}_1$  et  $\text{LO}_2$  n'étant pas détectés. Les modes LO, peu étudiés dans la littérature, sont des modes dits stables, c'est-à-dire dont les variations sont toujours extrêmement faibles et souvent difficiles à quantifier. Dans le cas présent, compte-tenu des faibles variations en intensité de  $\text{LO}_3$  ( $< 2\%$ ), nous avons considéré celle-ci comme constante. En revanche, la deuxième bande observée au sein de l'amas ASM et qui correspond au mode  $\text{TO}_3$ , centré à  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ , montre des variations tout à fait significatives. D'après Lisovskii et *al.* [18], le couple ( $\text{TO}_3$ - $\text{LO}_3$ ) traduit la présence d'angles  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  fermés de l'ordre de  $120^\circ$  et manifeste donc également un désordre dans la disposition des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  par rapport à une structure de silice cristallisée. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

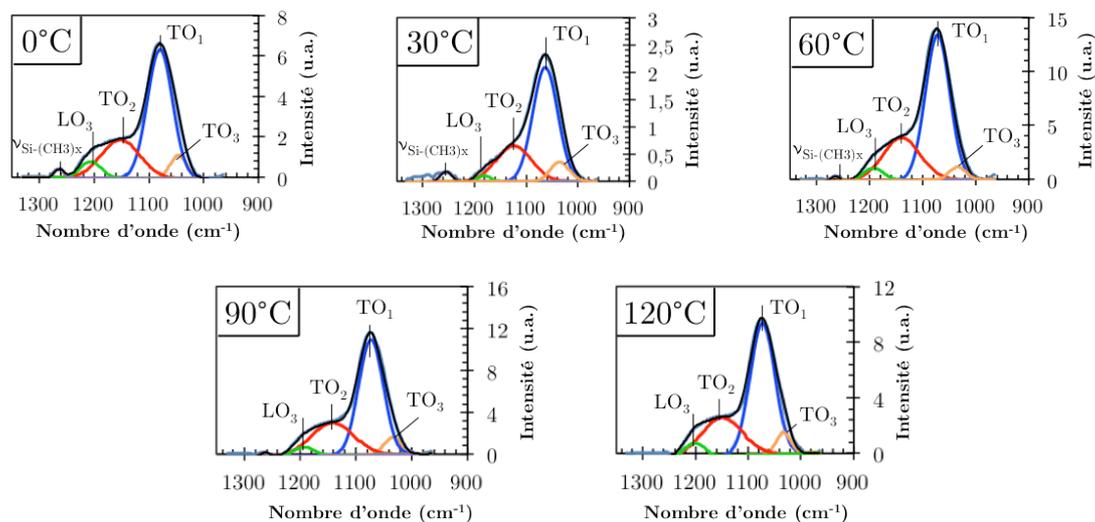


FIG. 4.13 – Décomposition gaussienne de la bande ASM du vibreur Si-O-Si pour l'ensemble des températures.

L'analyse de la position du mode  $\text{TO}_1$  en fonction de la température conduit aux mêmes conclusions que pour l'étude des films d'épaisseurs micrométriques : la stœchiométrie augmente progressivement pour les températures de substrat variant de  $0^\circ\text{C}$  à  $90^\circ\text{C}$  pour ensuite diminuer significativement à  $120^\circ\text{C}$ , passant ainsi de 1,64 à 1,77 (figure 4.14, à gauche). Là encore, l'évolution de cette stœchiométrie suit celle de la teneur en carbone. Les variations de cette teneur sont par ailleurs vérifiées par XPS (figure 4.14, à droite).

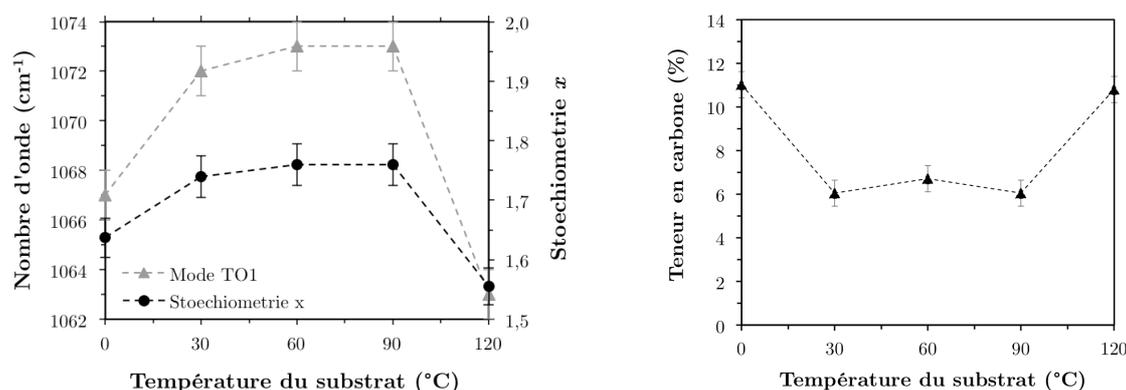


FIG. 4.14 – Evolution de la stoechiométrie  $x$  des films de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en fonction de la température (à gauche). Teneur en carbone estimée par XPS après décapage (à droite).

Rappelons que pour l'analyse XPS, la composition chimique des films a été évaluée à partir de l'aire intégrée de trois transitions (O1s, C1s et Si2p) (figure 4.15) puisqu'il n'est pas possible de prendre en compte la présence d'hydrogène dans le matériau avec ce type d'analyse. Concernant le pic Si2p, deux composantes principales (notées Si-O<sub>x</sub> à la figure 4.15 b.) que l'on retrouve sur tous les échantillons localisées à 101,9 et 102,6 ± 0,1 eV pourraient traduire la présence de groupements de type Si-O<sub>2</sub>(C,H)<sub>2</sub> et Si-O<sub>3</sub>(C,H) respectivement [25, 38, 55, 56] mais cela reste à confirmer. La composante localisée à 99,9 eV est significative des liaisons Si-C et la composante localisée à 99,1 eV caractérise quant à elle le silicium métalloïde. Concernant le pic de photoélectrons O1s (fig. 4.15 c.). La position de la composante principale (531,5 ± 0,1 eV) est attribuée à des liaisons Si-O tandis que la composante localisée à 532,4 ± 0,1 eV pourrait correspondre à des liaisons de type Si-O ou à des -OH adsorbés en surface [55, 56]. Le pic de photoélectrons C1s (fig. 4.15 d.) a été décomposé en 3 composantes principales. La composante localisée à 285,0 eV caractérise des liaisons C-C et/ou C-H. La composante localisée à 283,3 ± 0,1 eV est assimilée à des liaisons de type C-Si. Enfin, la composante localisée à 287,5 ± 0,3 eV peut caractériser des liaisons de type alcools ou éthers [55, 56]. De manière globale, les résultats issus de l'intégration des aires des pics (après décapage sous argon pendant 30 s à 4 KeV sur une surface ~16mm<sup>2</sup>) pour chacune des températures montrent que la quantité de carbone est faible à 30°C, 60°C, 90°C et augmente notablement pour 0 et 120°C (figure 4.14, à droite). Ce point sera discuté par la suite.

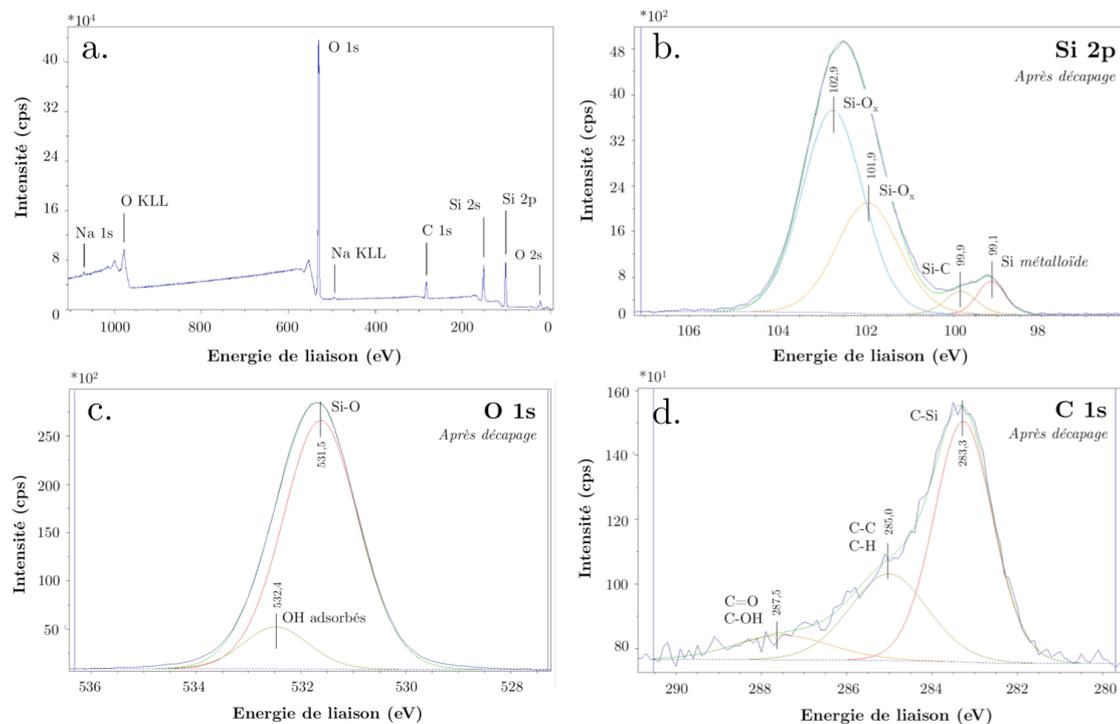


FIG. 4.15 – Exemple de spectre global de photoélectrons pour l'échantillon élaboré à 90°C (a.). Spectres de photoélectrons Si 2p (b.), O 1s (c.) C 1s (d.)

Parallèlement aux variations de la teneur en carbone, les résultats FTIR montrent que la teneur en hydrogène reste pratiquement constante (au vu de l'intensité de la bande Si-OH à  $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ ) pour l'ensemble des températures de dépôt (figure 4.16, à gauche). Ce résultat confirme que les variations de stœchiométrie sont majoritairement causées par l'incorporation de carbone au sein des films. Cette tendance se distingue notablement des travaux rapportés dans la littérature où une augmentation de la température du substrat conduit généralement à une diminution de la teneur en carbone. Néanmoins, dans le cas présent, nous pensons que cela peut être expliqué simplement par les changements de mécanisme de croissance s'opérant en fonction de la température. En effet, dans le cas d'une croissance 3D, les forces de liaison entre les atomes constituant le dépôt sont plus importantes que les forces de liaison entre les atomes du dépôt et ceux du substrat. Par conséquent, il pourrait exister une compétition entre la désorption des espèces carbonées adsorbées et l'attraction entre des îlots stables et ces mêmes espèces. Aux plus hautes températures, le second phénomène serait prédominant, conduisant alors à l'incorporation de carbone au sein des îlots et réduisant le rapport O/Si dans l'ensemble de la couche. Aux plus basses températures, le phénomène responsable serait lié au mode de dépôt de type *hit-and-stick* [46] : la désorption des espèces serait minimale, conduisant à des effets identiques à ceux observés à haute température.

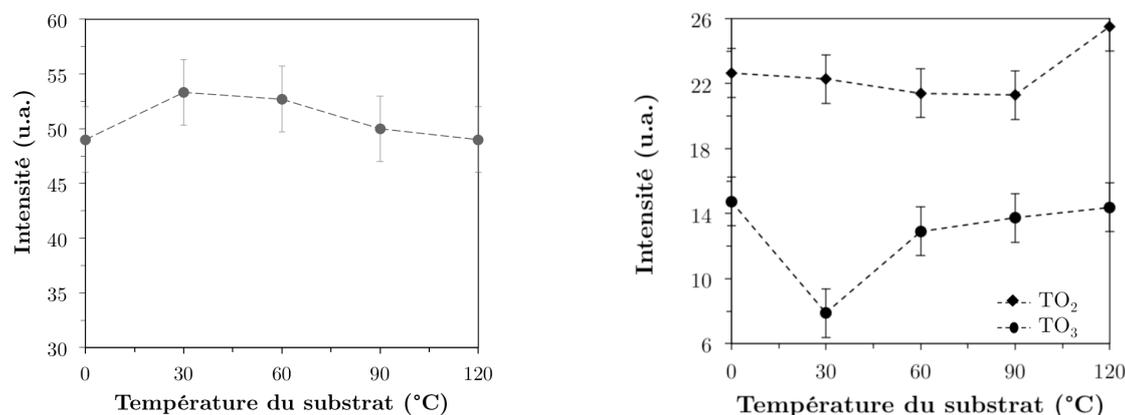


FIG. 4.16 – Evolution de la teneur en hydrogène estimée à partir des variations d'intensité de la bande Si-OH ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) (à gauche). Evolution de l'intensité du mode  $\text{TO}_2$  et du mode  $\text{TO}_3$  en fonction de la température du substrat (à droite).

Contrairement aux résultats observés à l'échelle micrométrique, le mode  $\text{TO}_2$  reste pratiquement constant à l'échelle nanométrique (figure 4.16, à droite), indiquant une très faible variation de la surface spécifique. Notons que ce résultat n'est *a priori* pas en cohérence avec l'état de surface des films observé par AFM : une diminution de l'intensité de ce mode était attendue à la température de  $30^\circ\text{C}$  où les films déposés sont continus. Cependant, les travaux de Tolstoy et *al.* [23] ont révélé que ce mode est presque toujours constant pour les films d'épaisseurs nanométriques : un grand volume de matière est nécessaire afin d'activer ces modes de manière significative, donc quantifiable. *A posteriori*, il n'est donc pas révélateur de l'état de surface. *A contrario*, le mode  $\text{TO}_3$  est aisément activable aux épaisseurs les plus faibles et ses variations sont tout à fait significatives dans le cas présent. Ces variations sont à corrélérer aux modes de croissance observés : les modes de croissances 3D purs ou mixte 2D-3D semblent conduire à des modes  $\text{TO}_3$  intenses, tandis que le mode 2D (observé à  $30^\circ\text{C}$ ) semble minimiser son activité. D'après Lisovskii et *al.* et Kilchitskaya et *al.* [18, 57], ceci implique que les îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  observés contiennent une proportion importante d'anneaux plans à 3 membres ou d'anneaux à 4 membres dits « tassés », dont l'angle  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  moyen est proche de  $120^\circ$  (structure de type coésite - *cf.* sect. 1.3.1.3). Plus précisément, en effectuant l'application numérique des équations 4.1 et 4.2 (section 4.3.2.1), nous trouvons  $\theta_{\text{Si-O-Si}} = 117^\circ$ . Remarquons que ce résultat est cohérent dans la mesure où des îlots de matière sont plus à même de présenter un grand nombre d'angles peu obtus qu'un film continu, davantage enclin à présenter des angles très obtus et proches de  $180^\circ$  [58]. Par ailleurs, ce résultat confirme les travaux rapportés par Skryshevsky et *al.* [59] et par d'autres auteurs [60, 61] : les oscillateurs des films siliciés ne sont pas distribués uniformément en épaisseur ; le ratio *nombre d'anneaux à 3 membres/nombre d'anneaux à 6 membres* est plus élevé pour les premières couches d'oxyde.

### 4.4.3 Discussion : de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique

Bien que le plan retenu pour présenter nos résultats des sections 4.2, 4.3 et 4.4 soit déchronologique (il suit un déroulement de type *top-down* où les films d'épaisseurs micrométriques sont étudiés avant les films nanométriques), les films croissent en réalité selon une approche de type *bottom-up* (cf. section 1.4.3.1). L'objectif de cette discussion est donc de reconstruire la véritable chronologie de la croissance.

Manifestement, les résultats obtenus à l'échelle nanométrique montrent, de façon similaire à l'échelle micrométrique, l'existence de deux fenêtres de température où les mécanismes de croissance semblent identiques. En effet, aux températures de substrat situées dans les intervalles [0°C-20°C] et [40°C-120°C], une croissance 3D (Volmer-Weber) ou mixte 2D-3D (Stranski-Krastanov) est observée tandis qu'une croissance 2D (Frank Van der Merwe) est constatée dans l'intervalle complémentaire [20°C-40°C]. Ces mécanismes de croissance se traduisent tantôt par la croissance de nano-îlots auto-assemblés, tantôt par la croissance de couches continues (à la rugosité minimale ~5Å) comme observé sur les images de microscopie AFM. Dans le cas de la croissance d'îlots, l'analyse de leur distribution en taille montre un profil bimodal à 120°C, qui pourrait témoigner d'une compétition entre deux mécanismes de croissance, l'un étant lié au îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ , l'autre étant lié à la germination de poudre (observée à l'échelle micrométrique). Néanmoins, à 0°C, la distribution en taille des îlots reste unimodale alors que des poudres sont également observées pour les films d'épaisseurs micrométriques, ce qui pourrait indiquer que ce second mécanisme ne se met en place qu'après une période transitoire. Quoi-qu'il en soit, il est tout à fait possible que le mode de croissance à l'échelle nanométrique soit un critère déterminant de la germination aux plus grandes échelles. En effet, comme observé par FTIR et XPS, le mode de croissance en îlots favorise l'apparition de défauts extrinsèques (*i.e.* l'incorporation de carbone ou d'hydrogène - cf. section 1.3.2.3), ceci pour l'ensemble des températures de substrat auxquelles ces îlots croissent (cf. section 4.4.1). Or, de manière générale, les germes apparaissent souvent préférentiellement en des sites particuliers relatifs aux défauts de surface (marches, arêtes, nanoporosité, joints de grains, *etc.*) [62].

D'un point de vue structural, les résultats obtenus par SR-FTIR et XPS montrent que les films élaborés dans l'intervalle de température [20°C-40°C] ne sont pratiquement pas pollués par le carbone ou l'hydrogène ( $x \sim 1,8$ ). En revanche, aux autres températures, les films sont sous-stœchiométriques en oxygène ( $x \sim 1,6$ ) à cause d'une teneur en carbone très importante. Le mode  $\text{TO}_3$  particulièrement actif pour ces échantillons montre que le matériau est constitué d'une multitude d'anneaux -Si-O-Si- à 3 et 4 membres et que sa structure mime celle de la coésite. Les angles associés à ces anneaux sont trouvés égaux à 117° environ. Cette faible valeur pourrait être le reflet, à l'échelle de l'ångström, de la forme convexe des îlots à l'échelle nanométrique.

## 4.5 Conclusion du chapitre IV et perspectives

Parmi l'ensemble des techniques expérimentales employées pour la réalisation de cette thèse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a apporté l'essentiel de notre contribution à la détermination des caractéristiques structurales et microstructurales de films organosiliciés déposés à température de substrat variable. En analysant ces films sur plusieurs échelles d'épaisseurs, nous avons montré que les différents mécanismes de croissance à l'échelle nanométrique conditionnent entièrement les propriétés structurales (stœchiométrie, angles, disparité angulaire), microstructurales (défauts structuraux) ainsi que morphologiques (état de surface) des films d'épaisseurs micrométriques. Dans le cas d'une croissance en îlots par exemple, les films imitent une structure de type coésite à l'échelle nanométrique avant de calquer une structure de type quartz- $\alpha$  ou cristobalite- $\beta$  à l'échelle micrométrique. Parallèlement, cette croissance en îlots semble être un critère tout à fait déterminant de la germination ou de la nucléation homogène aux échelles micrométrique et macrométriques. Dans le cas de la germination de surface, ceci peut être expliqué par les forces de cohésion interatomiques qui sont particulièrement importantes au sein du dépôt dans le cas d'une croissance tridimensionnelle. Dans le cas de la nucléation homogène, une explication peut résider dans la modification des conditions d'écoulement au voisinage du substrat. Récemment, nos premiers résultats issus d'analyses OES (figure 4.17) ont montré une diminution brutale de la température du gaz (d'environ 2250°C) dans les 10 mm situés au dessus du substrat (lorsque sa température de surface vaut ~150°C). Par ailleurs, l'intrusion de plusieurs corps purs au sein du jet plasma a également permis une validation des résultats issus des caractérisations OES (figure 4.18). Ce refroidissement conduit très probablement à une diminution de la vitesse du

gaz dans la même zone (cette vitesse varie comme  $\sqrt{T}$ ). Ce ralentissement augmenterait alors le temps de résidence des espèces en phase gaz et constituerait un facteur très favorable à la nucléation homogène.

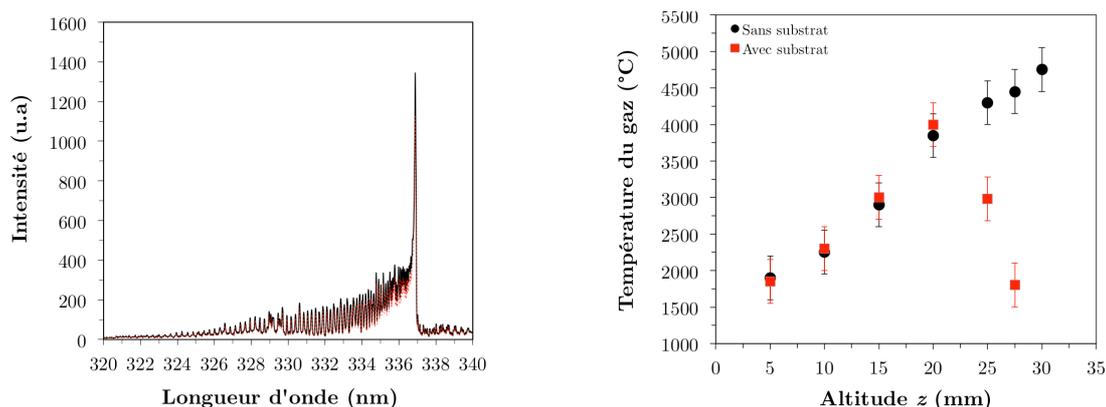


FIG. 4.17 – A gauche : spectre expérimental (courbe continue en noir) et simulé de  $N_2^*$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ , 337 nm, en rouge) sous SPECAIR pour déduire la température du gaz. A droite : température rotationnelle le long du plasma pour un débit de 16 L/min de gaz plasmagène et de 33 mL/min de gaz de bullage. Le substrat placé face au plasma n'est pas régulé en température. Les spectres associés sont enregistrés après 180 secondes, c'est à dire à l'équilibre thermique.

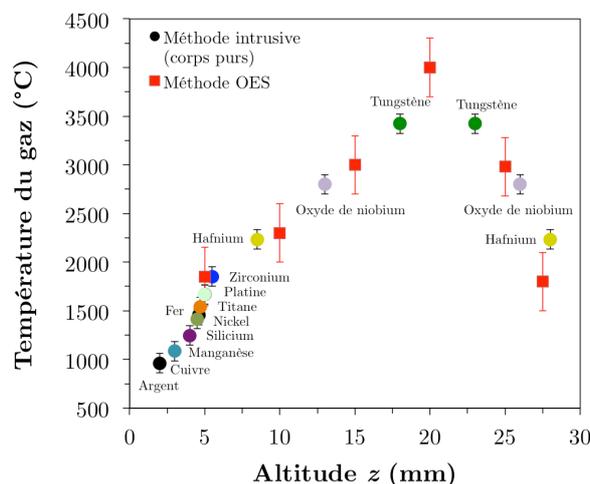


FIG. 4.18 – Mesure de températures de gaz à partir de la fusion de corps purs simples et composés : comparaison avec les résultats d'analyses OES (en rouge). Lorsque le matériau introduit dans le plasma est un métal, deux modifications de la couleur du plasma permettent de situer la température de fusion : un premier « flash » coloré correspond à la sublimation de l'oxyde présent à la surface du métal tandis qu'un second flash indique la sublimation du matériau proprement dit. Selon le métal considéré et la proportion d'oxyde à sa surface, l'erreur sur la mesure peut atteindre plusieurs centaines de degrés (cas du tungstène).

Ces premières observations sont en accord avec les résultats obtenus sur un jet plasma micro-onde pour une torche de type TIAGO [63]. En effet Liang et *al.* ont montré par simulation que la température du gaz augmente de  $\sim 1800$  °C à  $\sim 4800$  °C pour des distances comprises entre 5 et 10 mm de la buse, ceci pour un débit de gaz plasmagène de  $5 \text{ L/min}^{-1}$  et une puissance micro-onde de 3 kW. Il semble que, dans nos conditions expérimentales de dépôt, cette zone se décale vers des altitudes plus élevées ( $> 20$  mm) à cause du fort débit gazeux ( $16 \text{ L/min}^{-1}$ ). Ce résultat est corroboré à la fois par les travaux expérimentaux de Asad et *al.* [1] et par les résultats présentés en figure 4.18 : l'adéquation entre les méthodes de mesures chimiques (fusion) et optique (OES) est relativement bonne, notamment dans la première partie du plasma où les corps purs introduits comportent des points de fusions très proches les uns des autres. Vers 20 mm et au-delà, des corps purs supplémentaires seraient nécessaires afin de valider les températures OES les plus élevées. Par ailleurs, une mesure de la température à partir d'une autre espèce chimique que  $N_2^*$  (ou à l'aide d'une autre méthode) serait souhaitable pour valider complètement les résultats postulés car les températures sont très certainement surestimés dans le cas présent.

Parmi les perspectives les plus intéressantes de notre travail, figure également le développement d'un modèle de simulation du jet plasma. En effet, il n'existe pas à ce jour d'outil permettant de décrire et prédire les caractéristiques des torches à plasma micro-ondes (maintien du plasma, dimensions, composition, distribution des charges, thermiques, écoulement, transport d'espèces gazeuses ou solide, *etc.*). Les principales difficultés liées à la modélisation des torches tiennent au fait que ces plasmas ne comportent pas de frontières fermées et au fait qu'il s'agit d'un problème très multi-physiques. Pour modéliser ce plasma en question, le champ micro-onde doit être couplé au transport des particules neutres et chargées qui sont présentes dans le plasma et qui contrôlent entièrement ses propriétés physico-chimiques. Ce problème comporte donc un volet électromagnétique (pour la résolution des équations de Maxwell) mais aussi un volet purement plasma (pour la résolution des équations de dérives-diffusion des électrons et des ions), et enfin, un volet hydrodynamique (pour la résolution des équations de Navier-Stokes). Dans le cadre de ce travail, nous avons initié la modélisation de la partie hydrodynamique du jet plasma. Les premières étapes de développement de ce modèle sont rapportées en annexe G. Nos premiers résultats ont déjà permis de dégager des informations utiles quant au rôle de l'écoulement sur la formation de poudre en phase gaz. En effet, ces résultats montrent que des cellules de recirculation sont susceptibles de se développer en périphérie du plasma, sous la forme d'un tore à section quasi-circulaire favorisant la recombinaison des espèces radicalaires entre elles (figure 4.19, à gauche). Les lignes d'écoulement observées pourraient expliquer la distribution de la poudre sous forme de « choral » observée à la surface des dépôts réalisés aux plus hautes températures de substrat (figure 4.19, à droite). Cependant, une topographie de surface en forme de choral n'est jamais observée sur les dépôts compacts et non poudrés, comme cela peut être le cas pour des films élaborés avec des procédés voisins de la TIA [64]. Cela pourrait donc signifier que les radicaux en recirculation contribuent de manière mineure à la croissance des films et sont essentiellement convertis en poudre, mais cela reste très hypothétique dans l'état actuel d'avancement des travaux. Enfin, nos premiers résultats ont aussi montré qu'un point d'arrêt ou « volume d'arrêt » est susceptible de se développer dans la couche de transfert située dans l'axe du plasma, très exactement sous son panache (*cf.* annexe G). Cette zone hémisphérique est une zone où la vitesse de l'écoulement est quasi nulle et la pression élevée, et où les espèces chimiques peuvent interagir librement. Nous émettons l'hypothèse que le processus de nucléation homogène peut s'initier puis perdurer dans cette zone précise. Comme la quantité de poudre déposée sur le substrat est maximale sous cette zone (pour les températures de substrat inférieures à 120°C), nous pensons que son rôle est tout à fait considérable et devra être étudié davantage.

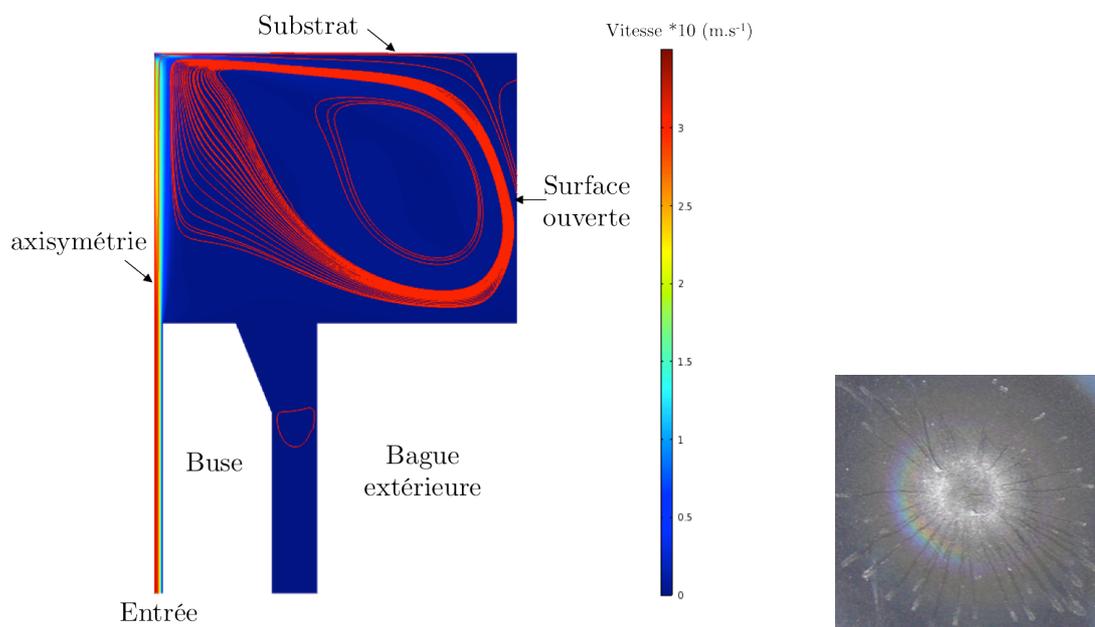


FIG. 4.19 – A gauche : vue 2D axisymétrique des lignes de courants obtenues pour un écoulement laminaire d'argon (débit d'entrée  $\sim 5$  L/min). A droite : vue de dessus d'un film de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  élaboré à une température de substrat de 160°C après 5 minutes de dépôt (toutes les autres conditions de dépôt sont identiques à celles des échantillons présentés auparavant). La répartition de la poudre à la surface suit la forme d'un choral : le centre du dépôt est moins poudré que sa périphérie et son altitude est donc moins élevée. Les « rayons » observés autour du choral sont la signature des lignes d'écoulement autour du panache du plasma.

- 
- [1] S.S. ASAD, *PhD Thesis* (2009), Université de Limoges
- [2] S.S. ASAD, J.P. LAVOUTE, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOU, C. CHAZELAS, P. TRISTANT, C.
- [2] S.S. ASAD, J.P. LAVOUTE, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOU, C. CHAZELAS, P. TRISTANT, C. BOISSE-LAPORTE, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009), pp. S508
- [3] M. MEIR, A. VON KEUDELL, W. JACOB, *Nucl. Fusion* **43** (2003), pp. 259
- [4] M. MEIR, A. VON KEUDELL, *J. Chem Phys.* **116** (2002), pp. 5125516
- [5] S. YAMAKASI, U.K. DAS, T.UMEDA, J. ISOYA, K.TANAKA, *J. Non-Cryst. Sol.* **529** (2000), pp. 266
- [6] J.K. PLATTEN, *J. Appl. Mecha.* **73** (2006), pp. 5
- [7] R.J. MUNZ, W.H. GAUVIN, *AIChE J.* **21** (1975), pp. 1132
- [8] P. RAYNAUD, B. DESPAX, Y. SEGUI, H. CAQUINEAU, *Plasma Process. Polym.* **2** (2005), pp. 45
- [9] F. FANELLI, S. LOVASCIO, R. D'AGOSTINO, F. AREFI-KHONSARI, F. FRACASSI, *Plasma Process. Polym.* **7** (2010), pp. 535
- [10] I. VINOGRADOV, D. ZIMMER, A. LUNK, *Plasma Processes Polym.* **4** (2007), pp. S435
- [11] I. VINOGRADOV, A. LUNK, *Plasma Process. Polym.* **6** (2009), pp. S514
- [12] P. KURUNCZI, A. KOHARIAN, K. BECKER, K. MARTUS, *Contrib. Plasma Phys.* **36** (1996), pp. 723
- [13] D. THEIRICH, C. SOLL, F. LEU, J. ENGEMANN, *Vacuum* **71** (2003), pp. 349
- [14] Z.Y. ZHANG, M. LAGALLY, *Science* **276** (1997), pp. 377
- [15] M. HOHAGE, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), pp. 2366
- [16] M.K. GUNDE, *Physica B* **292** (2000), pp. 286
- [17] G. LUCOVSKY, S.Y. LIN, P.D. RICHARD, S.S. CHAO, Y. TAKAGI, P. PAI, J.E. KEEM, J.E.TYLER, *J. Non-Crystal. Sol.* **75** (1985), pp. 429
- [18] I.P. LISOVSKII, V.G. LITOVCHENKO, V.G. LOZINSKII, G.I. STEBLOVSKII, *Thin Sol. Films* **213** (1992), pp. 164
- [19] F.L. GALEENER, *Solid St. Commun* **44** (1982) pp. 1040
- [20] P.G. PAI, S.S. CHAO, Y. TAKAGI, G. LUCOVSKY, *J. Vac. Sci. Technol.* **4** (1986), pp. 690
- [21] A. LEHMANN, L. SCHUMANN, K. HÜBNER, *Phys. Stat. Sol. B* **121** (1984), pp. 505
- [22] J. SCHÄFER, S. HORN, R. FOEST, R. BRANDENBURG, P. VASINA, K. DIETER-WELTMANN, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. S392
- [23] V. P. TOLSTOY, I. V. CHERNYSHOVA, V. A. SHRYSHVESKY, *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, Wiley (2003)
- [24] A. LEHMANN, L. SCHUMANN, K.HÜBNER, *Phys. St. Sol. B* **117** (1983), pp. 689
- [25] M. BORELLA, *PhD Thesis*, Université de Nancy-INPL (2006), pp. 122
- [26] D.W. BERREMAN, *Phys. Rev.* **130** (6) (1963), pp. 2194
- [27] J. CHOU, S. LEE, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), pp. 1805
- [28] Y. BABUKUTTY, R. PRAT, K. ENDO, M. KOGOMA, S. OKAZAKI, M. KODAMA, *Langmuir* **15** (1999), pp. 7055
- [29] B. LANFANT, *Rapport de MASTER II*, Université de Limoges (2011)
- [30] X.S. ZHAO, G.Q. LU, A.K. WHITTAKER, G.J. MILLAR, H.Y. ZHU, *J. Phys. Che. B* **101** (1997), pp. 6525
- [31] P.J. LARKIN, *IR and Raman Spectroscopy – Principles and spectral interpretation*, ISBN 978-0-12-386984-5, Elsevier Ed. (2011)
- [32] A.M. EFIMOV, V.G. POGAREVA, *Chem. Geol.* **229** (2006), p. 198
- [33] A. BRUNET-BRUNEAU, J. RIVORY, B. RAFIN, J.Y. ROBIC, P. CHATON, *J. Appl. Phys.* **82** (1997), pp. 1330
- [34] S. SASIC, Y. OZAKI, *Raman, infrared, and near-infrared chemical imaging*, ISBN 978-0-470-38204-2, Wiley & Sons Ed. (2011)

- 
- [35] J. SCHÄFER, S. HORN, R. FOEST, R. BRANDENBURG, P. VASINA, K. DIETER-WELTMANN, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011), pp. S392
- [36] M. MAYER, SIMNRA, *Proceeding, Amer. Inst. Phys. Conf. Proceed.* **475** (1999), pp. 541
- [37] W. ECKSTEIN, M. MAYER, *Nucl. Instr. Meth.* **B153** (1999), pp. 337
- [38] J. SCHÄFER, R. FOEST, A. QUADE, A. OHL, K. DIETER-WELTMANN, *Plasma Process. Polym.* **6**, S519 (2009)
- [39] R. HOFMAN, J.G.F. WESTHEIM, I. POWEL, T. FRANSEN, P.J. GELLINGS, *Surf. Interf. Analys.* **24** (1996), pp. 1
- [40] D. MAGNI, C. DESCHENAUX, C. COURTEILLE, C. HOLLENSTEIN, P.FAYET, *Complementarity of in-situ IR absorption spectroscopy and mass spectrometry for diagnostics in organosilicon plasmas*, Proceeding, (2000)
- [41] R. HOFMAN, J.G.F. WESTHEIM, V.A.C. HAANAPPEL, T. FRANSEN, P.J. GELLINGS, *Thermochim. Acta* **215** (1993), pp. 329
- [42] J. SCHWARTZ, M. SCHMIDT, A. OHL, *Surf. Coat. Tech.* **98** (1998), pp. 859
- [43] R. F. XIAO, N. B. MING, *Phys. Rev. E* **49**, 4720 (1994)
- [44] R. F. XIAO, J. I. D. ALEXANDER, F. ROSENBERGER, *Phys. Rev. A* **43** (1991), pp. 2977
- [45] M. VOLMER, A. WEBER, *Z. Phys. Chem.* **119** (1926), pp. 277
- [46] S. MAHIEU, P. GHEKIERE, D. DEPLA, R. DE GRyse, *Thin Sol. Films* **515** (2006), pp. 1229
- [47] R. PHILLIPS, D.C. CHRZAN, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), pp. 220
- [48] I.K. MARMORKOS, S. DAS SARMAS, *Surf. Sci.* **237** (1990), pp. L411
- [49] L.H. TANG, T. NATTERMANN, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), pp. 2899
- [50] F.C. FRANK, J. H. VAN DER MERWE, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **198** (1949), pp. 205
- [51] J.N. STRANSKI, L. KRASTANOV, *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146** (1938), pp. 797
- [52] B. CUNNINGHAM, J.O. CHU, S. AKBAR, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991), pp. 3574
- [53] T.I. KAMINS, E.C. CARRS, R.S. WILLIAMS, J.S. ROSNY, *J. Appl. Phys.* **81** (1997), pp. 211
- [54] R.A.B. DEVINE, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996), pp. 3108
- [55] J. P. HOLGADO, A. BARRANCO, F. YUBERO, J. P. ESPINOS, A.R. GONZALEZ-ELIPE, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **187** (4) (2002), pp. 465
- [56] A. GHORBAL, F. GRISOTTO, M. LAUDE, J. CHARLIER, S. PALACIN, *J. Coll. Interf. Sci.* **328** (2) (2008), pp. 308
- [57] S.S. KILCHITSKAYA, S.V. LITVINENKO, V.A. SKRYSHEVSKY, V.I. STRIKHA, V.P. TOLSTOY, *Poverhnost (Surface)* **4** (1987), pp. 99
- [58] V.V. TARASOV, *Problems of Glass Physics*, Stroiizdat, Moscow (1979)
- [59] V.A. SKRYSHEVSKY, V. P. TOLSTOY, *Infrared Spectroscopy of Semiconductor Structures*, Lybid, Kiev (1991)
- [60] A. SLAOU, J. P. PONPON, P. SIFFERT, *Appl. Phys.* **43** (1987), pp. 301
- [61] E. M. ALLEGRETTO, J. A. BARDWELL, *J. Vac. Sci. Technol.* **14** (1996), pp. 2437
- [62] F. BALBAUD, C. DESGRANGES, C. DUHAMEL, L. MARCHETTI, L. MARTINELLI, R. MOLINS, S. PERRIN, F. ROUILLARD, *Corrosion Et Protection Des Matériaux À Haute Température* (2011), pp. 193
- [63] F. LIANG, D. ZHANG, Y. LEI, H. ZHANG, Q. JIN, *Microchem. J.* **52** (1995), pp. 187
- [64] J. SCHÄFER, R. FOEST, A. QUADE, A. OHL, K.D. WELTMANN, *J. Phys. D* **41** (2008), pp. 194010



## Chapitre 5

# Croissance de nano-îlots de silice 2D auto-organisés sur des substrats de silicium, de platine et d'or : vers des applications lab-on-chip

### 5.1 Introduction

Suite aux résultats de l'étude des dépôts d'épaisseurs nanométriques présentés au chapitre précédent, nous avons décidé de nous consacrer à l'étude de la croissance et des mécanismes d'auto-organisation d'édifices nanométriques de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés sur des substrats nanopatternés de silicium, de platine et d'or. En vertu des besoins actuels très importants dans le domaine de la biodétection dite à *haut-débit*, nous avons choisi d'apporter notre contribution en initiant la construction d'un nanocapteur à lecture en fluorescence à partir de nanostructures siliciées auto-organisées sur des substrats de Si(100) et Si(100)/Pt patternés par nanoindentation. Les avantages offerts dans ce domaine par les procédés AP-PECVD en général, et par la TIA en particulier, en font un candidat de premier choix pour suppléer, à court ou moyen terme, aux procédés micro et nanolithographiques possédant actuellement le monopole sur le marché des nano *lab-on-chip*. Dans un premier temps, nous rappellerons brièvement le fonctionnement des microcapteurs actuellement commercialisés, avant de présenter les intérêts et méthodes de fabrication possibles d'un biocapteur à l'échelle nanométrique. Nous montrerons comment les procédés plasmas, et notamment les torches plasma comme la TIA, peuvent se révéler compétitifs par rapport aux technologies nanolithographiques concurrentes. Enfin, nous présenterons les premières étapes de construction de notre dispositif. Ces étapes comprennent une réflexion autour des mécanismes d'auto-organisation associés à la croissance des nanoplots de silice, le choix du substrat de dépôt au travers d'essais de nanoindentation, l'analyse de l'effet des paramètres du patterning sur la croissance des îlots ; enfin s'ensuivent les étapes de fonctionnalisation de la surface des plots de silice par une approche originale : la chimie click.

### 5.2 Contexte, intérêts et objectifs : les besoins de la biodétection à haut-débit

De nos jours, de nombreux tests permettent de repérer les signaux précurseurs ou les prédispositions génétiques de nombreuses pathologies. Néanmoins ces tests sont compliqués et ne peuvent être effectués qu'au sein de grands laboratoires centralisés. L'idée des laboratoires sur puce, appelés encore « labopuces » ou « lab-on-chip » consiste à intégrer, sur une surface de l'ordre du centimètre carré (figure 5.1, à gauche), l'ensemble des volumineux appareils d'analyse biologique – depuis la préparation des échantillons (séparation cellulaire, extraction de l'ADN, marquage, *etc.*) jusqu'aux résultats – qui occupaient chacun une paillasse de

laboratoire. A terme, ce dispositif permettra de détecter, en quelques minutes, les agents infectieux présents dans un échantillon de sang ou de salive prélevé chez un malade, ceci avec une spécificité et une sensibilité pratiquement infaillibles. Pour réaliser ces dispositifs, l'une des première étape consiste à créer un arrangement rigoureusement organisé de structures intégrant des molécules sondes biologiques : il s'agit des *microarrays* (figure 5.1, à droite). Les microarrays actuellement développés sont constitués de milliers ou de dizaines de milliers de plots de silice de dimensions micrométriques et ordonnés en matrice sur un wafer de silicium ou une lame de verre dans un ordre bien défini [1], ceci afin de permettre l'adressage et le « scanning » de la réponse du capteur par analyse d'un signal en fluorescence. D'un point de vue dimensionnel, les plots (ou îlots) en question sont larges d'environ 100  $\mu\text{m}$  et espacés d'environ 300  $\mu\text{m}$ . L'analyse des résultats des biopuces doit donc être effectuée de manière automatisée : un équipement robotique permettant de repérer puis de balayer les différentes rangées de plots est nécessaire afin de collecter puis d'analyser le signal de réponse en fluorescence émis. Cet équipement encombrant et onéreux est le plus souvent couplé à un dispositif de microscopie optique permettant d'amplifier le signal en fluorescence. *In fine*, la nécessité de disposer d'un tel équipement pour l'analyse des résultats rend la puce intransportable, ceci malgré les dimensions millimétriques de la lame de microscope ou du wafer sur lequel le microarray est imprimé [2]. Cet inconvénient a pour conséquence de circonscrire l'accès à cette technologie aux seules grandes entreprises, grands laboratoires et hôpitaux de pointe capables de la financer. La réduction dimensionnelle micro  $\rightarrow$  nano présente l'avantage de rendre portables ces dispositifs et d'étendre la possibilité d'utilisation à l'ensemble de la société. Cette caractéristique est notamment intéressante, que ce soit pour le diagnostic à domicile ou les urgences sanitaires à grande échelle, en particulier dans les zones comportant peu d'infrastructures médicales et nécessitant des diagnostics très rapides voire précoces [3].

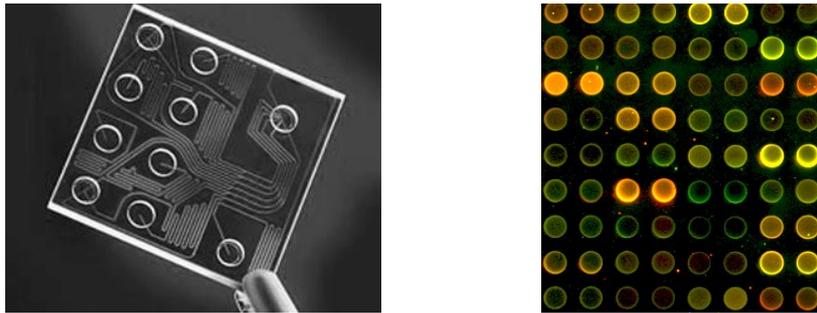


FIG. 5.1 – Exemple de laboratoire sur puce d'échelle micrométrique (à gauche). Lecture en fluorescence de plots de silice d'un microarray (à droite). Plus la zone est brillante, plus le nombre de biomarqueurs repérés est important et plus la maladie détectée est à un stade avancé.

A notre connaissance, aucun lab-on-chip de dimension nanométrique fabriqué par PECVD (et AP-PECVD de surcroît) n'a été rapporté dans la littérature. Les avantages présentés par les technologies de dépôts plasma à la pression atmosphérique sont pourtant de tout premier plan. En effet, en comparaison des systèmes nanolithographiques actuellement développés (nanopipette [4], nanogreffeur [5], dip-pen [6], nano-photolithographeur [7], *etc.*), l'AP-PECVD permettrait de fabriquer très rapidement (*cad.* en quelques secondes contre quelques heures) et surtout simultanément l'ensemble des nanoplots constituant le microarray. Contrairement aux systèmes de dépôt ponctuels (*i.e.* plot par plot), cette simultanéité de fabrication des plots pourrait garantir une reproductibilité structurale et chimique entre les plots. Ainsi, la réactivité serait identique en tout point du microarray, ceci constituant un avantage majeur pour les étapes de fonctionnalisation consécutives. Notons qu'un obstacle doit tout de même être surmonté : le dépôt doit prendre la forme d'îlots, qui doivent eux-mêmes être rigoureusement organisés en matrices 2D. Pour cela deux approches essentielles peuvent être employées : la première est basée sur l'auto-organisation de la matière à la surface du substrat, sous l'effet de contraintes d'interfaces ou bien par patterning (*cf.* section 1.4.4.3), la seconde méthode, plus novatrice mais aussi plus délicate à mettre en œuvre, consiste à auto-organiser le plasma afin de localiser les dépôts à plusieurs endroits du substrat simultanément. Un exemple de la première approche est présenté à la figure 5.2 : il s'agit d'une stratégie de patterning mise en œuvre par nanoindentation et réalisée par Taylor et *al.* [8] afin d'auto-organiser des nano-îlots de InAs sur des substrats de GaAs(001), ceci pour des applications comme boîtes quantiques. Ce travail a été reproduit avec succès par l'équipe de Persichetti et *al.* en 2011 sur des substrats de Si(001) [9] (figure 5.2, à droite). Enfin, un exemple de la seconde approche est présenté en figure 5.2, en bas.

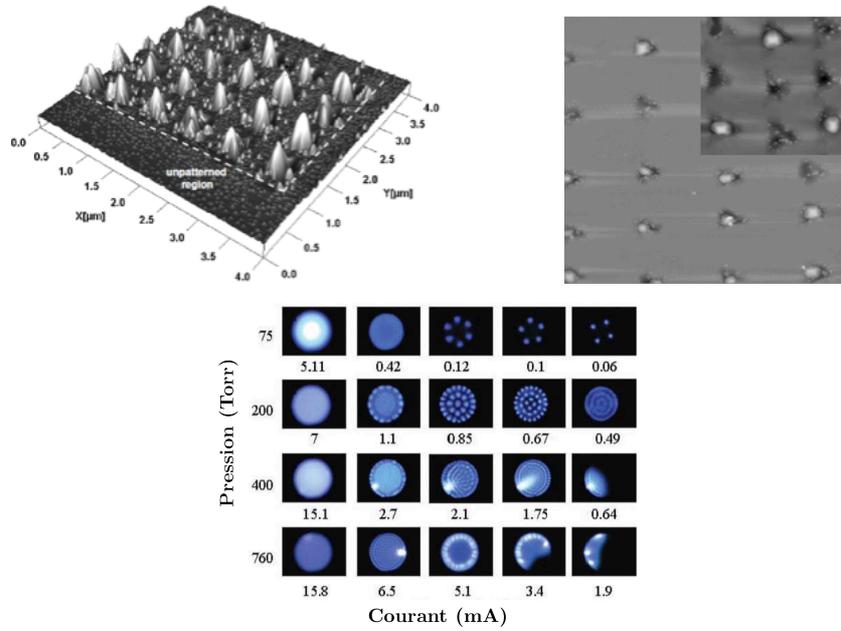


FIG. 5.2 – Exemples d’auto-organisation d’îlots de InAs sur un substrat de GaAs (001) patterné par nano-indentation [8] (en haut, à gauche) et d’îlots de Ge sur substrat de Si(100) patterné par la même technique [9] (en haut, à droite). Auto-organisation de plasma localisé à l’anode d’une micro-DBD en fonction de la pression et du courant appliqué (en bas). La résolution atteinte est de l’ordre de la centaine de nanomètres. Une des applications de ce type de plasma est la fabrication de nanostructures auto-organisées à la surface d’un substrat.

### 5.3 Croissance de plots de $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ sur substrats gabarités

Dans ce troisième volet, nous nous intéressons à la croissance d’îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sur des substrats de différentes compositions chimiques (silicium, or, platine ou mixtes) préalablement patternés par nanoindentation, ceci dans le but de créer des sites de croissance préférentiels et de mener à une AOP (*i.e.* Auto-Organisation par Patterning, *cf.* section 1.4.4.2). Dans un premier temps, nous montrerons comment la croissance d’îlots à l’intérieur des indents peut être considéré comme un cas particulier de la croissance sur marches cristallines telle qu’elle a été théorisée par Kossel et *al.* [10] puis Lewis et *al.* [11] dans les années 80. Cette théorie décrit l’effet des différents défauts de surface sur l’adsorption d’atomes et molécules issus de la phase gazeuse ; ses grandes lignes seront présentées au paragraphe 5.3.1. Par la suite, nous dresserons un comparatif des différents substrats potentiellement compatibles avec une AOP. Enfin, la section 5.4 présentera les résultats obtenus avec les substrats retenus.

#### 5.3.1 Théorie de la croissance d’îlots sur les marches cristallines

Parmi les défauts de surface les plus couramment observés, figurent la lacune, la marche atomique, l’ad-atome de surface (équivalent à un atome interstitiel), l’atome adsorbé dans une marche (dit proéminent), le « kink » (*Litt.* le cran), le double kink (le double cran) ou encore les dislocations vis et coin émergents à la surface. Chacun de ces défauts est illustré à la figure 5.3. ci-dessous.

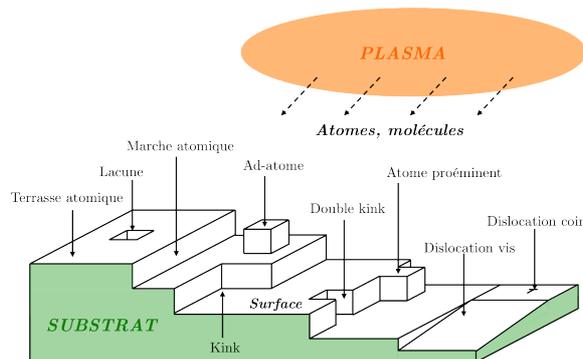


FIG. 5.3 – Sites d’adsorption possibles sur la surface d’un cristal (*i.e.* surface type, imparfaite et non patternée) [10, 11].

Chacun des sites de croissance représentés ci-dessus peut être classé énergétiquement par rapport aux autres. En effet, pour chaque site d'adsorption, le nombre de plus proches voisins sera différent et l'énergie d'adsorption associée sera donc différente également. Dans le cas d'une adsorption sur surface idéalement plane (dite « terrasse atomique »), le nombre de coordination est minimal – il vaut typiquement 1 (éventuellement 2) – en conséquence l'énergie d'adsorption d'un ad-atome sur un défaut de surface sera systématiquement supérieure à celle sur une surface plane. En notant  $E_{AB}$  l'énergie d'interaction entre un atome adsorbé (A) et un atome de surface (B), l'énergie d'adsorption vaudra approximativement pour chacun des défauts :  $E_a(\text{kink}) \sim 3E_{AB}$ ,  $E_a(\text{marche}) \sim 2E_{AB}$  et  $E_a(\text{terrasse}) \sim E_{AB}$ . Les énergies associées à la lacune, au double kink et à l'atome proéminent vaudront quant à elles  $\sim 3E_{AB}$  tandis que celle associée à la dislocation vis sera de l'ordre de  $2,5E_{AB}$ . Enfin l'énergie d'adsorption associée à la dislocation coin émergente sera comprise entre  $E_{AB}$  et  $2E_{AB}$ . En résumé, il est bien clair que les défauts génèrent des sites d'adsorption préférentiels.

### 5.3.2 Croissance sur surfaces nanoindentées

Par analogie avec la croissance sur les surfaces décrites par Kossel [10], la croissance sur des surfaces patternées par nanoindentation peut être favorisée à certains endroits du substrat indenté. Dans le cas d'un « pattern » ayant pour motif élémentaire des nanoindents en forme de pyramide inversée à 3 ou 4 faces<sup>1</sup> (figure 5.4 ci-dessous), les sites préférentiels de croissance sont localisés au niveau des arêtes joignant les faces, au fond de l'indent lui-même, ou encore dans les coins joignant les petites terrasses situées à fleur de surface. Par comparaison avec une terrasse atomique, ces sites concaves permettent d'augmenter le nombre de coordination des atomes qui s'y adsorbent. Énergétiquement, le fond de l'indent représente le site d'adsorption le plus favorable avec un nombre de coordination au moins égal à 3. Ce site peut donc être assimilé à une lacune ou à un double kink. En deuxième position vient le site situé à la jointure des terrasses affleurant la surface, où le nombre de coordination est au moins égal à 2 (voire 3 au point de rencontre de toutes les arêtes) ; ce site peut donc être considéré comme un kink. Enfin, les arêtes situées à la jointure des faces et dans des parties concaves (nommées marches 3 et 4 sur la figure 5.4) se classent dernières d'un point de vue énergétique ; celles-ci fournissent un nombre de coordination égal à 2 pour un atome qui s'y adsorberait.

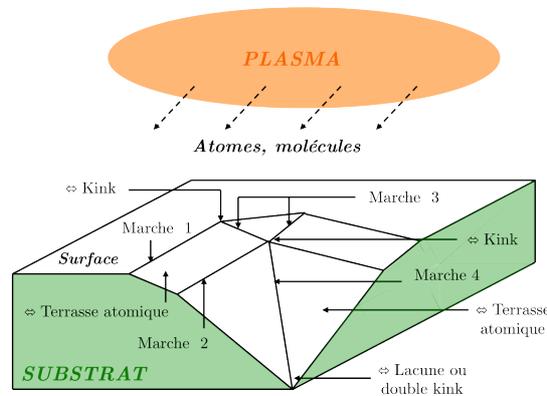


FIG. 5.4 – Sites d'adsorption potentiels sur un substrat nanoindenté par une pointe de type Berkovich (pyramide inversée à 3 faces) : analogie avec le cristal imparfait décrit par Kossel [10, 11].

A la section présentant les résultats de dépôts (5.4), nous verrons que les arêtes convexes bordant les indents (appelées « marches 1 et 2 » sur le schéma ci-dessus) peuvent également constituer des sites d'adsorption privilégiés, tout du moins d'un certain point de vue. En effet, lorsqu'un ad-atome diffuse à la surface du substrat en direction d'un indent, le franchissement des arêtes convexes périphériques peut s'avérer énergétiquement désavantageux car l'ad-atome concerné doit réduire son nombre de coordination sur ce segment là. Lorsque son énergie de diffusion n'est pas suffisante, cet ad-atome se stoppe au niveau de l'arête et initie la croissance d'un îlot. Lorsque le temps de dépôt ou le débit de précurseur augmente, cela conduit à une accumulation de petits îlots en périphérie de l'indent, agissant à la manière d'un barrage pour les autres ad-atomes en train de diffuser.

<sup>1</sup> Ces indents peuvent être réalisés à l'aide d'une pointe de type Knoop, Berkovich, Vickers ou coin-cube (cf. section 2.3.1.3.). Dans le cadre de notre travail, une pointe Berkovich (à 3 faces) sera utilisée.

### 5.3.3 Choix des substrats

Plusieurs substrats de différentes compositions ont été soumis à des essais de nano-indentation afin de déterminer lequel serait le plus propice à une AOP. Dans un premier temps des substrats de même nature que ceux utilisés aux chapitres III et IV (wafer de silicium) ont été examinés. Dans un second temps, des couches métalliques d'or pur, d'or-platine et enfin de platine pur ont été déposées à la surface de ces wafers.

#### 5.3.3.1 Substrat Si(100)

Ce premier substrat de test est celui utilisé dans les chapitres précédents : il s'agit d'un wafer de silicium monocristallin (système cubique à face centré) dopé  $p$ , orienté (100) et fourni par la société Neyco<sup>2</sup>. Une couche native de  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  épaisse de quelques angströms est présente à sa surface. Sa dureté élevée (environ 11 GPa) et sa faible ductilité permettent, lors des essais de nanoindentation, de créer des empreintes bien symétriques et reproductibles en termes de dimension et profondeur (figure 5.5), ceci en évitant le déversement de matière à l'extérieur des indents. Pour ce substrat, comme pour tous les suivants, plusieurs profondeurs d'indentation ont été testées : les plus importantes valent 500 nm (400 nm après retour élastique) (figures 5.5 a et c), et engendrent des indents dont l'envergure approche les 2  $\mu\text{m}$ . D'autres indents, moins profonds (200 nm) atteignent une envergure de l'ordre du micromètre (figures 5.5 b et d).

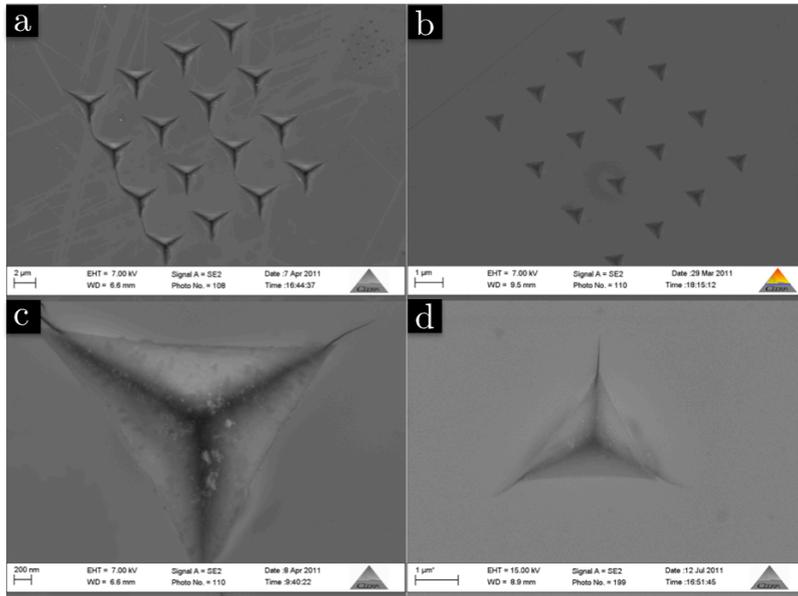


FIG. 5.5 – Images MEB-FEG en vue de dessus des indents réalisés sur wafer de silicium (100). Les images a. et b. présentent des matrices 4×4 d'indents de profondeur 400 nm et 200 nm respectivement. Des agrandissements de chaque type d'indents sont illustrés sous les images correspondantes (c. et d.)

Nous pouvons remarquer l'apparition de fissures radiales au niveau des coins des indents. Ces fissures s'étendent sous forme de demi-disques dans les deux plans perpendiculaires à la surface passant par les diagonales de l'empreinte. Avec les fissures dites « latérales<sup>3</sup> », les fissures radiales font partie des modes de fissuration les plus classiques dans le cas d'un indenteur de type Berkovich [12]. Notons enfin que deux pentes sont discernables sur chaque face d'indent : la première, très faible, débute en périphérie de l'indent et s'étend sur quelques nanomètres seulement ; la seconde, plus importante, épouse la géométrie de l'indenteur utilisé et reste constante jusqu'au fond de l'indent. L'angle de cette pente par rapport à la verticale vaut environ 65° (l'angle de la pointe de l'indenteur Berkovich valant précisément 65,3°).

#### 5.3.3.2 Substrat Si(100)/Au

Le second type de substrat ayant fait l'objet de tests d'indentation est un substrat de silicium (identique au précédent) recouvert d'une mince couche d'or (20 nm) cristalline déposée par pulvérisation cathodique (métalliseur Elexience Q150) avant les essais d'indentation. L'ajout de cette couche de métal noble a pour objectif de minimiser les interactions chimiques

<sup>2</sup> Cf. section 2.2.2.1 pour davantage de détails sur les propriétés des substrats de silicium.

<sup>3</sup> Ces fissures s'étendent parallèlement à la surface observée, sous forme d'arc de cercles et provoquent un décollement de la couche pouvant conduire à la formation d'écaillés.

entre la surface et les espèces déposées à partir de la phase gaz, ceci afin de maximiser la longueur totale de diffusion des ad-atomes à la surface et de conduire à un remplissage optimal des indents après dépôt. Les résultats des essais d'indentation sont présentés à la figure 5.6. Ceux-ci montrent une matrice  $3 \times 3$  d'indents de profondeur 200 nm (figure 5.6 a) et 400 nm (figure 5.6 b). Les agrandissements des indents correspondants sont illustrés respectivement en figures 5.6 c et d. Ces clichés montrent une déformation importante de la couche d'or suite aux cycles de charge-décharge de l'indenteur et qui se traduit par un déversement de matière à l'intérieur ou en périphérie des empreintes. La ductilité de l'or, c'est-à-dire sa capacité à se déformer plastiquement sans se rompre, explique les résultats observés. Cette déformation plastique est liée au glissement de plans cristallographiques denses selon des directions denses. Comme l'or cristallise dans une symétrie cubique à face centrée, le nombre de systèmes de glissement possibles est particulièrement élevé par rapport à d'autres symétries cristallines et cela justifie cette ductilité très importante.

Par ailleurs, le déversement de matière et les inhomogénéités d'épaisseur de la couche d'or rendent ces substrats patternés inexploitable pour des applications d'AOC et *a fortiori* pour la conception de nanocapteurs. Nous ne les retiendrons donc pas pour la suite de notre travail.

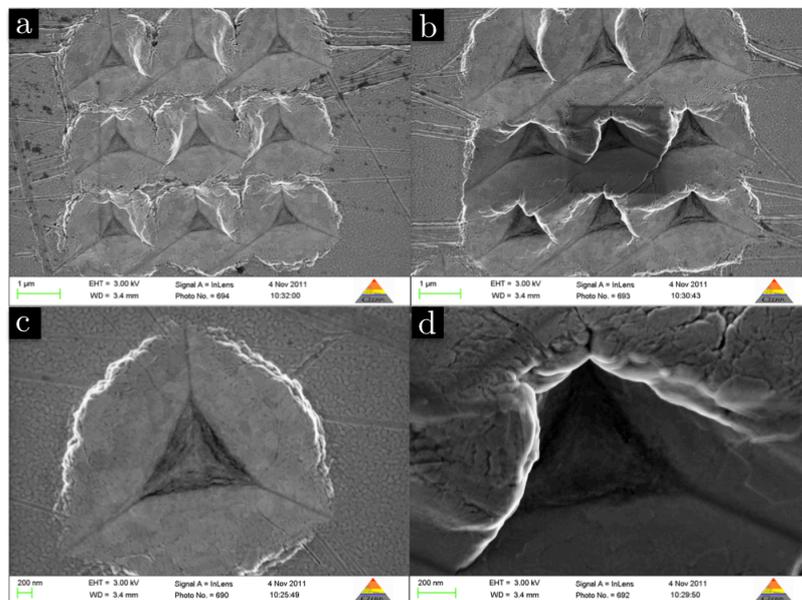


FIG. 5.6 – Images MEB-FEG en vue de dessus des indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche d'or de 20 nm d'épaisseur. Les images a. et b. présentent des matrices  $3 \times 3$  d'indents de profondeur 200 nm et 400 nm respectivement. Des agrandissements de chaque type d'indents sont illustrés sous les images correspondantes (c. et d.). La partie la plus sombre des images correspond au substrat de silicium qui a été mis à nu.

### 5.3.3.3 Substrat Si(100)/Au-Pt

Un troisième type de substrat a été testé : il s'agit d'un wafer Si(100) recouvert d'une couche d'or-platine (50%-50%) épaisse de 10 nm. Par rapport au substrat précédent, l'ajout du platine comme second métal noble permet de diminuer la ductilité de la couche et d'éviter les phénomènes de déversement de matière à l'extérieur ou sur les flans d'indents. Sur la figure 5.7 ci-dessous, nous pouvons observer la formation de fissures dites « latérales » après indentation : celles-ci s'étendent parallèlement à la surface observée et sont responsables du phénomène d'écaillage, c'est-à-dire de décollement de la couche Au-Pt. Cet écaillage correspond au second mode d'endommagement de la surface (après la fissuration) et est causé par le fait que les fissures s'incurvent pour se rejoindre au niveau de l'interface [12]. Elles se propagent latéralement mais peuvent également continuer à se propager en surface et en profondeur jusqu'à former un contour de disque complet. Au vu de la figure 5.7 c, nous pouvons constater que ce stade n'est pas tout-à-fait atteint dans le cas présent.

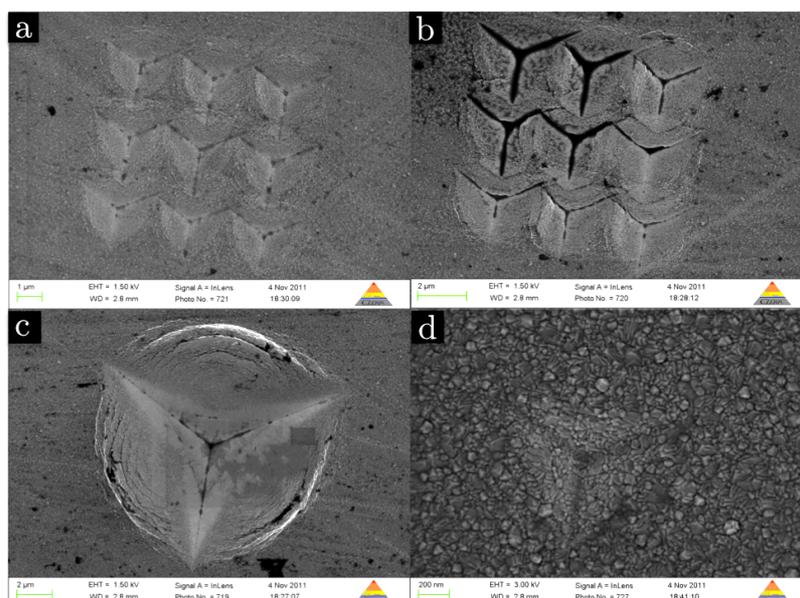


FIG. 5.7 – Images MEB-FEG en vue de dessus d'indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche d'or-platine épaisse de 20 nm. Les images a. et b. présentent des matrices 3×3 d'indents de profondeur 200 nm et 400 nm respectivement. Des agrandissements de chaque type d'indent sont illustrés sous les images correspondantes (c. et d.). Sur l'image b, la partie la plus sombre des images correspond au substrat de silicium qui a été mis à nu.

#### 5.3.3.4 Substrat Si(100)/Pt

Le dernier type de substrat testé par nanoindentation est un wafer de silicium orienté (100) et recouvert d'une couche de platine pur de seulement 2 nm d'épaisseur. D'après la figure 5.8, la couche de platine présente de très bonnes propriétés d'adhérence avec son substrat (celle-ci n'est jamais délamainée) et permet de former des empreintes résiduelles très reproductibles d'un point de vue géométrique (profondeur, envergure).

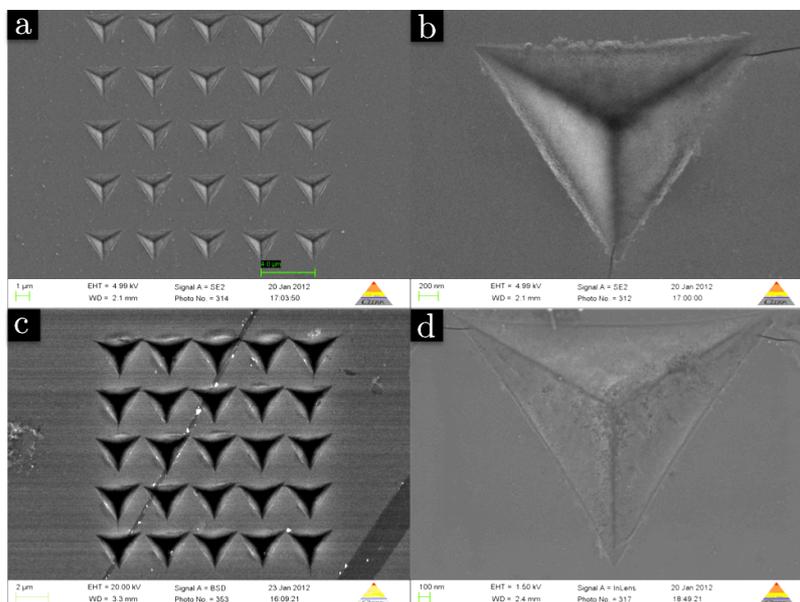


FIG. 5.8 – Images MEB-FEG en vue de dessus d'indents réalisés sur wafer de silicium (100) recouvert d'une couche de platine pure épaisse de 2 nm (images a, b et d). L'image c. montre une matrice 5×5 d'indents de profondeur 300 nm observée à partir des électrons rétrodiffusés où le contraste chimique est visible par nuances de gris. Les zones les plus sombres montrent les endroits où la couche de platine a été transpercée et où le wafer de silicium qui lui sert de substrat est découvert.

Pour chacune des images (a, b, c et d) de la figure 5.8, la profondeur résiduelle des indents vaut 300 nm, ce qui correspond à une envergure de 1700 nm environ. La matrice 5×5 observée à la figure 5.8 c à partir des électrons rétrodiffusés, permet de distinguer les variations de composition du substrat par nuances de gris. Ainsi, les zones les plus sombres, situées à

l'intérieur des indents, correspondent au substrat de silicium recouvert d'une couche native de  $\text{SiO}_x\text{H}_y$  qui a été mis à nu après le cycle de charge-décharge. En revanche, les zones les plus claires correspondent à la couche de platine. Enfin, une troisième zone, plus nuancée, est observable en bordure d'indents : cette zone correspond à la couche de platine étirée vers le centre de l'indent pendant la charge puis transpercée à partir d'une certaine profondeur d'indentation. Son épaisseur est inférieure au nanomètre.

En complément des résultats obtenus avec le substrat de silicium pur, les résultats observés avec le substrat Si/Pt sont les plus probants et nous encouragent à retenir ces deux types de substrats pour les étapes suivantes de fabrication du nano *lab-on-chip*. L'étape immédiatement consécutive concerne l'optimisation du remplissage des îlots par la stratégie AOP ; cette étude fait l'objet de la section 5.4 ci-dessous.

## 5.4 Etude paramétrique de l'auto-organisation des îlots

Suite à la sélection de deux types de substrats (Si(100) et Si(100)/Pt) patternés par nano-indentation, des dépôts de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  ont été effectués sur ces substrats avec l'objectif de réaliser des matrices bien ordonnées de nano-îlots, ceci par croissance préférentielle au centre de chacun des indents. Outre la composition de la surface, la qualité de l'agencement des îlots dépend de plusieurs facteurs relatifs à la croissance (température du substrat, la durée de dépôt, le débit de précurseur) ou relatif au motif du pattern (profondeur des indents, distance inter-indents). Une étude paramétrique de l'effet de quelques-uns de ces paramètres est à présent proposée.

### 5.4.1 Influence de la température de surface

Comme la distribution des îlots à la surface des substrats est contrôlée par la diffusion de surface, le remplissage des indents est optimal lorsque le pas du pattern (c'est-à-dire la distance moyenne entre les centres d'indents voisins) est comparable à la longueur de diffusion des ad-atomes à la surface de ces substrats. La température de surface est l'un des paramètres clés permettant de jouer sur cette longueur de diffusion. D'après les résultats d'analyse AFM rapportés au chapitre IV (*cf.* section 4.4.1), la longueur de diffusion, mesurée approximativement à partir de la moitié de la distance entre deux sommets d'îlots voisins, est maximale dans l'intervalle de température [20°C ; 40°C]. A 20°C et 40°C exactement, ces longueurs de diffusion sont respectivement de l'ordre de 0,25  $\mu\text{m}$  et 0,5  $\mu\text{m}$ , ceci pour un débit d'argon égal à 16  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , un débit de précurseur égal à 33  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , une puissance micro-onde égale à 500 W, une distance torche-substrat valant 30 mm, une durée de dépôt de 5 secondes et dans le cas d'un substrat de silicium orienté (100). A 30°C, la surface observée par AFM était continue et la longueur de diffusion correspondante n'a donc pu être mesurée ; nous pouvons cependant penser que celle-ci est supérieure à celle estimée à 40°C, elle pourrait être de l'ordre du micromètre. Dans la suite de cette étude, nous avons donc décidé de travailler avec cette température de substrat de 30°C.

### 5.4.2 Effet de la distance inter indents

Après avoir fixé la température de dépôt, nous avons entrepris de caractériser l'effet de la distance inter-indents sur le remplissage des indents. Trois distances inter-indents ont été testées (1, 2 et 3  $\mu\text{m}$ ) pour chaque type de substrat (Si(100) puis Si(100)/Pt). Pour ce faire, 3 matrices d'indents carrées de rang 5 ont été réalisées ; la distance entre les matrices est suffisamment faible pour considérer que les conditions de croissance sont identiques pour chaque pattern. Une visualisation de ces matrices par MEB-FEG est présentée ci-dessous (figure 5.9) dans le cas du substrat Si-Pt.

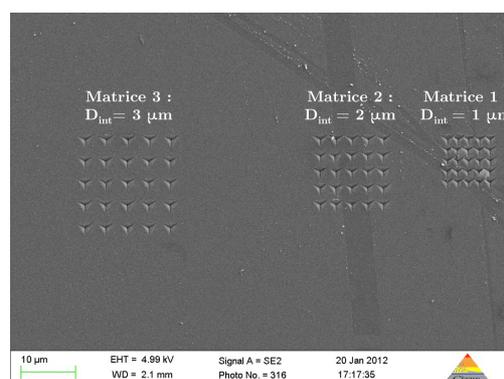


FIG. 5.9 – Image MEB-FEG de trois matrices carrées d'indents sur substrat Si(100)/Pt et dont le pas  $D_{\text{int}}$  vaut 1, 2 et 3  $\mu\text{m}$ . La profondeur des indents vaut 300 nm pour chaque des matrices.

### 5.4.2.1 Résultats obtenus pour le substrat Si(100)/Pt

Après dépôt pendant une durée de 5 secondes et dans les conditions de débits et de températures citées précédemment, les résultats obtenus pour le substrat Si(100)/Pt sont illustrés par la figure 5.10.

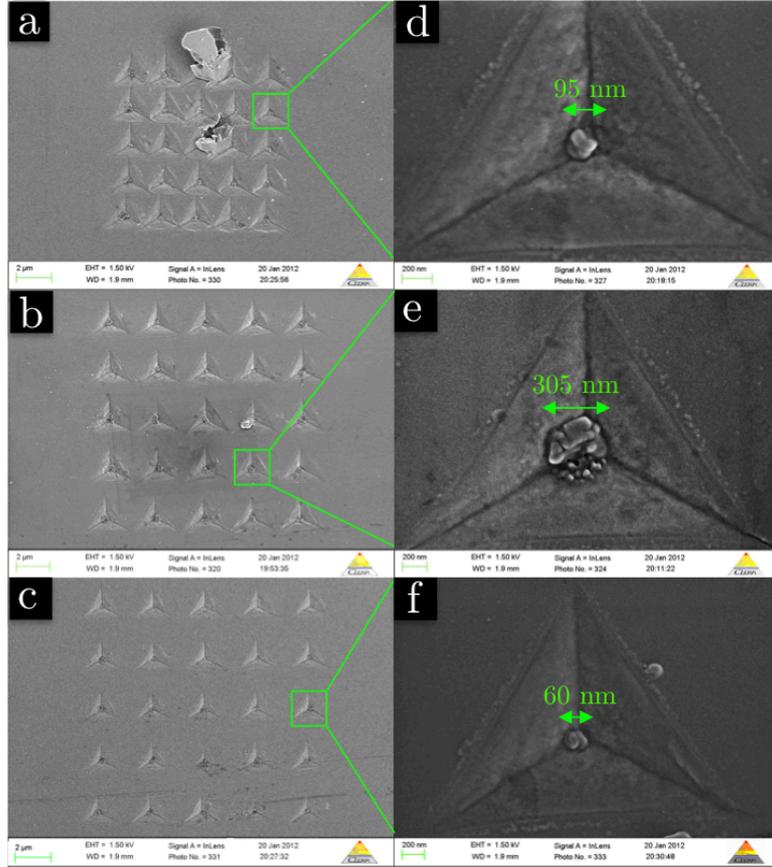


FIG. 5.10 – Observations MEB-FEG après dépôt pendant 5 secondes sur le substrat Si(100)/Pt patterné par nano-indentation, effectuées après nettoyage à l'éthanol et décapage au disque micro-abrasif diamant (diamètre 1 micron) pendant 10 secondes. Des nano-îlots et amas sub-micrométriques de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  de différentes dimensions sont observables au centre de chacun des indents (sans exception) des différents patterns (1  $\mu\text{m}$  (a.), 2  $\mu\text{m}$  (b.) et 3  $\mu\text{m}$  (c.)). Les images d, e et f four-nissent des agrandissements de ces îlots.

Précisons que ces observations MEB-FEG ont été effectuées après trempage du substrat dans l'éthanol, ceci afin d'éliminer la silice déposée sur le platine situé entre les indents. Pour chacun des patterns, des nano-îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sont observables au centre de chacun des indents. Les îlots développés sont quasi-hémisphériques et leur volume peut être estimé à  $2.10^6 \text{ nm}^3$ ,  $7.10^6 \text{ nm}^3$  et  $6.10^4 \text{ nm}^3$  pour les patterns de pas égaux à 1, 2 et 3  $\mu\text{m}$  respectivement. En périphérie et à l'extérieur des indents, la densité de matière déposée décroît exponentiellement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord de l'indent, ceci jusqu'à prendre une valeur nulle à partir de 0,5  $\mu\text{m}$ . Ce constat montre que le nettoyage de la surface de platine après dépôt est extrêmement efficace et que la silice n'établit pratiquement pas de liaisons hétéroatomiques avec cette surface. Pour le pattern dont le pas vaut 3  $\mu\text{m}$ , notons tout de même qu'une proportion non-négligeable de la matière déposée reste piégée sur les flans d'indents ainsi qu'en périphérie. Cette observation est liée à la convexité du substrat à cet endroit précis. En effet, le franchissement des arêtes convexes périphériques peut s'avérer énergétiquement désavantageux pendant le processus de diffusion de surface car les ad-atomes concernés doivent localement réduire leur nombre de coordination. Lorsque leur énergie libre n'est pas suffisamment élevée, ceux-ci se stoppent au niveau de l'arête et initient la croissance d'un îlot. Notons toutefois que le fond des indents reste le lieu de croissance préférentiel le plus favorable : ce site d'adsorption permet à un ad-atome donné d'établir un grand nombre de liaisons chimiques avec le substrat environnant et permet de trouver une configuration énergétique plus stable [11, 13]. Par analogie avec la surface d'un cristal imparfait (*cf.* section 5.3.1), le fond d'un indent peut être assimilé à une lacune ou à un double kink offrant à *minima* une coordination triple.

En complément de l'effet géométrique de l'indent, nous pensons également qu'un second effet causé par un îlot déjà présent dans l'indent peut amplifier considérablement le phénomène

de diffusion de surface à l'intérieur de cet indent. Cet effet, connu historiquement sous le nom de mûrissement d'Ostwald [14], évoqué au chapitre I, correspond à un processus de redistribution de masse mêlant cinétique et thermodynamique, et dont la force motrice est la minimisation de l'énergie libre de frontière [13, 15]. Ce processus correspond à un grossissement des îlots de grande taille au détriment des petits. Il est parfois appelé *Capture Zone Concept* (CZC) [16]. Après les premières étapes de la nucléation, les ad-atomes qui rejoignent de petits îlots se relaxent localement et tentent de trouver une configuration énergétique la plus stable possible en diffusant sur les arêtes de ces îlots. Si leur énergie libre est suffisamment importante, ces ad-atomes ont la capacité de franchir les coins d'îlots (où deux arêtes se rejoignent) et de construire une structure compacte afin de stabiliser celui-ci (*cf.* section 1.4.4.2, *par.* «mobilité des îlots et mûrissement») ; toutefois cette capacité leur confère aussi une probabilité élevée de quitter définitivement l'îlot et d'en rejoindre un autre, plus stable.

#### 5.4.2.2 Résultats obtenus pour le substrat Si(100)

L'analyse par MEB-FEG des dépôts effectués dans les mêmes conditions que précédemment sur des substrats de Si(100) a révélé des résultats bien différents de ceux obtenus avec les substrats Si(100)/Pt. En effet, le premier constat majeur que nous pouvons dresser est la présence de nombreux îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  présents tout autour des indents (y compris entre les indents). Contrairement aux résultats obtenus avec le substrat précédent, ces îlots ne peuvent pas être retirés par nettoyage à l'éthanol (figure 5.11). Ceux-ci sont liés de manière covalente à la surface. L'existence de ces liaisons fortes est probablement causée par la présence de la couche d'oxyde native à la surface du silicium, qui constitue un terrain d'accroche favorable.

Le deuxième constat intéressant est l'existence d'une « distance de corrélation » entre les îlots observés : ceux-ci ne sont pas répartis aléatoirement mais équidistants les uns des autres ; les figures 5.11 a. et 5.11 c. le montrent très visiblement. Par traitement d'images (à l'aide du logiciel Micromorph<sup>®</sup>), cette distance a été estimée à 0,9  $\mu\text{m}$ . Cette distance, proche du micromètre, justifie le meilleur taux de remplissage d'indents pour un pattern dont le pas vaut 2  $\mu\text{m}$  (figure 5.11 b.) que pour un pattern avec un pas égal à 1  $\mu\text{m}$  (figure 5.11 d.). Ces taux de remplissage peuvent être estimés en divisant le nombre d'indents contenant un îlot de matière en leur centre (indiqués par des petits cercles verts) par le nombre total d'indents de la matrice (25). Le calcul renvoie des valeurs de 88% et 68% pour les patterns dont le pas vaut respectivement 1  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ .

Une dernière observation importante concerne la dimension des îlots crûs au fond des indents : celle-ci est inférieure à 100 nm quel que soit le pas du pattern, ce qui est très insuffisant pour envisager des applications capteurs avec une lecture de la réponse en fluorescence (la limite de diffraction pour une observation sous un microscope à fluorescence augmentée par bain d'huile est de l'ordre de 250 nm [17]). En conclusion, ce type de substrat ne peut pas être retenu pour les étapes suivantes de fabrication du dispositif capteur, ceci malgré les résultats très concluants obtenus en terme d'auto-organisation.

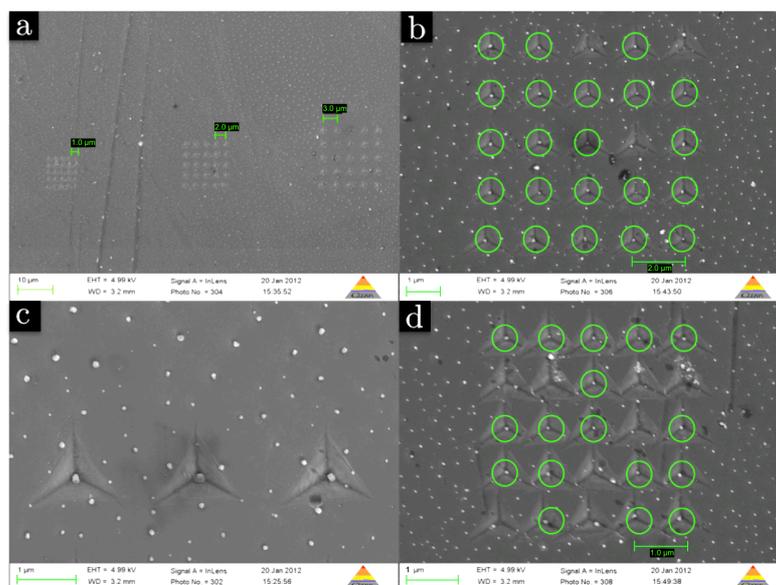


FIG. 5.11 – Observations MEB-FEG après dépôt pendant 5 secondes sur le substrat Si(100) patterné par nano-indentation, effectuées après nettoyage à l'éthanol. a. Ensembles des matrices de différents pas, b. matrice de pas égal à 2  $\mu\text{m}$  ; c. agrandissement de b. ; d. matrice de pas égal à 1  $\mu\text{m}$

En conclusion des sections 5.4.2.1 et 5.4.2.2, seul le substrat Si(100)/Pt nanoindenté avec un pattern de pas égal à  $2\ \mu\text{m}$ , présente les caractéristiques requises pour la construction du nano lab-on-chip, aussi bien en terme de taille d'îlots que d'auto-organisation.

### 5.4.3 Influence des autres paramètres de dépôt

Compte-tenu des résultats déjà très probants rapportés à la section 5.4.2, nous n'avons pas étudié en détail l'effet des autres paramètres de dépôt comme le débit d'HMDSO, le débit d'argon ou la durée de dépôt sur l'auto-organisation de la matière à l'intérieur des indents. Quelques tests très rapides et très simples ont toutefois été réalisés afin de vérifier certaines hypothèses émises et parfois, par simple curiosité.

Un premier test a permis de confirmer que deux phénomènes entrent en jeu dans l'auto-organisation de la matière à l'intérieur des indents : l'un est lié à la présence même des indents à la surface du substrat, qui agissent comme des pièges énergétiques ; l'autre est lié à l'aptitude de la matière à diffuser à la surface et à s'assembler pour former les îlots observés. Comme le phénomène de diffusion de surface est dépendant de la température de surface et du débit d'espèces impactant cette surface<sup>4</sup> [18, 19, 20], nous nous sommes placés dans des conditions où la diffusion est très limitée, c'est à dire à une température de substrat de  $120^\circ\text{C}$  (cf. section 4.4.1). Nous avons alors observé que malgré la présence des indents, la matière déposée n'est pas préférentiellement adsorbée au centre de ces indents (figure 5.12 a). Un résultat similaire a été observé aux très faibles températures de substrat ( $0^\circ\text{C}$ ).

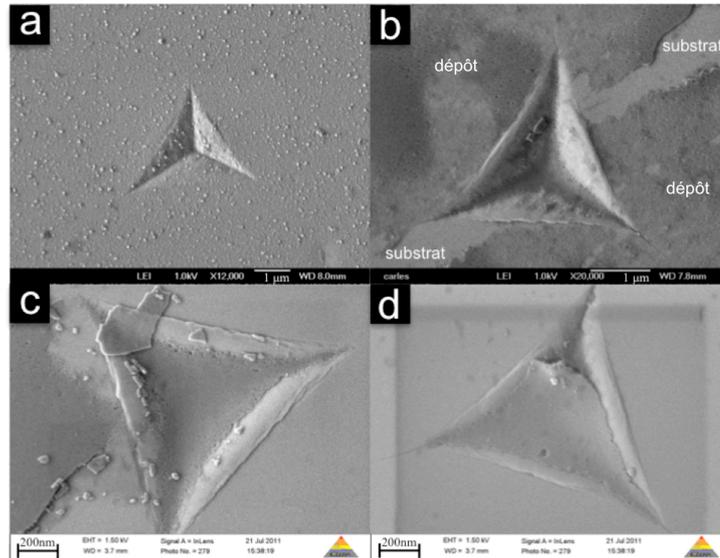


FIG. 5.12 – a. Nano-îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sur Si(100) déposés à une température de surface de  $120^\circ\text{C}$ , aucune croissance préférentielle au centre des indents n'est constatée ; dépôt de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  sur substrat de Si(100) à  $30^\circ\text{C}$ , après 10 secondes (b.), 15 secondes (c.), 20 secondes (d.).

Un second test a consisté à augmenter la durée de dépôt afin de vérifier jusqu'à quel point la croissance préférentielle à l'intérieur des indents perdure. Les figures 5.12 b, c, et d. montrent le résultat obtenu sur un substrat maintenu à une température de  $30^\circ\text{C}$ , ceci après 10 secondes, 15 secondes et 20 secondes de dépôt respectivement. La figure 5.12 b est la plus intéressante d'entre elles : elle montre que la matière remplit l'indent à partir du centre et en remontant le long des arêtes joignant les flans. À l'extérieur de l'indent, cette matière s'assemble en terrasses communiquant avec les coins d'indents qu'elle abreuve probablement. Comme prévu par le modèle de la surface imparfaite de Kossel, ces terrasses sont stoppées au niveau des arêtes convexes bordant les indents, qui jouent le rôle de barrières énergétiques. Pour des durées de dépôt plus importantes (figures 5.12 c et d), l'indent est rempli presque à ras-bord et une couche continue est formée en périphérie.

<sup>4</sup> Cette influence de la température sur le phénomène de diffusion de surface est explicitée par l'équation de Nernst-Einstein.

## 5.5 Fonctionnalisation des îlots par chimie click

Suite à l'élaboration d'un réseau 2D-organisé de nano-îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ , nous nous intéressons à présent à l'étape consécutive de la fabrication du nano lab-on-chip, à savoir la post-fonctionnalisation de la surface des îlots par des fonctions organiques idoines. Les résultats rapportés dans cette section sont le fruit d'une collaboration avec le laboratoire de chimie des substances naturelles (LCSN<sup>5</sup>). Dans un premier temps, nous présentons l'approche choisie pour fonctionnaliser les îlots, à savoir la chimie click, puis dans un second temps, nous la mettons en œuvre afin de greffer un fluorophore particulier en surface des îlots : la coumarine.

### 5.5.1 La chimie click : une approche élégante et populaire

La surface de la silice possède la particularité d'être aisément fonctionnalisable par des fonctions organiques, ceci justifiant son utilisation très importante dans l'industrie des biocapteurs et des biopuces [21]. Une approche originale étudiée durant la dernière décennie pour effectuer cette fonctionnalisation est la chimie-click, qui consiste en une cycloaddition 1-3 dipolaire azoture-alcyne pour former un triazole 1-3, en d'autres termes une liaison covalente permettant l'immobilisation de fonctions chimiques à la surface de la silice amorphe. Le concept de la chimie click est relativement nouveau. Il a été introduit par Sharpless *et al.* [22] en 2001 en définissant un groupe de réactions d'une grande efficacité. Ces réactions, que l'on pourrait qualifier de « quasi parfaites », répondent à une série de caractéristiques précises. Une réaction click doit :

- être modulable,
- aboutir à des rendements élevés,
- générer uniquement des sous-produits inoffensifs,
- être stéréospécifique,
- s'effectuer selon un protocole simple,
- utiliser des matériaux de base et des réactifs qui sont facilement disponibles.

Les transformations chimiques présentant ces critères nécessitent généralement une forte enthalpie réactionnelle ( $> 20$  kcal/mol), afin de conduire rapidement à un produit unique. Parmi les différentes réactions click, la cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par du cuivre (I) entre un azoture et un alcyne vrai, dite réaction de Huisgen [23] (fig. 5.13) est la réaction représentant le mieux le concept de la chimie click. En raison de sa simplicité et de son efficacité, cette cycloaddition est la réaction click par excellence : nous l'avons donc utilisée dans notre travail afin de greffer à la surface de la silice une molécule aux propriétés de fluorescence remarquables : la 3-azido-7-hydroxycoumarine.

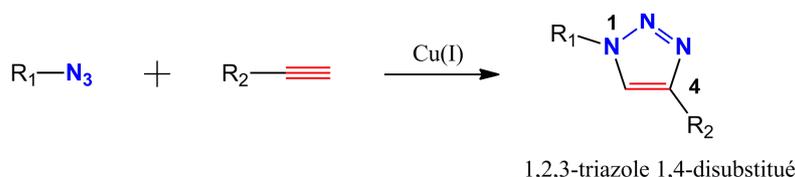


FIG. 5.13 – Réaction typique de chimie click catalysée par le cuivre.

L'objectif fixé dans le cadre de notre travail consiste à démontrer la faisabilité de l'approche chimie click, ceci en vérifiant au moyen de caractérisations XPS et FTIR que les différentes étapes conduisant au greffage de la coumarine sont bien exécutées. Ces différentes étapes sont présentées ci-après.

### 5.5.2 Procédure et résultats expérimentaux

Dans un premier temps, 25 nano-îlots de silice ont été fonctionnalisés en surface par le bromure de propargyle dans le DMF (diméthylformamide) en présence de triéthylamine selon la réaction présentée en figure 5.14. Après seize heures de réaction puis lavage de la surface par le tétrahydrofurane et l'eau, l'analyse FTIR n'a pas révélé la présence de liaisons caractéristiques de ces groupements (comme les triples liaisons carbone-carbone). Toutefois, d'après les travaux rapportés par Malvi *et al.* [24], ces liaisons qui sont bien visibles en milieu liquide s'éteignent après greffage sur un milieu solide (et *a fortiori* sur une surface). Nous avons donc décidé de poursuivre la procédure expérimentale en considérant que cette étape était bien validée.

<sup>5</sup> En collaboration avec Mme. Rachida Zerrouki et M. Benjamin Boëns.

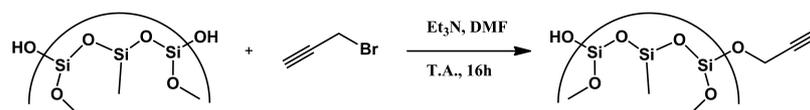


FIG. 5.14 – Réaction de propargylation à la surface des plots.

Nous avons procédé au couplage entre les fonctions propargyles de surface et la 3-azido-7-hydroxycoumarine dans des conditions classiques de CuAAC (*Azide-Alkyne Huisgen Cycloaddition*), en présence d'ascorbate de sodium et de sulfate de cuivre pentahydrate dans un mélange eau / DMSO (diméthylsulfoxyde) (fig. 5.13).

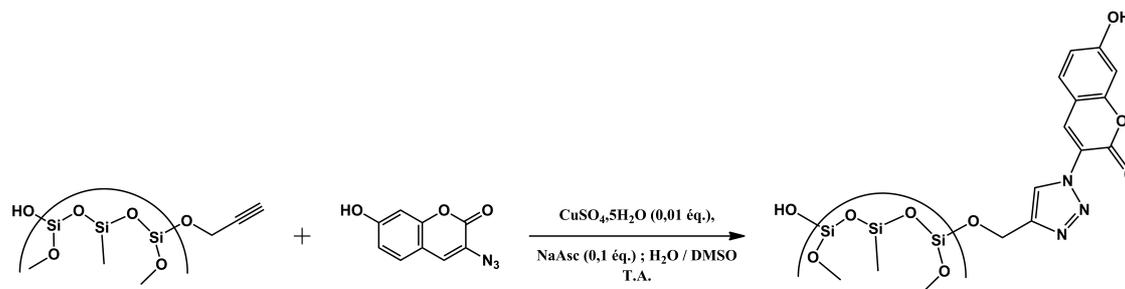


FIG. 5.15 – Greffage de la 3-azido-7-hydroxycoumarine par chimie click.

Après quatre heures de réaction, et lavage de la surface par le tétrahydrofurane et l'eau, l'analyse FTIR de la surface (fig. 5.16) a montré l'apparition d'une bande C=O à  $1731\text{ cm}^{-1}$  signifiant la présence manifeste de coumarine liée. Remarquons aussi que, par rapport au spectre de la silice non-fonctionnalisée (en rouge), l'apparition de la bande à  $1731\text{ cm}^{-1}$  est à corrélérer avec la diminution importante de l'intensité de la bande OH centrée à  $3400\text{ cm}^{-1}$  (spectre bleu). La diminution de cette bande confirme que les -OH de surface ont bien réagi au moment de la propargylation. Par ailleurs, la présence d'une bande  $\text{N}_3$  à  $2100\text{ cm}^{-1}$  pourrait indiquer qu'une partie de la coumarine n'a pas réagi et est restée piégée à la surface des îlots ou dans leur porosité.

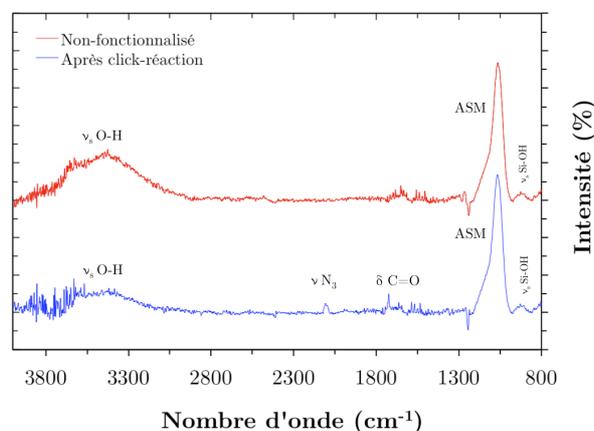


FIG. 5.16 – Spectres FTIR de nano-îlots non-fonctionnalisés (en rouge) et fonctionnalisés (en bleu) à la 3-azido-7-hydroxycoumarine.

Afin de confirmer les résultats d'analyse FTIR, des analyses XPS de la surface des îlots ont été mises en œuvre (fig. 5.17). Les spectres obtenus pour des îlots fonctionnalisés (fig. 5.17 a et b, en bleu) ont été comparés à ceux obtenus pour des îlots non-fonctionnalisés (en rouge). L'analyse du pic XPS C1s (fig. 5.17 b, haute résolution) montre une augmentation de 150% de l'intensité de ce pic suite à la fonctionnalisation, indiquant que la quantité de carbone présent en surface a été multipliée par un facteur 2,5 environ. Par ailleurs, la décomposition spectrale de ces deux courbes à l'aide de courbes gaussiennes (figures 5.17 c & d respectivement) montre la présence de nouvelles contributions dans le cas de la silice fonctionnalisée (fig. 5.17 c). Ces contributions (C=C, C=O, C-O, C-N ou encore C-C) sont les différentes signatures de la molécule de 3-azido-7-hydroxycoumarine. Elles attestent très clairement de la réussite de la procédure de greffage.

À ce jour, malgré la validation expérimentale de la fonctionnalisation des îlots, nous n'avons pas pu encore observer l'émission en fluorescence liée à la présence de molécules de coumarine greffées.

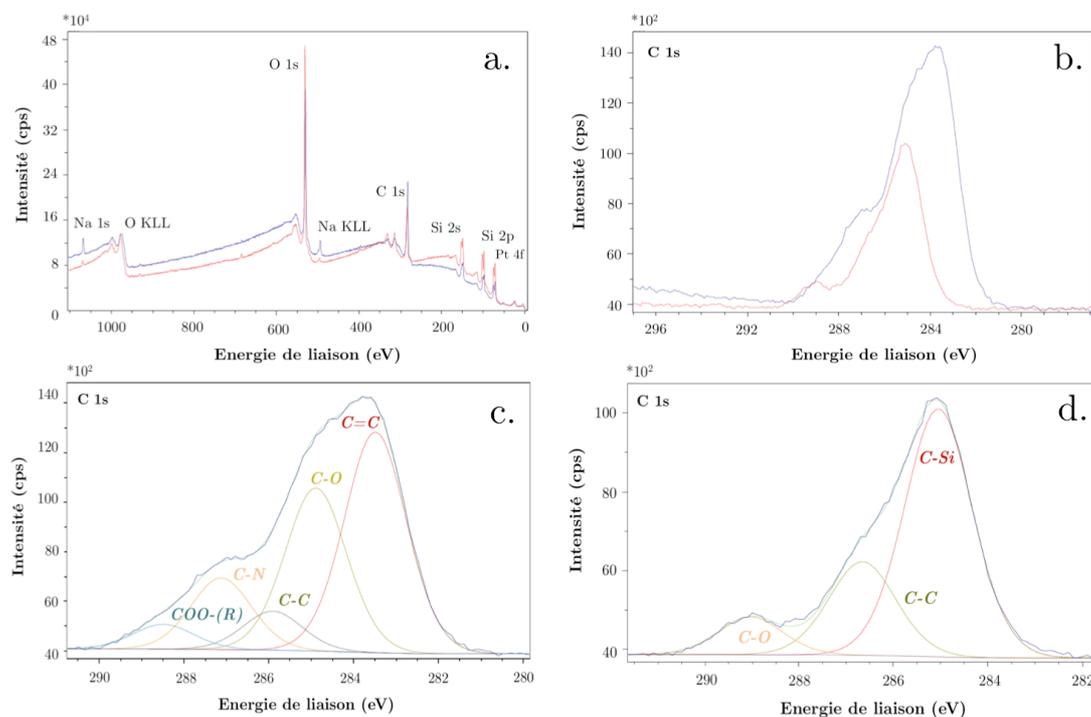


FIG. 5.17 – Résultats d'analyse XPS de la surface des nanoplots de silice fonctionnalisés à la 3-azido-7-hydroxycoumarine ; a. spectres XPS élargis de la silice non-fonctionnalisée (en rouge) et fonctionnalisés à la coumarine (en bleu) ; b. spectre haute résolution du pic C1s de la silice non-fonctionnalisée (en rouge) et fonctionnalisée (en bleu) ; c. décomposition gaussienne du pic C1s correspondant à la silice fonctionnalisée ; d. décomposition gaussienne du pic de la silice non-fonctionnalisée.

Afin de parvenir à cette observation, nous devons surmonter plusieurs difficultés technologiques : la surface des îlots devra notamment être rendue la plus « lisse » possible afin d'éviter tout phénomène de diffraction à cette échelle ; ce travail que nous avons initié sera effectué par la recherche d'un réglage optimal des paramètres de dépôts au moyen d'une approche de type *Modified Simplex Method* (MSM, cf. annexe F). Cette approche pas à pas devrait permettre de maximiser la compacité des îlots et de minimiser leur rugosité de surface. Une seconde contrainte à surmonter concernera la méthode de détection de fluorescence elle-même : une optimisation des conditions de détection sera impérative afin de collecter au mieux le signal fluorescent émis par les îlots.

## 5.6 Perspectives : élaboration d'un réseau microfluidique par nano-scratch et fonctionnalisation sélective

Suite aux étapes de dépôt, de fonctionnalisation et d'observation de la fluorescence, l'étape technologique suivante que nous fixons en perspective concerne la réalisation de la partie microfluidique du dispositif lab-on-chip, c'est un dire la fabrication d'un réseau de nanocanaux ou « nanosillons » dont le diamètre n'excède pas 50  $\mu\text{m}$  et qui aura pour objectif d'abreuver individuellement les îlots en solution fonctionnalisante ou en analyte [25]. Ce dispositif permettra de greffer une unique fonction chimique sur chacun des plots afin d'obtenir un diagnostic multiple par la suite.

La méthode de fabrication du système microfluidique est l'une des étapes les plus délicates de la construction du capteur et doit être anticipée très en amont. Dans le cas présent, il a été décidé de réaliser ces canaux par nanoscratch, ceci avec le même type de pointe que celle utilisée pour la nanoindentation (pointe pyramidale de type Berkovich, cf. section 2.3.1.3). En pratique, une charge croissante est appliquée pendant le scratch de manière à graver des sillons de plus en plus larges et profonds. Ce rétrécissement progressif devrait permettre, dans un premier temps, de s'affranchir de dispositifs de propulsion microfluidique en appliquant la loi de Jurin à l'échelle nanométrique et en provoquant ainsi un phénomène de traction capillaire. Cette « aspiration » du fluide le long des nano-canaux devrait permettre de guider une solution donnée contenue dans un micro-réservoir jusqu'aux îlots de silice eux-mêmes, ceci à l'instar d'un système de vases communicants (figure 5.18). Plusieurs réservoirs pourront être réalisés par nanoindentation ou par d'autres méthodes de patterning. Des problèmes liés à la chimie proprement dite seront sans doute rencontrés à cette étape : en effet la fonctionnalisation de la surface des îlots à l'aide d'une très faible quantité de fluide ( $<10^{-6}$  L) restera à démontrer.

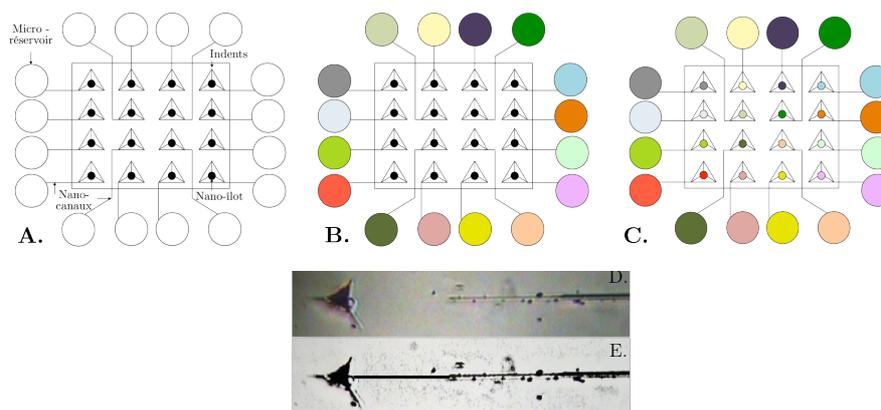


FIG. 5.18 – Perspectives : création d'un réseau microfluidique par nanoscratch pour la fonctionnalisation sélective des îlots de silice localisés au centre des indents ; A. réseau brut, B. remplissage des micro-réservoirs, C. fonctionnalisation sélective après traction capillaire le long des nanocanaux ; D. et E. premières images optiques d'un canal et d'un réservoir.

## 5.7 Conclusion du chapitre V

Ce dernier chapitre a présenté les premières étapes de fabrication d'un laboratoire sur puce à l'échelle nanométrique (fig. 5.19) dont l'originalité repose sur le phénomène d'auto-organisation de la matière au sein d'un pattern réalisé par nanoindentation. Par analogie avec la croissance sur les défauts de surfaces des cristaux imparfaits, le pattern réalisé a permis de favoriser la croissance de nano-îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  à l'intérieur d'indents organisés en matrices carrés sur des wafers de Si (100) préalablement recouverts de couches de métal noble. La composition de cette couche de métal s'est révélée de première importance au moment du dépôt et notre étude a conduit à retenir deux types de substrats : il s'agit de wafers de Si(100) nu et de Si(100) recouvert d'une mince couche de platine pur. Par la suite l'effet des paramètres du patterning (distance inter-indents, profondeur des indents) sur l'auto-organisation de la matière a également été étudié. La contrainte de ce travail a été d'obtenir des îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  dont les dimensions soient suffisamment importantes pour permettre une observation ultérieure de la réponse du capteur par lecture d'un signal en fluorescence émis par ces îlots. Au regard des résultats, seul le dépôt effectué sur un substrat de Si(100)/Pt patterné avec un pas égal à  $2\ \mu\text{m}$  a présenté les caractéristiques requises pour les étapes consécutives de fonctionnalisation de la surface des îlots. Cette fonctionnalisation a été mise en œuvre à partir des groupes  $-\text{OH}$  de surfaces qui ont tout d'abord servi de sites réactionnels pour une propargylation. Cette substitution nucléophile a été suivie du greffage de molécules de 3-azido-7-hydroxycoumarine. Les caractérisations FTIR et XPS de la surface des îlots ont clairement attesté de la réussite de ce greffage. A l'issue de ce travail les perspectives sont doubles : elles visent tout d'abord à optimiser l'état de surface des îlots de manière à pouvoir observer la fluorescence des molécules de coumarine ; par ailleurs, la conception fabrication d'un réseau micro-fluidique permettant d'abreuver les nano-îlots de manière indépendante serait une des voies possibles pour parvenir à une fonctionnalisation puis à une détection spécifiques.

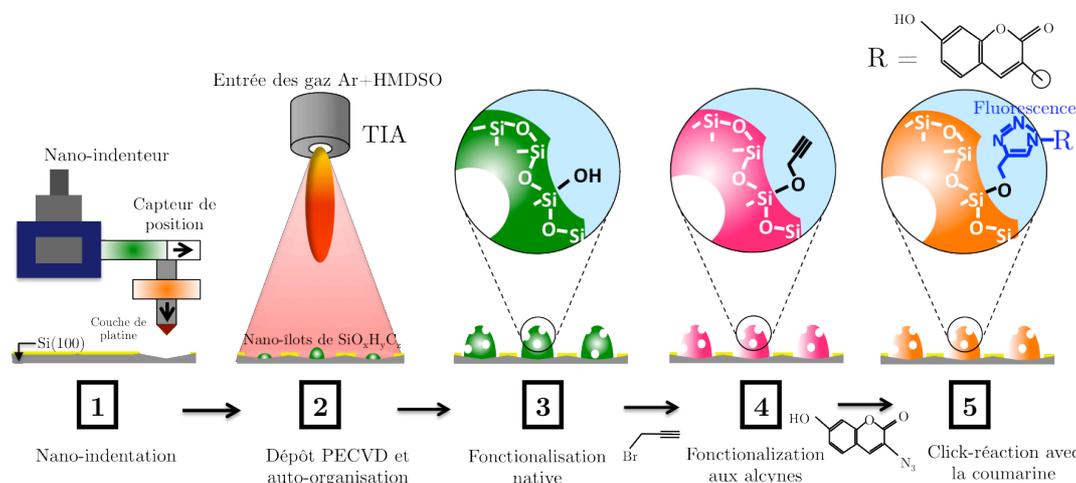


FIG. 5.19 – Schéma récapitulatif de l'étude : premières étapes de fabrication d'un nano lab-on-chip par association des techniques de nano-indentation, de dépôt PECVD à la pression atmosphérique et de chimie click.

- 
- [1] M.B. MILLER, Y.W. TANG, *Clin. Microbiol. Rev.* **22** (4) (2009), pp. 611
- [2] G. PAUMIER, *PhD Thesis* (2008), Université de Toulouse
- [3] P. YAGER, T. EDWARDS, E. FU, K. HELTON, K. NELSON, M.R. TAM, B.H. WEIGL, *Nature* **442** (7101) (2006), pp. 418
- [4] H. TAHA, R. S. MARKS, L. A. GHEBER, I. ROUSSO, J. NEWMAN, C. SUKENIK, A. LEWIS, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003), pp. 1043
- [5] K.H. KIM, N. MOLDOVAN, H.D. ESPINOSA, *Small* **1** (2005), pp. 635
- [6] R.D. PINER, J. ZHU, F. XU, S. H. HONG, C.A. MIRKIN, *Science* **285** (1999) pp. 663
- [7] S.Q. SUN, M. MONTAGUE, K. CRITCHLEY, M.S. CHEN, W.J. DRESSICK, S.D. EVANS, G.J. LEGGETT, *Nano Lett.* **6** (2006), pp. 33
- [8] C. TAYLOR, E. MAREGA, E. STACH, G. SALAMO, L. HUSSEY, M. MUNOZ, A. MALSHE, *Nanotechnology* **19** (2008), pp. 015301
- [9] L. PERSICETTI, A. CAPASSO, S. RUFFELL, A. SGARLATA, M. FANFONI, N. MOTTA, A. BALZAROTT, *Thin Sol. Films* **519** (13) (2011), pp. 4207
- [10] W. KOSSEL, *Extending the Law of Bravais*, Nach Ges Wiss Gottingen (1927), pp. 143
- [11] B. LEWIS, J.C. ANDERSON, *Nucleation and growth of thin films*, Academic Press, London (1978), ISBN 978-0124466807
- [12] A.K. FERCHICHI, *PhD Thesis* (2007), Université de Montpellier II
- [13] Z.Y. ZHANG, F. WU, M.G. LAGALLY, *Surf. Rev. Lett.* **3**, (1996) pp. 1449
- [14] W. OSTWALD, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **34** (1900), pp. 495
- [15] Z.Y. ZHANG, X. CHEN, M. G. LAGALLY, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), pp. 1829
- [16] S. PRATONTEP, M. BRINKMANN, *Phys. Rev. B.* **69** (2004), pp. 165201
- [17] R.S. MARKS, D.C. CULLEN, I. KARUBE, C.R. LOWE, H.H. WEETALL, *Handbook of Biosensors and Biochips*, John Wiley & Sons vol. **46** (2007), ISBN 978-0-470-01905-4
- [18] A.D ARULSAMY, K. OSTRIKOV, *Phys. Lett. A* **373** (2009), pp. 2267
- [19] K. OSTRIKOV, *Pure Appl. Chem.* **80** (2008), pp. 1909
- [20] R.F. XIAO, N.B. MING, *Phys. Rev. E* **49**, (1994), pp. 4720
- [21] O. DE LOS COBOS, M. LEJEUNE, F. ROSSIGNOL, C. CARRION, C. BOISSIÈRE, F. RIBOT, C. SANCHEZ, J-O. DURAND, X. CATTOEN, M. WONG CHI MAN, *Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech* (2012), pp. 258
- [22] H.C. KOLB, M.G. FINN, K.B. SHARPLESS, *Angew. Chem. Int.* **40** (11) (2001), pp. 2021
- [23] V. V. ROSTOVTSEV, L. G. GREEN, V. V. FOKIN, K. B. SHARPLESS, *Angew. Chem. Int.* **14** (2002), pp. 2596
- [24] B. MALVI, B.R. SARKAR, D. PATI, R. MATHEW, T.G. AJITHKUMAR, S. SEN GUPTA, *J. Mat. Chem.* **19** (10) (2009), pp. 1416
- [25] J. LU, T. XU, Q. XUE, B.D. BEAKE, *Fracture Mechanics of Ceramics* **14** (2005), pp. 56





# Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous nous sommes intéressés au dépôt de films organosiliciés élaborés au moyen d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et fonctionnant à la pression atmosphérique : la torche à injection axiale (TIA).

Dans une première partie bibliographique, nous avons dressé un descriptif détaillé des propriétés structurales puis physico-chimiques des films organosiliciés développés sous un état cristallin puis amorphe. Après avoir décrit les différentes échelles d'ordre structural du réseau silicié, nous nous sommes concentrés sur les défauts structuraux les plus fréquemment rencontrés au sein des films déposés par PECVD. Ces défauts résultent généralement des conditions de croissance de l'oxyde, ou encore des conditions de traitements antérieurs ou postérieurs à la croissance. Parmi ces défauts, trois grandes catégories ont été distinguées : les défauts intrinsèques, les défauts extrinsèques et les défauts d'interface avec le substrat de dépôt. Nous avons montré que dans le cas de la silice amorphe, ces défauts, même en faibles proportions, conditionnent fortement les propriétés globales du film aux différentes échelles, et en particulier ses propriétés mécaniques. Toujours dans la partie bibliographique, nous avons décrit plusieurs techniques de croissance employées pour l'élaboration des revêtements de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  en nous focalisant sur les dispositifs PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique. Nous avons notamment dressé le bilan des activités entreprises entre 2011 et 2012 autour du dépôt par AP-PECVD de couches minces organosiliciées à l'échelle micrométrique et nanométrique, ceci à partir du précurseur HMDSO qui est aujourd'hui le plus utilisé dans ce domaine. Nous avons ensuite distingué, puis détaillé les différentes méthodologies d'élaboration de couches minces, à savoir, les approches *top-down* et *bottom-up*. Nous avons montré comment celles-ci sont utilisées, dans certains cas, pour bâtir des édifices de dimensions nanométriques aux propriétés particulières, dites *émergentes*. Dans la continuité directe, les aspects thermodynamiques et cinétiques influençant les mécanismes de croissance et d'organisation de ces revêtements ont été explicités. Ces mécanismes englobent la diffusion d'ad-atomes sur les terrasses atomiques, le long des marches atomiques et à proximité des frontières d'îlots, la germination puis la dynamique des germes stables et, enfin, les phénomènes de transport de masse. Enfin, la dernière partie de cette même section s'est focalisée sur les trois grands domaines dans lesquels s'inscrivent l'essentiel des applications des films et structures siliciées, à savoir la micro-nano-électronique, l'agro-alimentaire et la santé.

Dans une seconde partie de notre travail, nous avons tout d'abord présenté le dispositif expérimental TIA utilisé pour le dépôt des films organosiliciés en détaillant les grandeurs physiques associées au plasma développé. Dans un second temps, nous avons dressé le bilan des évolutions intégrées à notre dispositif de dépôt PECVD au cours de ces trois années de thèse. Ces évolutions ont concerné notamment la conception et la mise en œuvre d'un système de régulation de la température du substrat, basé sur l'effet Peltier, ainsi que la virtualisation du procédé au moyen d'une analyse CAO. Dans une perspective d'industrialisation, ce travail permettra d'assurer le développement technologique du procédé (ajout de nouveaux éléments, modification d'éléments déjà existants) de la manière la plus simple et la plus efficace possible. Enfin, nous avons brièvement exposé les principes théoriques puis détaillé les dispositifs expérimentaux qui ont permis, dans la suite du manuscrit, de caractériser les propriétés structurales et microstructurales des films déposés.

En mettant en œuvre un plan d'expériences de Rechtschaffner, nous avons pu déterminer, dans une troisième partie, les effets et interactions de quatre paramètres de réglages de la TIA sur quatre propriétés physico-chimiques et sur la température finale de films organosiliciés. Ces propriétés (dureté, module d'Young, épaisseur ou vitesse de dépôt et stœchiométrie) ont été choisies car elles sont la signature des caractéristiques structurales (composition, types de liaisons, conformation des liaisons) et microstructurales (écarts de conformation, présence de défauts intrinsèques et extrinsèques, porosité) des films minces à l'échelle nanométrique, échelle sur laquelle nous nous sommes précisément focalisés dans la dernière partie de notre travail. En terme de temps de travail, cette stratégie expérimentale s'est révélée extrêmement efficace : par comparaison avec un plan factoriel complet ( $2^4$ ), elle a permis de réduire le nombre total d'essais (en incluant les répétitions) d'un facteur  $\sim 1,5$ . En pratique, cette économie a été particulièrement intéressante car chaque traitement devait faire l'objet de 216 ( $36 \times 6$ ) analyses

mécaniques (manuelles). A l'exception de la réponse stœchiométrie, l'analyse des résultats a permis d'établir des modèles expérimentaux ou « fonctions de transfert » liant les variables  $x$  de dépôt aux réponses dureté ( $Y_1$ ), module d'Young ( $Y_2$ ), épaisseur ( $Y_3$ ) et température de surface ( $Y_4$ ). Ces modèles s'écrivent :

$$\begin{aligned} Y_1 &= 7,7 - 0,226x_B - 0,035x_C + 0,19x_D + 0,0031x_Bx_C - 0,0053x_Cx_D \\ Y_2 &= 142,1 - 2,23x_B - 1,74x_C + 0,033x_Bx_C \\ Y_3 &= 1029 - 18,6x_B + 18,1x_C - 10x_D - 0,362x_Bx_C \\ Y_4 &= 8,98 + 0,19x_A \end{aligned}$$

Les modèles rappelés ci-dessus permettront à un futur utilisateur (nouveau doctorant, chercheur du laboratoire, entreprise prestataire, *etc.*) de savoir comment régler les paramètres de réglage de la TIA pour atteindre une cible ou un optimum, de trouver un compromis entre plusieurs variables de réponse ou encore de proposer une orientation de réglage dans le cadre de nouvelles applications de dépôts. Par la suite, chacun des modèles postulés a fait l'objet d'une analyse statistique. Cette analyse a nécessité la mise en œuvre de tests particuliers afin d'apporter sous la forme de probabilités, des éléments de réponse quant aux hypothèses formulées. Nos premiers tests ont consisté à évaluer la qualité descriptive puis prédictive des résultats. A l'exception de la réponse température (pour laquelle le modèle ne comprend qu'une seule variable), l'ensemble des modèles a montré des résultats tout à fait satisfaisants d'un point de vue descriptif et prédictif ( $R^2_{\text{adj}}$  et  $Q^2 \sim 90\%$ ). L'analyse statistique s'est ensuite poursuivie par l'analyse de la variance (ANOVA) puis par l'analyse des résidus. Cette dernière étape a notamment permis de s'assurer, essentiellement de manière graphique, que ceux-ci n'étaient pas anormalement importants. Suite à leur validation statistique, les modèles ont été interpolés sur l'ensemble du domaine expérimental, servant alors comme outil de prédiction et d'optimisation. En effet, suite au maillage du domaine expérimental, un optimum multicritères (sur les réponses dureté, module d'Young et vitesse de dépôt) a été déterminé, ceci par la mise en œuvre d'une approche désirabilité. Le point de coordonnées (A; B; C; D) = (520 W; 20 mm ; 10 mL/min ; 20 L/min) a conduit à une valeur maximale de désirabilité globale  $D = 65\%$ , pour le triplet ( $Y_1$ ;  $Y_2$ ;  $Y_3$ ) = (6,28 GPa; 86,64 GPa; 1098 nm), ceci pour une minute de dépôt. Il s'agit du meilleur résultat obtenu à partir de cette stratégie expérimentale. Nous avons pu constater, qu'à l'exception du facteur puissance, les coordonnées de l'optimum suggérées par le modèle étaient similaires à celles du 8<sup>ème</sup> traitement du plan d'expériences mis en œuvre. Suite aux prédictions effectuées, chacun des modèles a été vérifié expérimentalement. L'écart entre le modèle et les expériences n'a jamais excédé 10%, y compris lorsque les expériences en question étaient issues de travaux antérieurs. Enfin, suite aux analyses mathématique, graphique puis statistique des résultats complétées par la vérification expérimentale des modèles, plusieurs points d'intérêt ont été discutés. Ces points ont notamment concerné l'interprétation de l'interaction « distance\*débit de précurseur » (B\*C) qui semble traduire le début d'un processus de nucléation homogène pour un certain jeu de paramètres. Les corrélations entre les réponses ont complété la discussion, mettant en exergue les potentialités des films pour des applications dans le secteur de l'emballage alimentaire notamment. Dans des travaux futurs, une interprétation plus poussée des interactions de faibles amplitudes pourra être effectuée. A l'instar des interactions, les corrélations entre réponses pourraient être davantage détaillées par la mise en œuvre d'un plan complet ou d'une analyse en composantes principales par exemple. Pour terminer, la mise en œuvre d'un plan d'expérience de même nature, mais pour des dépôts d'épaisseurs nanométriques, pourrait s'avérer très riche en résultats, aussi bien d'un point de vue pratique que théorique. En effet, les phénomènes responsables des propriétés de ce type de film sont extrêmement nombreux et fortement couplés : la littérature montre qu'il est très difficile, à cette échelle, de discriminer de manière claire l'effet des paramètres de réglage sur les propriétés observées. La mise en place de modèles ou de « lois de comportement » au moyen de plans d'expériences prenant en compte les interactions apporterait donc beaucoup dans ce domaine. En particulier, une réflexion autour des interactions qui seraient dégagées permettrait probablement de mettre en lumière des phénomènes physico-chimiques qui n'ont pas été découverts jusque là.

Dans une quatrième partie de notre travail, nous nous sommes focalisé sur l'effet d'un paramètre de dépôt particulier sur les propriétés structurales des films : la température de surface du substrat. Ce travail a été essentiellement mené au moyen d'une étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des films. Pour les films d'épaisseurs micrométriques, nous avons observé que les températures de substrat les plus élevées (>90°C) et les plus faibles (<30°C) conduisent à des dépôts présentant des similitudes structurales remarquables, tant d'un point de vue stœchiométrique que d'un point de vue vibrationnel (mode TO<sub>2</sub> très intense). Ces similitudes suggèrent que des mécanismes de dépôt identiques entrent en jeu dans ces intervalles de températures. Toutefois, l'activité infrarouge importante des vibrateurs Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> aux hautes températures uniquement a suggéré un mécanisme de dépôt légèrement différent, probablement causé par une modification des processus de diffusion atomique ou hydrodynamiques. Une simulation hydrodynamique de l'écoulement de la TIA devrait précisément lever le voile sur ce point de questionnement. D'un point de vue

morphologique, les températures de substrat les plus faibles et les plus élevées ont conduit à une production de poudre en phase homogène, qui pourrait être concomitante avec une germination de surface (sans que l'on puisse pour l'instant discriminer clairement ces deux phénomènes). Cette production de poudre, qui s'opère compétitivement au dépôt du film compact, conduit à l'élaboration de films dont le degré d'interconnexion est faible et qui sont caractérisés par des angles  $\theta_{\text{Si-O-Si}}$  très obtus, comme en ont attesté les résultats FTIR. En revanche, les films élaborés dans la fenêtre de température [60°C-90°C] montrent des structures compactes, exemptes de carbone, au degré d'interconnexion élevé, et totalement non-poudrés en surface. En analysant ces films sur une échelle d'épaisseur inférieure (échelle nanométrique), nous avons ensuite montré que les mécanismes d'assemblage du film aux premiers instants de sa croissance conditionnent les propriétés structurales (stœchiométrie, angles, disparité angulaire), microstructurales (défauts structuraux) ainsi que morphologiques (état de surface) des films d'épaisseurs micrométriques. Par ailleurs, les résultats obtenus à l'échelle nanométrique ont montré, de manière similaire à l'échelle micrométrique, l'existence de deux fenêtres de température où les mécanismes de croissance semblent identiques. En effet, aux températures de substrat situées dans les intervalles [0°C-20°C] et [40°C-120°C], une croissance 3D (Volmer-Weber) ou mixte 2D-3D (Stranski-Krastanov) a été observée tandis qu'une croissance 2D (Frank Van der Merwe) a été constatée dans l'intervalle complémentaire [20°C-40°C]. Ces mécanismes de croissance se traduisent tantôt par la croissance de nano-îlots auto-assemblés, tantôt par la croissance de couches continues de très faible rugosité. Dans le cas de la croissance d'îlots, l'analyse de leur distribution en taille a révélé un profil bimodal à 120°C, qui pourrait témoigner d'une compétition entre deux mécanismes de croissance, l'un étant lié au îlots de  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ , l'autre étant lié à la germination de poudre (observée à l'échelle micrométrique). Afin d'apporter une réponse à cette question, nous avons initié le développement d'un modèle de simulation du jet plasma, en commençant par traiter le volet hydrodynamique du problème. Nos premiers résultats ont déjà permis de dégager des informations utiles quant au rôle de l'écoulement sur la formation de poudre en phase gaz. La présence de cellules de recirculation en périphérie du plasma montre notamment qu'une recombinaison des radicaux est tout à fait envisageable. En parallèle, nos premiers résultats issus d'analyses OES ont également apporté des éléments de réponse à ces questionnements. La poursuite de ces travaux figure parmi les perspectives les plus intéressantes à traiter. Elles permettront d'appréhender de quelle manière se répartissent les gaz de différentes natures (précurseur, argon, air venant de l'ambiant) au voisinage du substrat et de contrôler avec plus de précision les propriétés des dépôts réalisés.

Enfin, d'un point de vue structural, les résultats obtenus par SR-FTIR et XPS ont montré que les films élaborés dans l'intervalle de température [20°C-40°C] n'étaient pratiquement pas pollués par le carbone ou l'hydrogène ( $x \sim 1,8$ ). En revanche, aux autres températures, les films présentaient une sous-stœchiométrie en oxygène ( $x \sim 1,6$ ) liée à une teneur en carbone plus importante. Le mode  $\text{TO}_3$  particulièrement actif pour ces échantillons a montré que le matériau est constitué d'une multitude d'anneaux -Si-O-Si- à 3 et 4 membres et que sa structure mime celle de la coésite dans cet intervalle de température. Les angles associés à ces anneaux sont trouvés égaux à 117° environ. Nous en avons conclu que cet effet vibratoire pourrait être le reflet, à l'échelle atomique, de la forme convexe des îlots à l'échelle nanométrique.

Dans une cinquième et dernière partie de notre travail de thèse, nous avons proposé une application concrète des dépôts organosiliciés d'épaisseurs nanométriques. En vertu des besoins actuels très importants dans le domaine de la biodétection dite à haut-débit, nous avons présenté les premières étapes de fabrication d'un laboratoire sur puce à l'échelle nanométrique dont l'originalité repose sur le phénomène d'auto-organisation de la matière au sein d'un pattern réalisé par nanoindentation. Les étapes de construction du dispositif ont compris une réflexion autour des mécanismes d'auto-organisation associés à la croissance des nanoplots de silice sur des substrats patternés par nanoindentation, le choix du substrat de dépôt au travers d'essais de nanoindentation, l'analyse de l'effet des paramètres du patterning sur la croissance des îlots et enfin les étapes de fonctionnalisation de la surface des plots de silice par une approche originale : la chimie click. A l'issue de ce travail, les perspectives sont doubles : elles visent tout d'abord à optimiser l'état de surface des îlots de manière à pouvoir observer la fluorescence des molécules de coumarine ; par ailleurs, la conception puis fabrication d'un réseau micro-fluidique permettant d'abreuver les nano-îlots de manière indépendante serait une des voies possibles pour parvenir à une fonctionnalisation puis à une détection spécifiques.

*Le travail rapporté dans ce manuscrit a donné lieu à 5 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture, 5 proceedings et 7 communications orales/poster. Une liste détaillée de ces documents est fournie en annexe H.*



# Annexe A

## Propriétés thermiques du module Peltier et informations pratiques

### Informations pratiques : conception de l'échangeur thermique

Le module Peltier utilisé est l'élément central de l'échangeur thermique développé (Fig. A1). Il s'agit ici du modèle Z02T21 MD de la marque ELECTRONIC. Ses dimensions sont de 40x40x3,8 mm. Le courant maximum applicable est de 6A pour une tension maximale de 37,8V. Le nombre de couples élémentaires N-P contenus dans le module vaut 80.

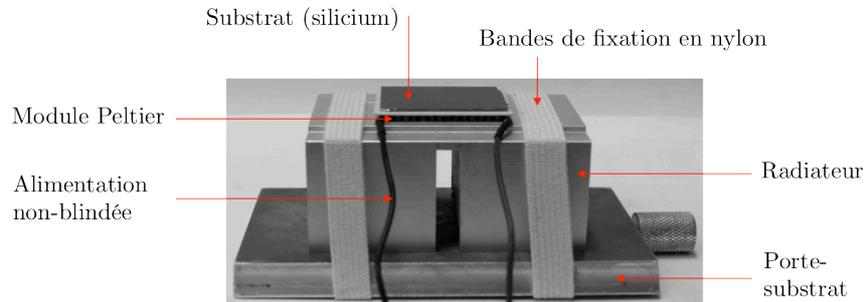


Fig. A.1 - Photographie du système de refroidissement par module Peltier utilisé. La configuration représentée est non-blindée et ne comporte pas de ventilateur. Pendant le dépôt, les bandes en nylon recouvrent la périphérie du substrat.

Le substrat relie par conduction la zone de dépôt avec la face froide du Peltier. Il est en silicium (conductivité thermique = 148W/m/K) ce qui est très largement suffisant pour garantir un gradient négligeable ( $<0,5^{\circ}\text{C}$ ) entre sa face côté module et sa face côté dépôt. Il est inutile de le doper (la conductivité thermique du silicium dopé par le bore à raison de  $10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> par exemple n'excède pas 190 W/m/K). Le substrat intervient toutefois de manière non négligeable dans la performance thermique globale via les flux thermiques parasites qu'il collecte et impose à la face froide du module Peltier (convection avec l'air interne, conduction via les bandes de fixation au radiateur). Il convient donc de minorer ces flux indésirables pour obtenir un meilleur refroidissement de la surface du substrat. Ainsi, les bandes de fixation du radiateur sont en nylon qui est un matériau faiblement conducteur thermique (conductivité thermique = 0,2 W/m/K). L'épaisseur des bandes est inférieure à 1 mm. Si des fils métalliques (cuivre) étaient utilisés, ils feraient remonter d'environ 5°C la température de la surface. Par ailleurs, dans le cas où l'on ne souhaite pas faire jouer au substrat un rôle de piège à vapeur d'eau susceptible de geler sur les bords au cours du dépôt), il est envisageable d'isoler du mieux possible la périphérie de celui-ci avec des plaques de polyuréthane rigides apposées à la manière d'un masque. Dans ce cas, le gain est de l'ordre de 4°C sur la température de surface du centre du dépôt.

La graisse thermique conductrice (invisible sur la photographie) est un aussi un élément essentiel dans les performances thermiques du système complet. Cette graisse assure le contact thermique entre le

substrat et la face froide du module Peltier et entre la face chaude du module Peltier et le radiateur. Pour chaque contact, le gradient thermique est proportionnel à la puissance thermique transférée (en W) multipliée par la conductance de contact (en  $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ ). Cette conductance de contact est très dépendante de l'état de surface des matériaux accolés, de la pression de contact et de la présence de "produit" intermédiaire d'interface. Pour fixer les ordres de grandeur, un contact sec « métal / métal » brut d'usinage sans pression de contact démesurée correspond à une conductance de contact de l'ordre de  $500 \text{ W}/\text{m}^2/\text{K}$ . Cela signifie que, pour une surface identique à notre module Peltier ( $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ), on aura un gradient de  $5,5^\circ\text{C}$  pour  $1 \text{ W}$  transféré par le contact. Or, comme il arrive sur la face chaude une puissance de l'ordre de  $50 \text{ W}$ , on aurait, en contact sec, un gradient de l'ordre de  $275^\circ\text{C}$ , certainement destructeur. En utilisant une graisse d'interface thermique conductrice, on obtient une conductance de contact de l'ordre de  $5000 \text{ W}/\text{m}^2/\text{K}$ . Le gradient à l'interface substrat / face froide du Peltier sera alors de l'ordre de  $1^\circ\text{C}$ , mais d'environ  $10^\circ\text{C}$  à l'interface face chaude du Peltier / radiateur.

## Vérification des données du constructeur

Les premières caractéristiques du module Peltier mesurées ont été celles fournies par le constructeur (SELECTRONIC). Cette vérification a consisté à mesurer la réponse en température simultanée de chacune des faces du module Peltier seul (quand aucun radiateur ni ventilateur ne lui sont associés) soumis une rampe d'intensité et de tension donnée, ceci à l'aide d'un thermomètre de contact. Le but est ainsi de vérifier la linéarité de la différence de température ( $\Delta T$ ) garantie par le fabricant. Les résultats sont consignés dans le graphe ci-dessous (figure A.2). Ces résultats valident la linéarité de  $\Delta T$ .

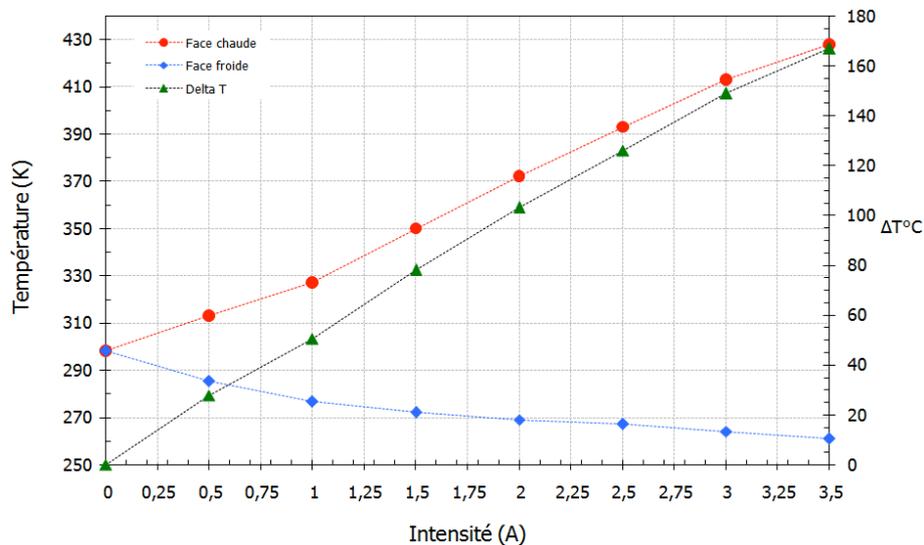


Fig. A.2 – Vérification des données-constructeur. Evolution de la température des faces chaude et froide du module Peltier et de la différence entre celles-ci en fonction de l'intensité appliquée. La linéarité de la différence de température est vérifiée.

# Annexe B

## Protocole expérimental de dépôt

### Préparation du substrat

- Si les dépôts à réaliser sont d'épaisseurs micrométriques
  - Nettoyage du substrat à l'éthanol
  - Séchage à l'argon (éviter de toucher le substrat avec les doigts)
- Si les dépôts à réaliser sont d'épaisseurs nanométriques
  - Nettoyage du substrat à l'acide fluorydrique (5 secondes)
  - Nettoyage à l'éthanol
  - Séchage à l'argon (éviter de toucher le substrat avec les doigts)
- Si le substrat doit être régulé en température :
  - Le découper au format  $4 \times 4 \text{ cm}^2$
  - Enduire sa face non polie avec de la graisse thermique Arctic Silver puis accoler le substrat au module Peltier en utilisant des gants
  - Maintenir une pression sur le substrat pendant au moins dix secondes
  - Fixer les lanières en nylon (elles doivent venir en périphérie du substrat)
  - Vérifier le blindage de l'alimentation, des fils et du module Peltier
  - Brancher le fil noir du Peltier sur le connecteur noir (ou bleu) de l'alimentation et le fil rouge sur le connecteur rouge (parfois jaune)
  - Vérifier le fonctionnement en appliquant une intensité de 3A pendant 5 secondes (la surface doit s'embuer très légèrement)

### Mise en route de la PECVD

- Ouvrir la circulation d'eau (2 vannes d'ouvertures)
- Allumer l'extraction
- Mettre en route la ventilation de la machine
- Ouvrir la bouteille d'argon (gaz apporté dans l'enceinte de la machine)
- Introduire le précurseur liquide en ouvrant le bouchon situé en haut du conteneur, ici HMDSO, en vérifiant que la vanne inférieure est bien fermée et ouvrir la vanne située en haut du conteneur de précurseur
- Programmer la puissance nécessaire sur le générateur
- Programmer l'intensité nécessaire sur le générateur du module Peltier
- Mettre en place le substrat dans l'enceinte en vérifiant que ce dernier est bien fixé au porte-substrat : position initiale :  $x = 0$  ;  $y = 5$

- Régler la position du substrat à l'aide de la commande informatique afin que le substrat soit placé au dessus de la torche :  $x = 25$  ;  $y = 25$
- Abaisser le substrat afin qu'il soit séparé d'une distance de 30mm de la source plasma. (le chiffre sur le haut de l'aimant correspond à 38 mm)
- Régler préalablement les pressions au sein du système (Figure 4) :
  - Régler le flux arrivant dans le précurseur pour l'entraîner dans le plasma (position 1 sur l'appareillage :  $V_0 = 30$ )
  - Fixer le régulateur de pression à 3,4 bar (position 2 sur l'appareillage :  $V_0 = 3,4$ )
  - Si la pression en bouteille est inférieure à 50 bars, régler  $V_0 = 3,2$ )
  - Fixer le flux total à la valeur désirée (flux d'argon ne passant pas dans le précurseur liquide et alimentant l'enceinte en gaz) (position 3 sur l'appareillage :  $V_0 = 15$ )
- Ouvrir la vanne de mur permettant de gérer la pression dans le système puis ouvrir la vanne située au-dessus du conteneur de précurseur (Figure 3) afin de stabiliser la pression dans l'ensemble du système
- Attendre quelques secondes pour la stabilisation
- Fermer ces deux vannes après stabilisation
- Gérer les pressions au sein du système
  1. Ouvrir le flux arrivant dans le précurseur en fixant :  $1 = V_0$
  2. Fixer le régulateur de pression :  $2 = V_0$
  3. Ouvrir le flux total :  $3 = V_0$
- Veiller à ce que la quantité de précurseur ne descende jamais à 0 sccm pendant le dépôt, même ponctuellement
- Démarrer le générateur (la consigne de puissance a été préalablement renseignée)
- Amorcer le plasma à l'aide d'une aiguille métallique
  - Si le substrat est régulé en température, réaliser l'étape 1 après une 1min30 d'exposition du substrat (afin d'évacuer l'eau condensée et jusqu'à l'équilibre thermique)
- Fermer l'enceinte

## Arrêt de la PECVD après dépôt

- Coupure de micro-ondes dès le temps de dépôt écoulé
- Arrêter les flux de gaz arrivant dans l'enceinte
  1. Arrêter rapidement le régulateur de pression :  $2 = V-$
  2. Arrêter le flux total :  $3 = V-$
  3. Arrêter le flux arrivant dans le précurseur :  $1 = V-$
- NB : Ces deux dernières étapes peuvent se faire dans l'ordre souhaité
- Ouvrir l'enceinte
- Relever le porte-substrat en croisillon
- Régler la position du substrat afin de pouvoir le sortir de l'enceinte :  $x = 0$  ;  $y = 5$
- Retirer le porte substrat (lorsque le module Peltier est utilisé, vérifier sa température au préalable)
- Retirer le substrat
- Retirer la graisse thermique tant que le substrat est encore tiède et la stocker
- Nettoyer immédiatement la face non-polie à l'acétone
- Positionner le générateur générant les micro-ondes sur OFF
- Si un autre dépôt est nécessaire, attendre au moins dix minutes pour laisser la machine redescendre à température ambiante.
- Fermer la bouteille de gaz d'argon

- Vider le circuit de gaz en mettant toutes les consignes sur V+
- Mettre toutes les consignes sur V-
- Arrêter la ventilation
- Couper la circulation d'eau



## Annexe C

# Conception d'un système d'allumage de la torche

### Contexte

L'inconvénient majeur du système d'allumage de la torche à injection axiale est de devoir introduire manuellement une tige métallique au niveau de la buse pour concentrer les micro-ondes et déclencher l'allumage. Cette courte étape engendre une exposition de la main et du bras de l'utilisateur aux micro-ondes à l'intérieur du réacteur. Suite à la modélisation CAO de la torche sous Solidworks® (accessible librement au travers des liens suivants : <http://cl.ly/0n0e2I1l410x> (O.S. Windows) et <http://cl.ly/38164605312g> (O.S. Mac)), un système d'allumage extérieur au réacteur a été ajouté au modèle puis fabriqué selon les cotations définies. Ce système permet de travailler avec le réacteur fermé pendant toute la durée où le plasma est allumé et évite d'exposer l'utilisateur aux micro-ondes. Ce système peut être visualisé en sélectionnant l'option « allumage sur le côté » dans l'onglet « configuration » du fichier CAO téléchargeable à partir des liens ci-dessus.

### Détail du système

Le détail du système d'allumage développé est présenté sous forme de dessins techniques aux pages suivantes de cette annexe. En outre, deux prises de vue CAO du système intégré au réacteur sont présentées ci-dessous (Figure C.1). Concernant les matériaux employés, le corps de la partie mobile (*i.e.* « la tige d'allumage ») est en alumine tandis que son extrémité est en fer. Le reste du dispositif est en aluminium.

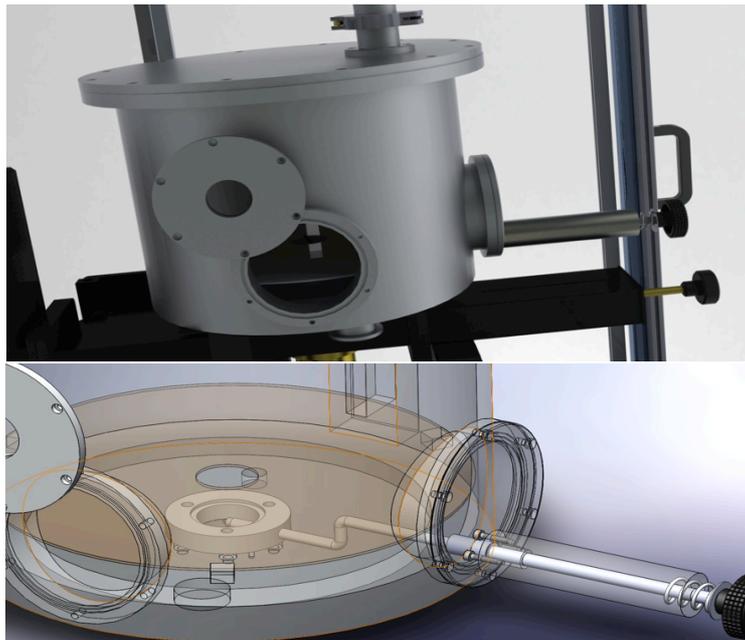
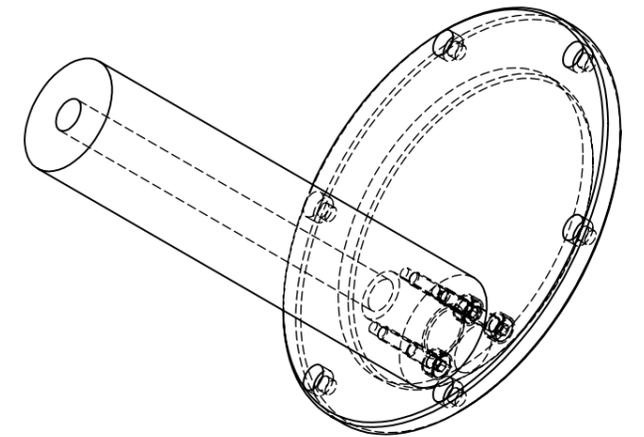
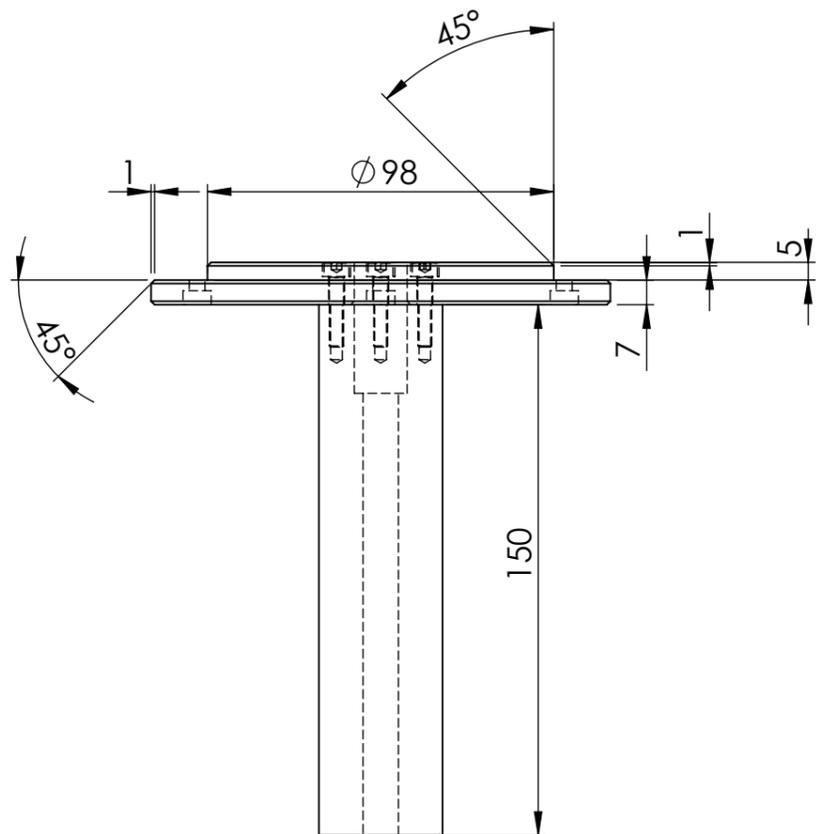
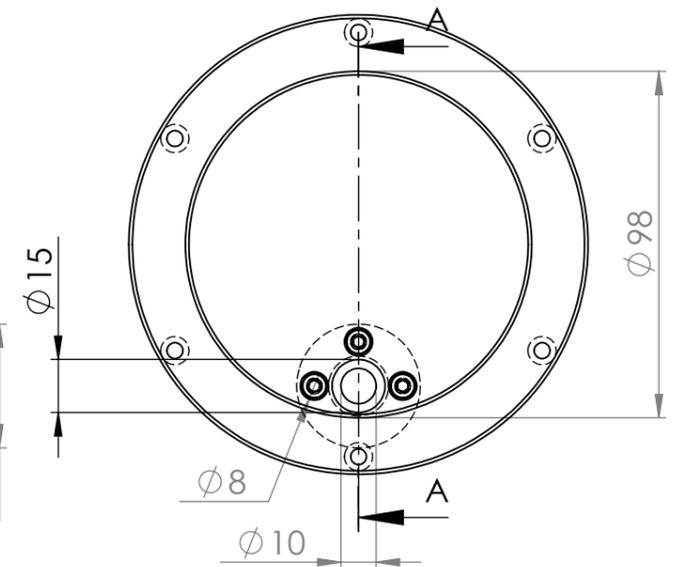
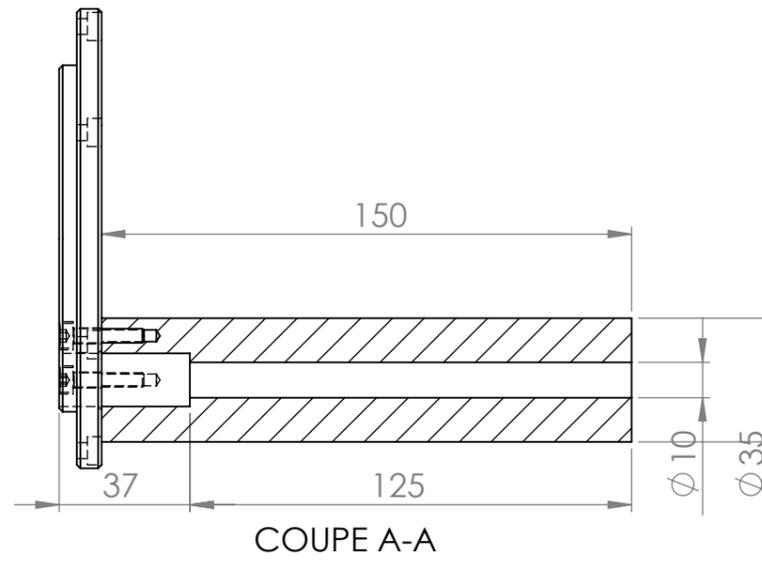
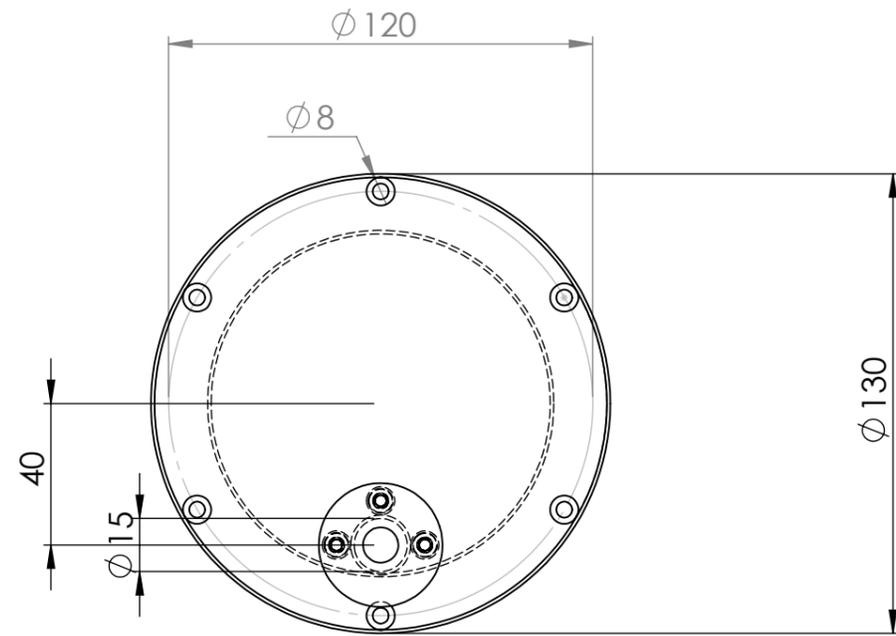
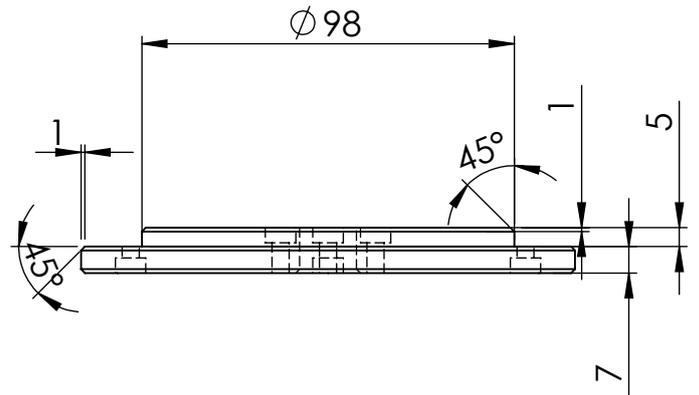
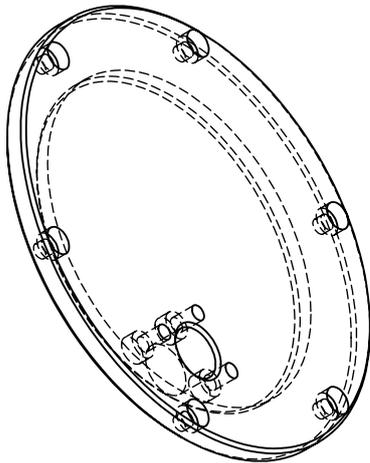
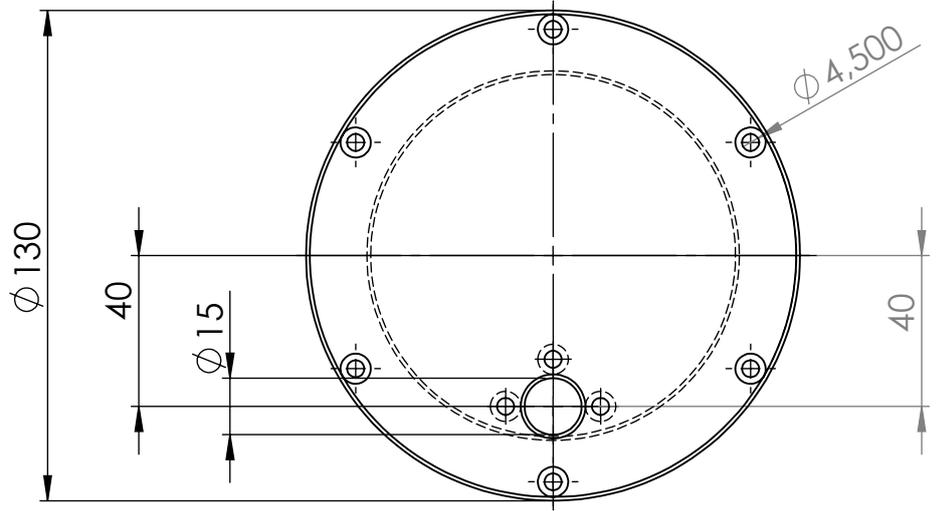


FIG. C.1 – Prises de vue CAO du système d'allumage de la torche. L'image supérieure présente une vue extérieure du réacteur tandis que l'image inférieure est une vue de l'intérieur par transparence.



SAUF INDICATION CONTRAIRE: LES COTES SONT EN MILLIMETRES ETAT DE SURFACE: TOLERANCES: LINEAIRES: ANGULAIRES:				FINITION:		CASSER LES ANGLES VIFS		NE PAS CHANGER L'ECHELLE		REVISION	
								TITRE: <b>Systeme d'allumage orienté</b>			
AUTEUR				NOM		SIGNATURE		DATE		No. DE PLAN	
VERIF.										A3	
APPR.											
FAB.											
QUAL.								MATERIAU:		Echelle: 1:2	
								MASSE:		FEUILLE 1 SUR 1	



SAUF INDICATION CONTRAIRE:  
LES COTES SONT EN MILLIMETRES  
ETAT DE SURFACE:  
TOLERANCES:  
LINEAIRES:  
ANGULAIRES:

FINITION:

CASSER LES  
ANGLES VIFS

NE PAS CHANGER L'ECHELLE

REVISION

	NOM	SIGNATURE	DATE		
AUTEUR					
VERIF.					
APPR.					
FAB.					
QUAL.				MATERIAU:	
				MASSE:	

TITRE:

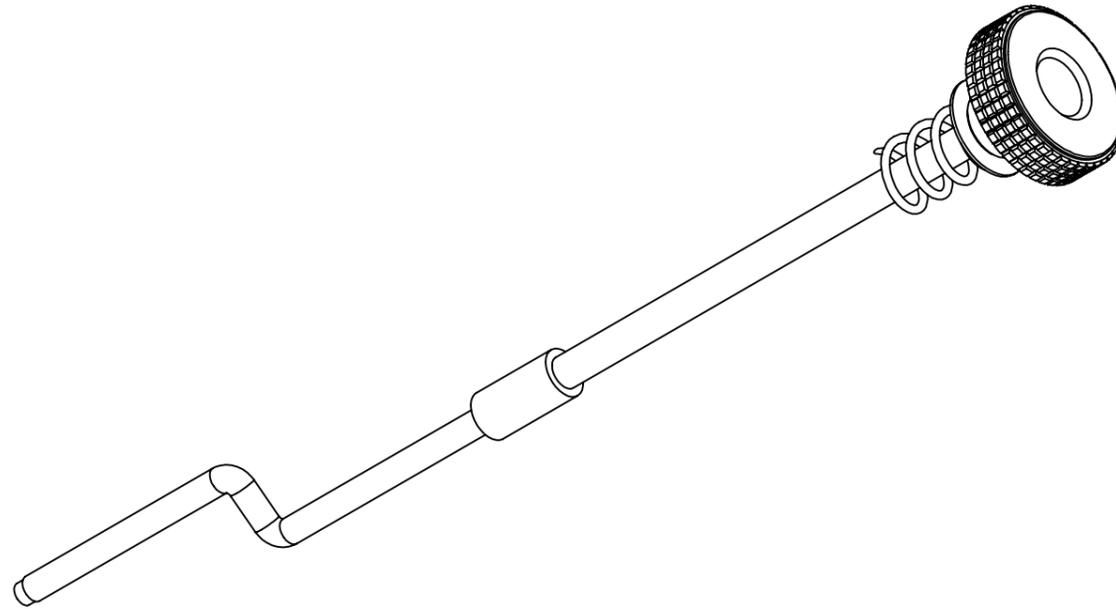
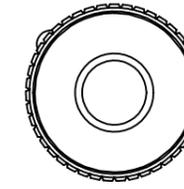
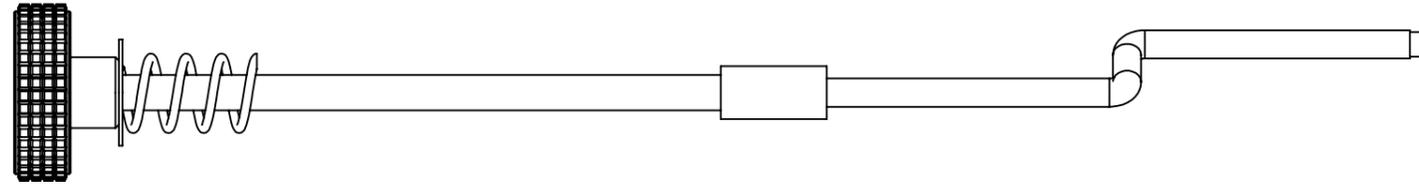
No. DE PLAN

Porte

A4

ECHELLE:1:2

FEUILLE 1 SUR 1



No. ARTICLE	NUMERO DE PIECE	DESCRIPTION	Défaut/QTE
1	Tige	A usiner	1
2	Poignée	Emile Maurin	1
3	Rondelle	Standard	1
4	Ressort	Diam 10 intérieur	1
5	Tige plastique	A usiner	1
6	ISO 4762 M4 x 10 --- 10C	Standard	1

SAUF INDICATION CONTRAIRE: LES COTES SONT EN MILLIMETRES		FINITION:		CASSER LES ANGLES VIFS		NE PAS CHANGER L'ECHELLE		REVISION	
ETAT DE SURFACE:									
TOLERANCES:									
LINEAIRES:									
ANGULAIRES:									
	NOM	SIGNATURE	DATE			TITRE:			
AUTEUR						Tige d'allumage porte			
VERIF.									
APPR.									
FAB.									
QUAL.					MATERIAU:	No. DE PLAN		A3	
					MASSE:	ECHELLE:1:2		FEUILLE 1 SUR 1	

## Annexe D

# Calcul de la surface rayonnée observée par pyrométrie

A cause de l'angle de visée du pyromètre ( $\neq 90^\circ$ ), la zone visée prend la forme d'une ellipse et non plus d'un disque (Fig. D.1). Pour des angles supérieurs à  $20^\circ$ , cette déformation doit être prise en compte dans le calcul de la température de surface. Cette correction modifie d'au minimum 5% la valeur de température rapportée par le pyromètre par rapport à une observation effectuée à la verticale de l'échantillon analysé.

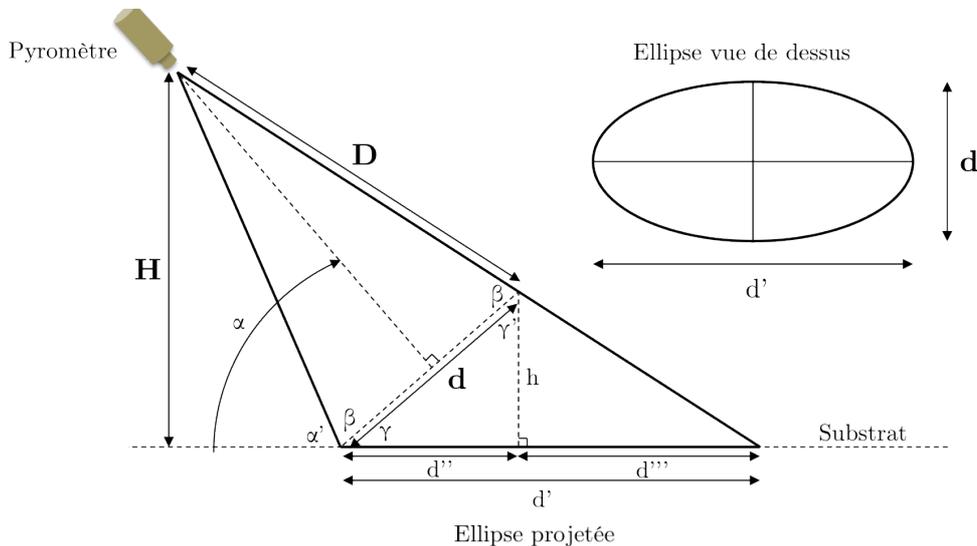


FIG. D.1 – Projection géométrique du montage pyrométrique et paramètres de calcul.

L'aire de l'ellipse projetée peut être exprimée à partir des seules valeurs de  $H$ ,  $D$  et  $d$ . Précisons que  $d$  et  $D$  ne sont pas des paramètres indépendants : la fonction  $d=f(D)$  est généralement donnée dans les tables de chaque pyromètre lorsque les valeurs de  $D$  sont très élevées. Dans le cas du pyromètre utilisé dans ce travail (IRCON mini RT 430-18F-4), cette fonction s'écrit  $d=0,5D+7,99$  (mm). L'aire  $S$  de l'ellipse projetée s'écrit :

$$S = \pi \left(\frac{d}{2}\right) \left(\frac{d'}{2}\right) \quad \text{EQ. D.1}$$

avec

$$d' = \sqrt{d^2 - d^2 \sin^2(A)} + d \sin(A) \tan \left( 180 - \arctan \left( \frac{2D}{d} \right) - \arccos \left( \frac{h}{d} \right) \right) \quad \text{EQ. D.2}$$

et

$$A = 180 - \arcsin \left( \frac{H}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + D^2}} \right) - \arctan \left( \frac{2D}{d} \right) \quad \text{EQ. D.3}$$

La feuille de calcul Excel permettant de déterminer la surface elliptique  $S$  a été mise en ligne sur un cloud prévu à cet effet. Elle est téléchargeable librement à partir du lien suivant : <http://cl.ly/120w260j2K3d>. Une copie d'écran de cette feuille est visible ci-dessous (Fig. D.2). Dans ce même classeur, le lecteur pourra également trouver des tableaux de conversion tension-température servant au calibrage du pyromètre utilisé dans notre travail.

Calcul de la surface rayonnée sur le pyromètre			
	Abbréviation	Valeur	radians
Hauteur (mm)	H	58	
Distance (mm)	D	100	
Diamètre du spot (mm)	d	15	
Inclinaison (°)	alpha	59,8862668	1,0452
	radians	degrés	
alpha'	0,617	35,336	
beta	1,496	85,711	
gamma	1,029	58,953	
Somme	3,142	180,0	
	radians	degrés	
gamma'	0,655	37,523	
delta	0,991	56,766	
D'	100,281		
h	12,851		
d''	7,736		
d'''	19,6131835		
Demi grand axe	d'/2	13,6746741	
Demi petit axe	d/2	7,5	
<b>Surface mesurée</b>	<b>322,202</b>	<b>mm<sup>2</sup></b>	
(aire de l'ellipse de déformation)			

Instructions	
	ne pas modifier
	ne pas modifier
	à remplir
	détrompeurs
	résultat

FIG. D.2 – Copie d'écran de la feuille de calcul Excel permettant d'estimer l'aire rayonnée sur le pyromètre en fonction de sa position dans l'espace.

# Annexe E

## Spectres RBS et ERDA

Les spectres RBS et ERDA de l'échantillon réalisé avec une température de substrat valant 90°C (*cf.* section 4.3.2.3) sont reportés dans cette annexe. Les conditions d'acquisition sont rappelées ci-dessous. Les analyses ont été réalisés par la société Arcane<sup>®</sup>.

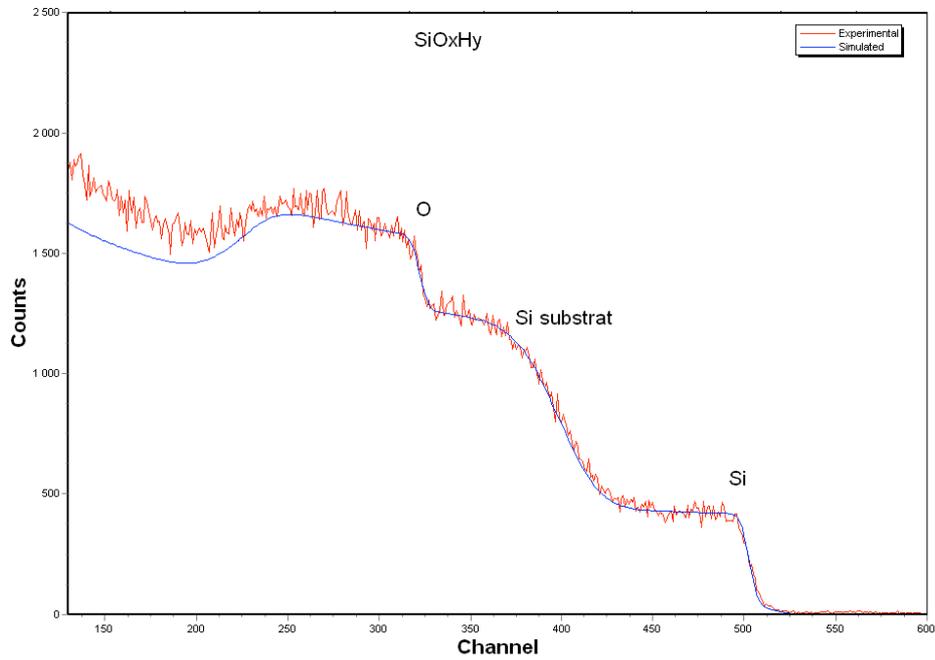
### Conditions expérimentales RBS

Les échantillons ont été placés dans la chambre d'analyse sous un vide de  $2,7 \cdot 10^{-4}$  Pa, la zone à étudier étant située face au faisceau de particules incidentes. Ce dernier est constitué d'un flux d'ions He<sup>+</sup> 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<sup>2</sup>. Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles ont été détectées à 160° par rapport à la direction initiale.

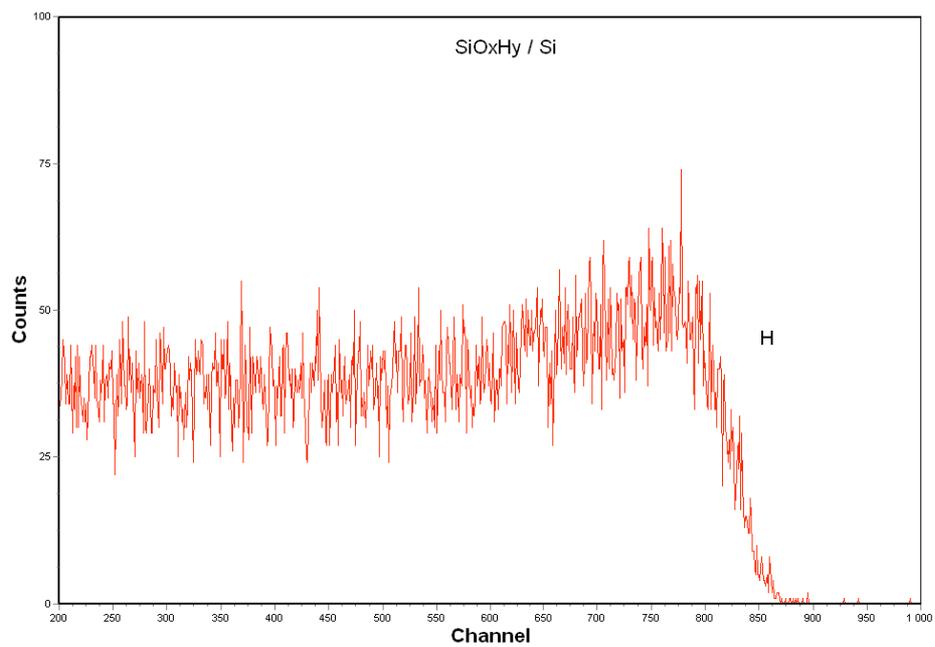
### Conditions expérimentales ERDA

Les particules incidentes rétrodiffusées par les noyaux des atomes cibles ont été détectées à 20° par rapport à la direction initiale. Le faisceau He<sup>+</sup> émis possédait une énergie égale à 2,2 MeV formant sur la cible un courant incident de 4 nA pour une surface elliptique de dimension 1\*3 mm, la profondeur de la matière analysée étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche : environ 500 nm.

**SPECTRE RBS EXPERIMENTAL :**  
**He<sup>+</sup> 2,2 MeV;  $\alpha=10^\circ$ ;  $\vartheta=160^\circ$**



**SPECTRE ERDA EXPERIMENTAL :**  
**He<sup>+</sup> 2,2 MeV;  $\alpha=80^\circ$ ;  $\vartheta=20^\circ$**



# Annexe F

## Principe de la *Modified Simplex Method*

La *modified simplex method* (ou méthode du simplexe modifiée) compense l'un des inconvénients de la *basic simplex method* : elle autorise des pas variables et permet donc d'augmenter le pas dans la direction des meilleurs points lorsque loin de l'optimum, ou de le diminuer à l'approche de l'optimum. Pour construire les simplexes, il est nécessaire de mettre en place une loi algorithmique d'expansion ou de contraction du pas en fonction des valeurs de la désirabilité  $\sigma$  en chaque sommet du simplexe. Pour cela, les sommets doivent être classés par désirabilité décroissante. Dans le cas où le nombre  $p$  de facteurs est égal à 2, on utilise la terminologie suivante : les trois points sont nommés B (*Best*), N (*Next to the worst*) et W (*Worst*). On calcule ensuite la position de l'isobarycentre G des  $p-1$  meilleurs points, en excluant W. Dans le cas  $p = 2$ , G est donc le milieu du segment BN. On en déduit la position du symétrique de W par rapport à G, qui sera noté R (initiale de *Reflected vertex*). On mesure alors la désirabilité de R et on la compare à celle des trois autres points B, R, W. En fonction des valeurs de  $\sigma$  en chacun des points définis, 4 cas sont à distinguer.

**Cas n°1 :**  $\sigma_R > \sigma_B$ . Le point R est meilleur que le meilleur du simplexe en cours. Cela incite à continuer l'exploration dans la direction définie par ce point. Un nouveau point E appelé extension est alors défini selon :  $\overline{GE} = k \cdot \overline{GR}$  où  $k$  est le coefficient d'expansion. Le choix de  $k$  est libre, toutefois la valeur la plus souvent utilisée est  $k = 2$ . La figure F.1 ci-dessous montre les positions des points W, N, B, G, R et E.

- Si  $\sigma_E < \sigma_R$ , le point R remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe est (RBN).
- Si  $\sigma_E > \sigma_R$ , le point E remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe est (EBN). Remarquons qu'il aurait été possible de conserver le simplexe (BRE) car  $\sigma_R > \sigma_B$  donc, *a fortiori*,  $\sigma_R > \sigma_N$ . On ne le fait pas car on souhaite limiter la déformation du simplexe, et en premier lieu, son aplatissement : celui-ci risque en effet de conduire à la dégénérescence du simplexe et à l'immobilisation de la procédure.

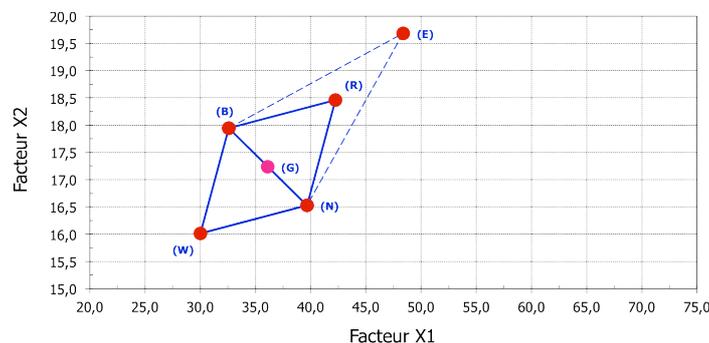


FIG. F.1 – Phase d'extension du simplexe avec  $k'=2$ .

**Cas n°2 :**  $\sigma_N < \sigma_R < \sigma_B$ . Dans ce cas, la direction de R n'est ni très bonne, ni très mauvaise et le point R remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe défini est (BRN).

**Cas n°3 :**  $\sigma_W < \sigma_R < \sigma_N < \sigma_B$ . Le point R constitue ici une amélioration par rapport au point W mais s'éloigne peut-être trop du segment [BN], dont les désirabilités sont meilleures que celle de R. On définit alors un nouveau point  $C_R$  appelé contraction du côté de R :  $\overline{GC_R} = k' \cdot \overline{GR}$ , où  $k'$  désigne le

coefficient de contraction (souvent fixé à  $1/2$ ). La figure F.2 ci-après représente les positions des points W, N, B, G, R et  $C_R$ .

- Si  $\sigma_{CR} < \sigma_R$ , on abandonne l'idée de la contraction et R remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe défini est donc (BNR).
- Si  $\sigma_{CR} > \sigma_R$ , le point  $C_R$  remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe est (BNC<sub>R</sub>).

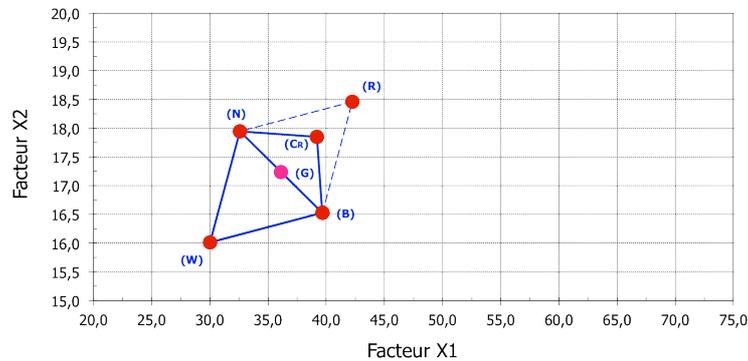


FIG. F.2 – Phase de contraction du simplexe du côté de R avec  $k' = 1/2$ .

**Cas n°4 :**  $\sigma_R < \sigma_W$ . En s'éloignant de W, il peut être préférable de ne pas franchir le segment [BN], dont les désirabilités sont meilleures que celle de R : l'optimum se situe peut-être à l'intérieur du simplexe. On définit alors un nouveau point  $C_W$  appelé contraction du côté de W par  $\overrightarrow{GC_W} = -k' \cdot \overrightarrow{GR}$ , où  $k'$  désigne le coefficient de contraction (souvent fixé à  $1/2$ ). La figure F.3 montre les positions des points W, N, B, G, R et  $C_W$ .

- Si  $\sigma_{CW} < \sigma_W$ , on abandonne l'idée de la contraction, le simplexe est inchangé et comme dans le cas du simplexe basique, le nouveau point candidat est le symétrique du sommet N par rapport à G, milieu du côté [WB] (figure F.4)
- Si  $\sigma_{CW} > \sigma_W$ , le point  $C_W$  remplace le point W dans le simplexe. Si  $p = 2$ , le nouveau simplexe est défini par (BNC<sub>W</sub>).

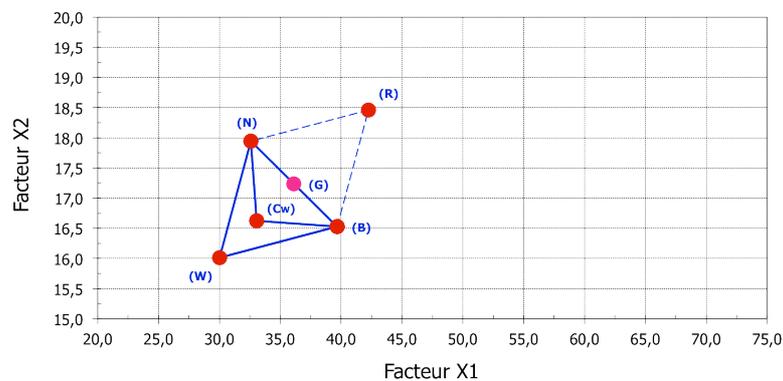


FIG. F.3 – Phase de contraction du simplexe du côté de W avec  $k' = 1/2$ .

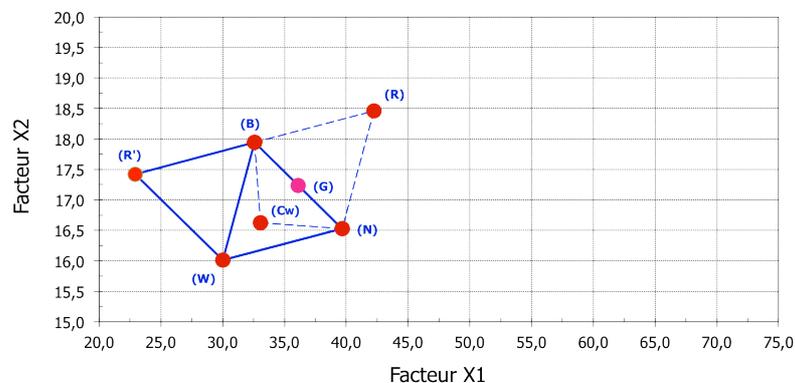


FIG. F.4 – Cas d'une contraction refusée

Dans le cadre de note travail, l'algorithme de la *Modified Simplex Method* a été programmé sous Excel. Même si le programme en question est moins performant que les logiciels actuellement

disponibles sur le marché, il reste toutefois intéressant au regard des structures conditionnelles développées, qui sont relativement complexes. La feuille de calcul Excel a été mise en ligne sur un cloud prévu à cet effet. Elle est téléchargeable librement à partir du lien : <http://cl.ly/1O3b372T143i>. Afin de conserver l'intégrité des fonctions mathématiques de la feuille de calcul au moment de l'ouverture et sur les différentes versions d'Excel, la mise en place d'un mot de passe a été nécessaire. Ce mot de passe est : **Gyhbvft-7**. Une copie d'écran du classeur est ajoutée ci-dessous (Fig. F.5).

Méthode du simplexe à pas variable					
simplexe initial	Facteur X1	Facteur X2	Réponse	Numero initial des sommets	Cassement des sommets
réglage initial	30,0	16,0	4	3	(W)
Coordonnées des sommets calculés	39,7	16,5	9	2	(N)
(G)	32,6	17,9	12	1	(B)
(N)	36,1	17,2	4	3	(W)
(G - W)	30,0	16,0	4	3	(W)
(R) = (G) + (G - W)	6,1	1,2	14		(R)
(C <sub>0</sub> ) = (G) + (G - W)/2	42,2	18,5			
(E) = (R) + (G - W)			13		(E)
(R) = (G) + (G - N)	48,4	19,7			(E)
simplexe final	Facteur X1	Facteur X2	Réponse	Numero du sommet	Cassement des sommets
Coordonnées des sommets retenus	32,6	17,9	12,0	2	(N)
	42,2	18,5	14	1	(B)
	39,7	16,5	9,0	3	(W)

k		2
p	0,96593	
q	0,25882	

Facteurs		Réglage initial	Unité	Libellé court
Debit de précurseur		30	scm	X1
Debit de gaz plasma/gène		16,01	L/min	X2

DX1		10	0
DX2		2	0

1		(B)
2 <td>(N)</td>		(N)
3 <td>(W)</td>		(W)

(R) > (B)		Rang
Simplexe initial	4	5
(R)	12	3
(E)	14	1
	13	2

(W) < (R) < (N)		Rang
Simplexe initial	4	5
(R)	9	3
(R)	12	2
(C <sub>0</sub> )	14	1
	6	4

(W) > (R)		Rang
Simplexe initial	4	5
(R)	9	3
(R)	12	2
(C <sub>0</sub> )	14	1
	5	4

(G)		31,3	17,0
(N)		39,7	16,5
(G - N)		-8,4	0,4
(R) = (G) + (G - N)		22,9	17,4

tracé graphique		48,4	19,7
tracé graphique		32,6	17,9
tracé graphique		32,6	17,9

case modifiable	
Ne jamais mettre deux valeurs de réponses identiques	

Contact en cas de problème	
0631467394	
xavier.landreau@ensil.uniflm.fr	

Instruction d'utilisation de la feuille	
---	--

FIG. F.4 – Copie d'écran de la feuille de calcul Excel permettant de construire les premiers points d'un simplexe selon la méthode dite modifiée.



# Annexe G

## Modélisation de l'écoulement laminaire non-isotherme du jet d'argon à proximité du substrat

Suite aux mesures de températures par OES, nous nous sommes intéressés à la modélisation hydrodynamique du jet plasma. L'objectif a été d'obtenir des précisions sur l'écoulement du gaz au voisinage du substrat qui pourraient expliquer les résultats issus de la caractérisation des dépôts. Nous présentons ci-dessous les premières étapes de construction de cette modélisation puis quelques résultats.

### Choix d'un modèle à partir du nombre de Reynolds

Ce nombre sans dimension caractérise la nature du régime de l'écoulement d'argon (laminaire, transitoire, turbulent) en représentant le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il relie la vitesse moyenne du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ), sa viscosité dynamique ( $\text{Pa.s}$ ), sa masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) et une longueur de référence selon l'expression :

$$R_e = \frac{\rho \langle v_i \rangle L}{\mu} \quad \text{EQ. G.1}$$

La masse volumique  $\rho$  valant :

$$\rho = \frac{pM}{k_B T} \quad \text{EQ. G.2}$$

En prenant  $p=1 \text{ atm}$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $M_{\text{Ar}}=5,34 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ , on obtient :  $\rho=1,29 \text{ kg.m}^{-3}$ . Par suite, en fixant  $\mu=2,1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$ , en paramétrant la vitesse (5, 10, 25, 50 et  $100 \text{ m.s}^{-1}$ ) et en fixant la longueur de référence à  $L=2 \text{ mm}$  (diamètre de la buse), les variations de Reynolds suivantes en fonction de la température du gaz peuvent être obtenues (figure G.1). Notons que le lien entre la vitesse du gaz et le débit peut s'écrire :

$$v(\text{m.s}^{-1}) = \frac{Q(L.\text{min}^{-1}) \cdot \frac{10^{-3}}{60}}{\pi \cdot R(\text{m})^2} \quad \text{EQ. G.3}$$

Le débit de gaz plasmagène appliqué en entrée de la torche et utilisé pour le dépôt des films présentés aux sections précédentes vaut  $16 \text{ L/min}$ . Il correspond à une vitesse de  $85 \text{ m.s}^{-1}$ . A cette vitesse, les variations de Reynolds montrent que l'écoulement peut être considéré comme laminaire lorsque les températures de gaz sont supérieures à  $1000 \text{ K}$  environ, ce qui est précisément le cas pratiquement partout au sein du plasma et à proximité du substrat (*cf.* section 2.2.1.4). Nous avons donc considéré une approche laminaire dans le cadre de ce modèle.

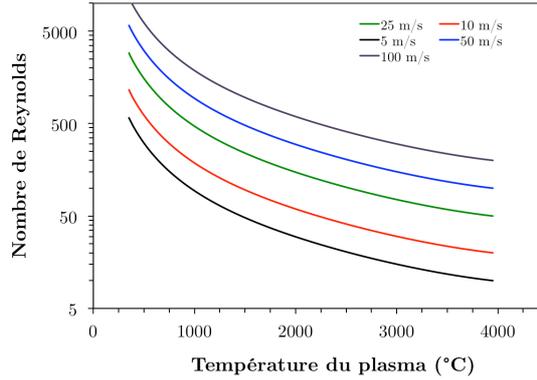


FIG. G.1 – Variations du nombre de Reynolds en fonction de la température du gaz, pour 5 valeurs de vitesse de gaz.

## Domaine de calcul et conditions aux limites

L'écoulement du gaz plasmagène et la thermique sont modélisés à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® qui résout les équations de Navier-Stokes par éléments finis. La géométrie du domaine de calcul est illustrée par la figure G.2. Elle comporte une partie de la buse et du coaxial (en gris) et le plasma (en orange). Une symétrie axiale verticale (sur la gauche du domaine) permet de reconstituer implicitement l'ensemble du volume de la torche.

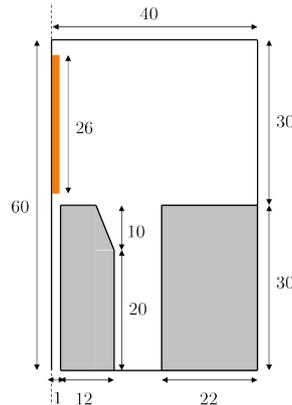


FIG. G.2– Domaine de calcul 2D axisymétrique adopté pour résoudre le module HD. Le plasma (en orange) est localisé à 2 mm à la sortie de la buse. La torche et le coaxial sont colorés en gris.

Cinq conditions aux limites ont été définies pour ce domaine de calcul :

- sur l'axe ( $r=0$ ), des conditions 2D axisymétriques sont utilisées ;
- sur les parois métalliques de la torche, nous imposons  $v = 0$  (correspondant à une condition de « non-glissement »). Nous imposons en outre une condition de « flux convectif » correspondant à  $\vec{n} \cdot (-k\vec{\nabla}T) = 0$  ;
- à l'entrée (en bas à gauche de la figure ci-dessus,  $z=0$ ), nous définissons un profil parabolique de vitesse initial de gaz :

$$v_z(r) = 2\langle v_{iz} \rangle \left[ 1 - \frac{r^2}{R^2} \right] \quad \text{Eq. G.4}$$

où  $R$  désigne le rayon de la buse ;

- sur la paroi du substrat exposée au jet ( $z=60$ ), nous paramètrons la température sur l'intervalle  $[0^\circ\text{C}-120^\circ\text{C}]$ , par pas de  $30^\circ\text{C}$  ;
- à la sortie, nous fixons la pression  $p=1$  atm et une température égale à  $25^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, le substrat est défini (virtuellement) à partir de la bibliothèque matériau de COMSOL comme un wafer de silicium monocristallin d'épaisseur 0,5 mm avec une densité de  $2330 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et une conductivité thermique de  $148 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  considérées comme constantes. Sa

chaleur spécifique massique est également prise constante et égale à  $700 \text{ J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Bien que solidaire d'un porte-substrat en aluminium, ce wafer est 'suspendu' et essentiellement en contact avec l'air sur son autre face. Un coefficient de transfert thermique a donc été appliqué au niveau des conditions thermiques et calculé à partir de la relation :

$$h = 2 \frac{\lambda}{L} \quad \text{Eq. G.5}$$

Dans cette formule,  $\lambda$  est la conductivité thermique de l'air égale à  $2,42.10^{-2} \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $L$  une longueur caractéristique égale au diamètre du substrat, soit 8 cm. A.N. :  $h=0,6 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$ .

Pour la partie thermique, une source de chaleur a été appliquée sur 5 sous-domaines rectangulaires limitant le plasma. Cette source s'étend au total sur  $26 \text{ mm}^1$  de hauteur et 1 mm de largeur. Pour chacun de ces domaines, nous imposons une source de chaleur calculée en moyennant la puissance transférée au plasma par unité de volume.

## Réalisation du maillage

Le maillage est un point crucial de la modélisation et doit être bien adapté à la physique des phénomènes en présence, aux gradients et aux zones d'intérêt. La configuration de maillage suivante a été adoptée (figure ci-dessous). Le maillage est plus raffiné au niveau des parois et dans la zone d'injection. Par ailleurs, un écart de plusieurs mailles entre les parois et la source de chaleur est respecté. La partie dans laquelle le jet se développe est composée de 12 sous-domaines : 6 dans la hauteur comme pour la configuration précédente et deux dans la largeur. Ces domaines permettront d'appliquer par la suite un profil axial et radial de température. Afin de respecter l'ensemble des contraintes et de pouvoir mailler au mieux la géométrie du système, celle-ci a été décomposée en plusieurs sous-domaines possédant chacun leur propre maillage (6 domaines au total).

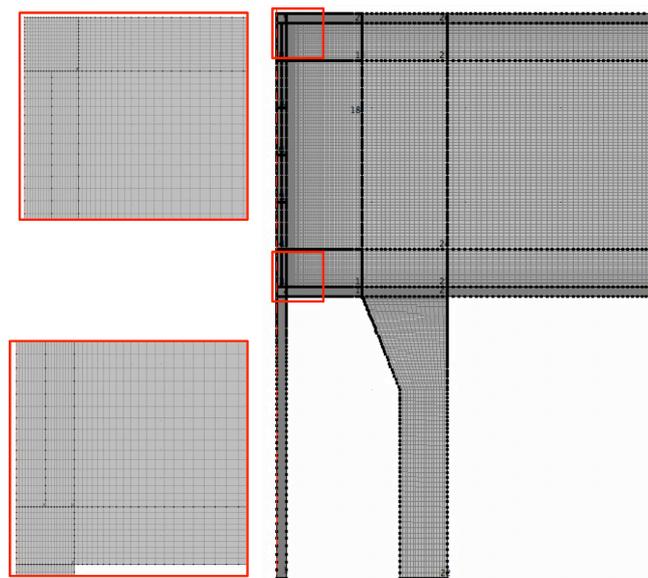


FIG. G.3 – Maillage du domaine expérimental utilisé pour la simulation non-isotherme du jet d'argon (17906 mailles).

Dans la figure ci-dessus, le maillage est bien plus raffiné dans les zones d'intérêt (sortie de la buse et interphase plasma-substrat) que dans le reste de la géométrie. Pour l'ensemble du domaine, le ratio de taille entre deux mailles adjacentes n'excède jamais 1,2.

<sup>1</sup> Même si la longueur du plasma est géométriquement limitée à 30 mm, il a été nécessaire de raccourcir cette distance de 4 mm sur le modèle afin de diminuer les gradients de propriétés sur un nombre réduit de mailles et d'obtenir plus facilement une convergence. Nous avons donc retiré 2 mm entre le sommet de la buse et la partie inférieure du plasma, puis 2 mm entre l'extrémité du plasma et le substrat.

## Premiers résultats

Les résultats suivants ont été obtenus (figures G.4). Dans l'état actuel de notre travail, nous avons pu obtenir une convergence uniquement pour des vitesses de gaz inférieures à 20 m/s. Ces points de convergence ont été atteints à l'aide du solveur PARDISO paramétré « par couple », c'est à dire mettant en jeu un couple de 2 paramètres (vitesse et température) prenant des valeurs croissantes jusqu'à leurs valeurs de consigne. Notons toutefois que les valeurs de vitesse de gaz (et donc de débit) étudiées en simulation sont très inférieures à celles employées pendant nos expériences. En effet, nous n'avons pas encore réussi à obtenir une convergence pour des vitesses supérieures.

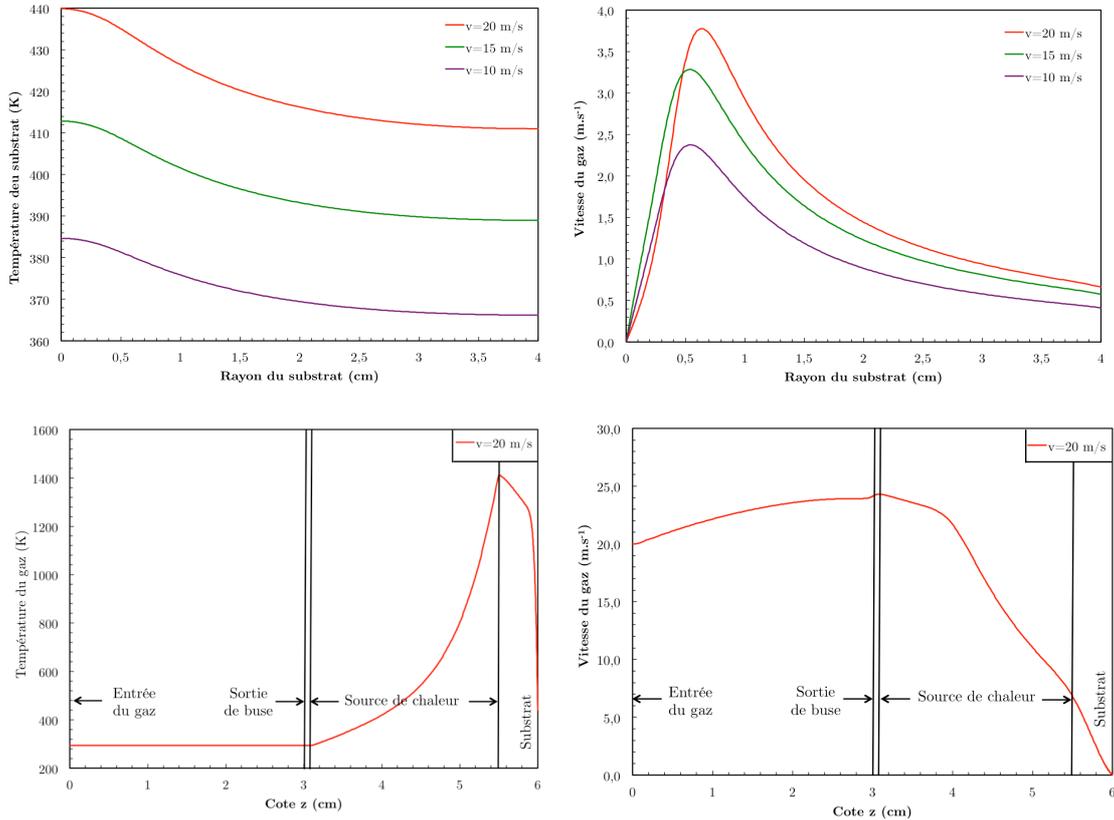


FIG. G.4 – Température radiale du substrat (en haut à gauche) ; Vitesse (normée) du gaz dans la couche limite du substrat (en haut à droite) ; Température et vitesse du gaz sur l'axe de symétrie  $z$  (en bas)

Nous constatons toutefois que les profils radiaux de température de surface du substrat reproduisent les profils établis expérimentalement dans la thèse de S.S. Asad, ce qui est prometteur pour la suite. Par ailleurs l'allure de la courbe présentant l'évolution de la température du gaz en fonction de la cote  $z$  (image en bas à gauche) est également encourageante car elle reproduit globalement l'allure de température déterminée par OES et par la fusion de matériaux rapportée au chapitre IV. Enfin, la figure présentant l'évolution de la vitesse du gaz au voisinage du substrat est intéressante : une augmentation brutale de cette vitesse (normée) est constaté à 7 mm environ du centre du substrat. Elle fixe la limite du « volume d'arrêt » évoqué au chapitre IV.

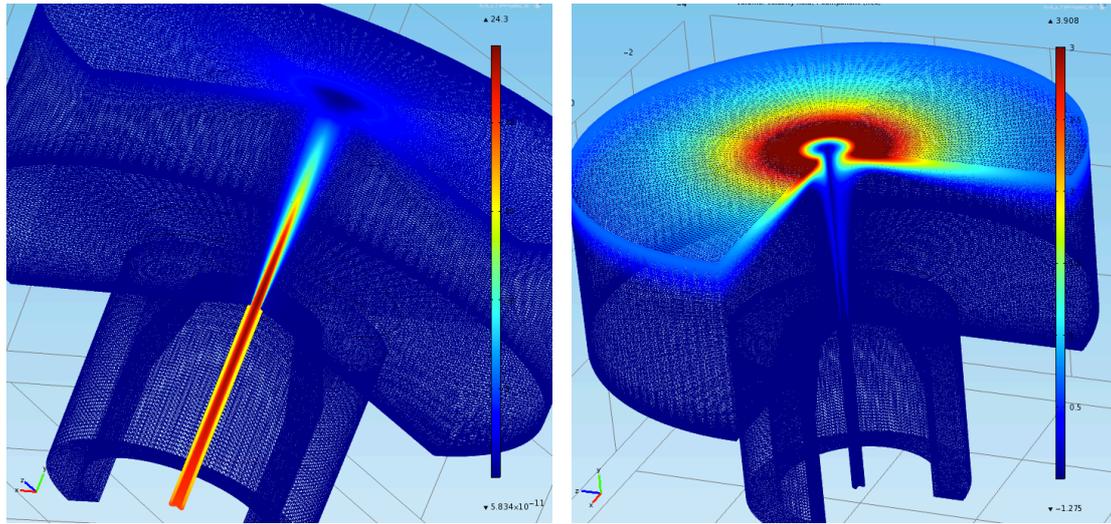


FIG. G.5 – Reconstitution tridimensionnelle des composantes  $z$  (à gauche) et  $r$  (à droite) de la vitesse du gaz.



# Annexe H

## Liste de publications

### JOURNALS

Landreau, X., Chagnon, P., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Tristant, P., “Tailoring the mechanical properties of  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  films deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch with a Rechtschaffner design of experiments: a pragmatic statistical approach”, Computational Materials Science 60, 32-43 (2012).

Landreau, X., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Tristant, P., “A thorough FTIR spectroscopy study on micrometric  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  films deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch”, accepted manuscript, European Physical Journal D (2012).

Landreau, X., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Laborde, E., Tristant, P., “Ordering of  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Si(100) substrates patterned by nanoindentation”, European Physical Journal D 65 (3), 421-428 (2011).

Landreau, X., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Lory, N., Le Niniven, C., Tristant, P., “Effects of the substrate temperature on the deposition of thin  $\text{SiO}_x$  films by atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA)”, Surface and Coatings Technology 205, 335-341 (2011).

Landreau, X., Lanfant, B., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Bouchkour, Z. Tristant, P., “Deposition of nanometric  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  films at different substrate temperatures by an atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA): first steps towards self-assembled 3-Dimensional nano-sensors”, World Journal of Engineering, issue suppl. 1, 747 (2011).

### PROCEEDINGS

Landreau, X., Boëns, B., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Bouscarrat, B., Zerrouki, R., Tristant, P., 2012, “Functionalization of self-organized networked silica-based nano-islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Au/Si(100) substrates patterned by nano-indentation”, TechConnectWorld2012 congress, Santa-Clara, California, USA (2012).

Landreau, X., Chagnon, P., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Tristant, P., Plan d’expériences pour l’étude des propriétés mécaniques de couches minces de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés à l’aide d’une torche à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique, PLUMEE 2011 congress, Limoges, France (2011).

Landreau, X., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Tristant, P., 2011, “Analyse de films de silice d’épaisseurs micrométriques et nanométriques déposés sur des substrats de température variables à l’aide d’une torche à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique”, GFSV 2011 - 17ème journée du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, Limoges, France, (2011).

Landreau, X., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Asad, S. S., Le Niniven, C., Tristant, P., “Effects of the substrate temperature on the deposition of thin  $\text{SiO}_x$  films by atmospheric pressure microwave plasma torch”, PSE 2010 congress, Garmisch-Partenkirchen, Germany (2010).

Landreau, X., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Asad, S. S., Le Niniven, C., Tristant, P., “Effet de la température du substrat sur le dépôt de couches minces de type  $\text{SiO}_x$  à l’aide d’une torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique”, Matériaux 2010 congress, Nantes, France (2010).

## PRESENTATIONS/CONFÉRENCES

Landreau, X., Dublanche-Tixier, Tristant, P., 2012, “Plasma-surface interactions: relationships between gas phase chemistry and film growth” PSE 2012 - Thirteenth International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 13<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup> September

Landreau, X., Boëns, B., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Bouscarrat, B., Zerrouki, R., Tristant, P., 2012, “Functionalization of self-organized networked silica-based nano-islands deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch on Au/Si(100) substrates patterned by nano-indentation”, TechConnectWorld2012 – Nanotech, Santa-Clara, California, USA, 18<sup>th</sup> – 21<sup>th</sup> June.

Landreau, X., Lanfant, B., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Bouchkour, Z. Tristant, P., 2011, “Deposition of nanometric  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  films at different substrate temperatures by an atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA): first steps towards self-assembled 3-Dimensional nano-sensors”, ICCE 19 - 19<sup>th</sup> annual international conference on composites or nano-ingeneering, Shanghai, China, 24<sup>th</sup> – 30<sup>th</sup> July.

Landreau, X., Lanfant, B., Merle, T., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Tristant, P., 2011, “Analyse de films de silice d’épaisseurs micrométriques et nanométriques déposés sur des substrats de température variables à l’aide d’une torche à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique”, GFSV 2011 - 17ème journée du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle, Limoges, France, 8<sup>th</sup> – 10<sup>th</sup> June.

Landreau, X., Chagnon, P., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Tristant, P., 2011, “Plan d’expériences pour l’étude des propriétés mécaniques de couches minces de type  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  déposés à l’aide d’une torche à injection axiale fonctionnant à la pression atmosphérique”, PLUMEE 2011 – Colloque PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l’Environnement et l’Electronique, Limoges, France, 30<sup>th</sup> may - 1<sup>st</sup> June.

Landreau, X., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Asad, S. S., Le Niniven, C., Tristant, P., 2010, “Effet de la température du substrat sur le dépôt de couches minces de type  $\text{SiO}_x$  à l’aide d’une torche plasma micro-onde fonctionnant à la pression atmosphérique”, Matériaux 2010, Nantes, France, 18<sup>th</sup> – 22<sup>th</sup> October.

Landreau, X., Dublanche-Tixier, C., Jaoul, C., Lory, N., Le Niniven, C., Tristant, P., 2010, “Effects of the substrate temperature on the deposition of thin  $\text{SiO}_x$  films by atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA)”, PSE 2010 - Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 13<sup>th</sup> – 17<sup>th</sup> September.



**Dépôts organosiliciés par torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique :  
de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique**

**Résumé :** Un procédé de dépôt CVD à l'air libre, utilisant une torche micro-onde à injection axiale (TIA), a été développé pour le dépôt de films organosiliciés sur substrats de silicium monocristallins. Les effets et interactions de plusieurs paramètres de réglages de la TIA sur les propriétés physico-chimiques des films ont été déterminés par la mise en œuvre d'un plan d'expériences de Rechtschaffner. L'analyse des résultats a permis d'établir des modèles expérimentaux ou « fonctions de transfert » liant les variables de dépôt aux propriétés des films. Suite aux analyses mathématique, graphique puis statistique des résultats du plan, complétées par la vérification expérimentale des modèles, plusieurs points d'intérêt particuliers – interactions, corrélation inter-réponses – ont été discutés. Les résultats dégagés ont mis en exergue une influence considérable de la température de surface du substrat. Par la suite, l'effet de cette température de surface sur les propriétés structurales et microstructurales des dépôts a été étudié. Pour ce faire, une analyse minutieuse des bandes associées aux vibrations des liaisons Si-O et -OH a été mis en œuvre, notamment par un travail de décomposition spectral de FTIR. Ainsi, des informations sur l'organisation atomique dans le volume du matériau, notamment sur la conformation des liaisons Si-O-Si (angle et disparité angulaire) et sur la stœchiométrie ont été extraites. A plus grande échelle, des indications sur la densité, la porosité, et les contraintes au sein des films ont également été obtenues. Les résultats rapportés ont été utilisés pour expliciter les mécanismes de croissance du matériau. La caractérisation du jet plasma par spectroscopie d'émission optique a permis d'extraire des températures de gaz et d'appuyer les hypothèses émises. Enfin, la construction d'un nanocapteur à lecture en fluorescence à partir de nanostructures siliciées auto-organisées sur des substrats de Si(100) et Si(100)/Pt patternés par nanoindentation puis fonctionnalisées par chimie-click a été initiée.

**Mots clés :** PECVD, plasma, pression atmosphérique, TIA, FTIR, plan d'expériences, Rechtschaffner, FTIR, films organosiliciés, lab-on-chip, nanoindentation, chimie-click.

**Organosilicon coatings deposited by atmospheric pressure microwave plasma  
torch : from micrometer scale to nanometer scale**

**Abstract :** A new open air CVD process assisted by a microwave axial injection torch (TIA) has been developed for the deposition of organosilicon coatings on monocristalline silicon substrates. Both main effects of deposition parameters and first-order interactions on the physical & chemical properties of the films have been investigated from a Rechtschaffner design of experiments (DOE). "Response equations" relating the responses with the deposition variables have been obtained. After the mathematical, graphical and statistical analysis of the results, several correlations settings/responses and response/response have been discussed and possible mechanisms that contribute to these relations have been suggested. These results have demonstrated that the substrate temperature plays a major role on the responses. Thereafter the effects of the substrate temperature on the structural and microstructural properties of the coatings have been studied more in detail. That way, a thorough FTIR spectroscopy study has been performed through the deconvolution of the IR-absorption spectral curves into elementary profiles. This works has allowed to determinate the kind and the contribution of structural components and estimate the structural arrangement of the constituent atoms. In addition, results have been used to explicit growth mechanisms of the coatings. OES characterization of the plasma has corroborated the emitted assumptions. Finally we have reported on the first steps of a lab-on-chip building through the click-chemistry functionalization of self-organized networked  $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$  nano-islands on Si(100) and Pt/Si(100) substrates patterned by nano-indentation.

**Keywords :** PECVD, plasma, atmospheric pressure, TIA, thin film, organosilicon film, design of experiments, Rechtschaffner, lab-on-chip, nanoindentation, FTIR

**SPCTS – UMR CNRS n° 7315**

16, rue Atlantis – 87068 LIMOGES