

UNIVERSITE DE BLIDA
INSTITUT DE MECANIQUE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le titre de
MAGISTER

Option : Science des Matériaux

Par

OUCHABANE Mohamed

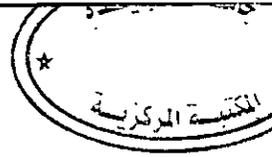
**Dépôt de a-c :H dans un réacteur
triode Synchronisé par un plasma de
CH₄ excité à 13.56 MHz**

Soutenu le 10/10/1998 devant le Jury :

M ^r BACHA N.	Maître de conférence à l'USTB	Président
M ^r KESSI O.	Chargé de recherche au C.D.T.A	Rapporteur
M ^r SAIDI Dj.	Chargé de recherche au C.D.M.	Examineur
M ^r MESRATI N.	Maître de conférence à l' E.N.P.	Examineur
M ^r GABOUZE N.	Chargé de recherche à l'U.D.T.S	Examineur
M ^r BEDRI R.	Chargé de cours à l'USTB	Invité



32-530-539-1



D'abord je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail :

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Bacha N. Pour avoir bien voulu présider ce jury .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Kessi O. , qui a suivi ce travail et m'a accordé toute l'attention nécessaire. Je lui suis très reconnaissant pour sa constante disponibilité et ses critiques.

Je voudrais aussi exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Gabouze N., Saïdi D., et Bedri R., qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je voudrais ensuite, remercier toutes les personnes qui ont facilité ce travail. Je pense en particulier à Madame Djhieche Sahra et Messieurs Zekara M., Lahmar H., et Tadjine R et à l'équipe de l'atelier de mécanique sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens à remercier Messieurs Mensri O., Zahri A., et Saïdi D., respectivement pour les analyses par microscope électronique à balayage et la prise de photos, la diffraction des rayons X et la spectroscopie des électrons Auger, sans oublier l'équipe de l'UDTS pour le nettoyage des échantillons.

Toute ma reconnaissance va à l'équipe des plasmas pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su faire régner.

En fin, je remercie tous mes amis et mes proches en particulier Messieurs Madjene N et Hamadou Y pour leur soutien moral et leurs encouragements.

**A mes parents avec toute ma
reconnaissance et mon affection ,**

A mes soeurs , frères ,

A toute ma famille ,

A tous mes amis.

SOMMAIRE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES DECHARGES RF

Introduction générale.....	1
1.1. Introduction	3
I.2. Limitation des décharges continues et choix de la fréquence d'excitation.....	3
I.3. La décharge luminescente radiofréquence (rf).....	4
I.4. Les gaines de charges d'espace en radiofréquence.....	6
I.4.1. Gaine non collisionnelle ($l_s < \lambda_i$).....	8
I.4.2. Gaine collisionnelle. Courant limité par la mobilité ($l_s > \lambda_i$).....	8
I.4.3. Gaine collisionnelle avec ionisation ($p_s > 1$ Torr).....	9
I.5. L'autopolarisation Vdc de l'électrode rf.....	11
I.6. Loi des aires.....	12
I.7. Distribution des ions et des électrons.....	13
I.7.1. Distribution des ions sur l'électrode reliée à la masse.....	14
I.7.1a. Effet de la fréquence du signal.....	14
I.7.1b. Effet de la masse des ions.....	15
I.7.1c. Effet de la pression.....	17
I.7.2. Distribution en énergie des ions sur l'électrode rf.....	17
I.7.3. Distribution des électrons.....	19

CHAPITRE II

POLYMERISATION PAR PLASMA ET DEPÔT DE a-C:H

II.1. Introduction.....	24
II.2. Interactions Plasma-Surface.....	24
II.3. Polymérisation par plasma.....	25
II.4. Mécanismes de polymérisations.....	28
II.4.1. Mécanisme proposé par Bell.....	28

II.4.2 Mécanisme de YASUDA.....	29
II.5. Caractérisation des espèces à l'origine du dépôt.....	30
II.5.1. Rôle des radicaux.....	30
II.5.2. Rôle des ions.....	31
II.6. Adhérence des couches polymériques.....	36
II.7. Dépôt de carbone amorphe hydrogéné.....	38
II.8. Description d'un plasma de méthane.....	39
II.9. Influence des paramètres de la décharge sur les propriétés du dépôt.....	41
II.10. Mécanismes de croissances des couches de carbone.....	45
a/ Croissance bidimensionnelle (2D).....	45
[Frank Van Der Merve F.V.D.M]	
b/ Croissance tridimensionnelle (3D).....	47
[Volmer-Weber V.W]	
c/ Combinaison des deux modes précédents.....	47
[Straski - Krastanov S.K]	

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1. Le réacteur à plasma.....	53
III.2. Mesure du potentiel d'autopolarisation et du courant ionique.....	53
III.2.1. Mesure du potentiel d'autopolarisation " V_{dc} ".....	53
III.2.2. Mesure du courant ionique de saturation	56
III.3. Utilisation du réacteur en mode triode synchronisé.....	56
III.4. Préparation des substrats	58
III.5. Densité et épaisseur des couches.....	59
III.5.1. Epaisseur des couches.....	59
III.5.2. Densité.....	59
III.6. Spectroscopie optique d'émission (S.O.E).....	61
III.7. Caractérisation des couches.....	63

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. Etude de la décharge de CH ₄	65
IV.1.1. Présentation de la configuration géométrique.....	65
IV.1.2. Influence des paramètres de la décharge sur le comportement de J _s	65
IV.1.3. Diagnostic de la décharge par spectroscopie optique d'émission (S.O.E).....	71
IV.1.4. Evolution de l'intensité d'émission du radical CH en fonction des paramètres de la décharge.....	71
IV.1.5. Evolution de l'intensité d'émission de la raie H β (4861 Å).....	
IV.2. Dépôt de couches minces de carbone à partir d'une décharge de CH ₄	77

A. Substrat en verre.

IV.A.2. Effet des paramètres de la décharge et de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt.....	77
IV.A.2.1. Effet de la pression sur la vitesse de dépôt.....	77
IV.A.2.2. influence de la puissance sur la vitesse de dépôt.....	81

B. Substrat en silicium.

IV.B.2. Effet des paramètres de la décharge et de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt.....	81
IV.B.2.1. Influence de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt	81
IV.B.2.2. Influence de la pression sur la vitesse de dépôt.....	86
Polarisation par le bas P _{ib} =60w	

IV.B.2.3. Influence de la nature du substrat.....	88
----------------------------------------------------------	-----------

CHAPITRE V

ANALYSE DES FILMS DEPOSES

V.I. Introduction	92
V.2. Analyse des films par diffraction des rayons X (XRD).....	92
V.2.1. Analyse des substrats avant dépôt.....	92
V.2.2. Analyse des films déposés.....	92
V.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	96
V.4. Analyse des films déposés par spectroscopie des électrons Auger.....	102
V.4.1. Principe.....	102
V.4.2. Résultats expérimentaux.....	106
CONCLUSION.....	112

INTRODUCTION

Introduction générale

Le vif intérêt que l'on porte aux films de carbone dur, incluant les couches minces de carbone adamantin (Diamond-like Carbon (DLC) et Diamond hydrogenated like carbon (DHLC) et celles de diamant ne cesse de croître depuis les années 75. Les couches de carbone ont en commun des propriétés associées très performantes, en particulier elles possèdent une très grande dureté, un faible coefficient de frottement, une très grande résistivité, et une transparence à de nombreuses longueurs d'onde. Ce sont leurs considérables potentialités d'utilisation civiles et militaires qui ont rendu ces couches d'importances à la fois stratégique et économique.

L'élaboration de ces matériaux se fait par plusieurs techniques où chacune a ses avantages et ses inconvénients. Les décharges RF couplées capacitivement sont parmi les techniques les plus utilisées comme sources d'espèces réactives, dans l'industrie des traitements de surface, le dépôt de couches minces et la gravure.

Nous avons choisi cette technique pour le dépôt de carbone amorphe hydrogéné en utilisant deux structures, diode et triode. En effet, cette dernière nous permet de contrôler l'énergie des ions en polarisant le substrat indépendamment du plasma. Ce type de réacteurs de nouvelles générations sont utilisés dans les procédés de gravure et de dépôt. Le traitement du substrat se fait à l'intérieur d'une chambre d'ionisation où est créé le plasma. Ce dernier est contrôlé par plusieurs paramètres tel que: la pression, la puissance incidente et la géométrie du système. Une meilleure connaissance de la décharge et la possibilité de prédire ses propriétés pour les différentes conditions de fonctionnements sont nécessaires pour avoir un bon contrôle du processus de dépôt et par conséquent ses propriétés.

Ce mémoire est consacré à l'étude de dépôt de carbone hydrogéné sur deux types de substrats: Le verre et le silicium.

Avant de présenter nos résultats expérimentaux et pour une meilleure compréhension et maîtrise de l'interaction plasma surface, il est nécessaire d'aborder deux étapes. La première consiste en l'étude des phénomènes de base ayant lieu dans la décharge, en particulier, dans la région de la gaine ionique au voisinage de l'électrode où les espèces ioniques positives sont

accélérées et bombardent ainsi le substrat avec des énergies, qui dépendent de la chute de potentiel dans la gaine. La seconde étape est tout aussi nécessaire à aborder, puisqu'elle consiste à l'étude des différents mécanismes physico-chimiques pouvant intervenir à la surface du substrat lors de l'irradiation de celui-ci soit par des espèces neutres réactives soit par des ions plus ou moins énergétiques en induisant des modifications structurales dont l'amplitude est déterminée par l'énergies des ions .

Ce travail est présenté dans les chapitre I et II.

Lors du troisième chapitre, nous avons présenté les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisé pour le dépôt et la caractérisation de la décharge de méthane.

Nous présentons au chapitre IV, les résultats expérimentaux concernant la caractérisation de la décharge et le dépôt de couches minces, ainsi que l'effet des différents paramètres sur la vitesse de dépôt.

Le chapitre V est consacré à l'analyse des films déposés par diffraction des rayons X, par microscope électronique à balayage et par spectroscopie des électrons Auger.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES DECHARGES RF

1.1. Introduction

Les décharges rf couplées capacitivement sont très utilisées comme source d'espèces réactives, dans l'industrie de traitement de surface, le dépôt de couches minces et la gravure. Parmi toutes les configurations existantes des réacteurs plasma pour ces applications, la géométrie la plus courante et la plus simple est de type condensateur, où on a deux électrodes planes séparées de quelques centimètres.

Les plasmas créés par les décharges, sont contrôlés par les paramètres de création (pression et débit du gaz, puissance appliquée ou amplitude du signal rf appliqué). Une meilleure connaissance de ces décharges et la possibilité de prédire leurs propriétés pour les différentes conditions de fonctionnement sont nécessaires pour avoir un bon contrôle du processus. En effet, dans ces procédés plasma, l'échantillon ou le substrat est attaché à la surface de l'une des électrodes. Pour cette raison, non seulement le comportement du volume de la décharge, mais aussi les caractéristiques des limites du plasma, à savoir, les gaines adjacentes aux électrodes, sont d'un grand intérêt.

Par exemple, la distribution du potentiel d'espace entre les deux électrodes est importante pour déterminer le comportement des espèces ioniques et des électrons, en particulier, dans la région de la gaine ionique au voisinage de l'électrode, où les espèces ioniques positives sont accélérées et bombardent ainsi le substrat avec des énergies, qui dépendent de la chute de potentiel dans la gaine. Cette distribution en énergie des ions détermine le degré d'anisotropie de gravure, l'amplitude des dégâts induits en surface, etc.

1.2. Limitation des décharges continues et choix de la fréquence d'excitation

Dans le cas des décharges continues, la différence de potentiel (ddp) appliquée entre deux électrodes, reste permanente à condition que la matière constituant la cathode soit conductrice. Lorsque la cathode est électriquement isolante ou le devient au cours du temps (dépôts isolants), cette ddp tend vers zéro. Une solution à ce problème est l'application d'un signal alternatif de fréquence appropriée. Le choix de la fréquence est très important, car si le temps de charge de l'isolant est très faible devant la demi-période du signal appliqué, la décharge sera la plupart du temps éteinte, c'est le cas par exemple pour une fréquence conventionnelle de 50 Hz. Ainsi, aux

basses fréquences on a des décharges de courtes durées, avec des électrodes prenant successivement des polarités opposées. Pour avoir des décharges quasi-continues, on se trouve dans l'obligation d'élever la fréquence du signal. En pratique, une telle décharge est obtenue pour des fréquences supérieures à 100 KHz [1].

I.3. La décharge luminescente radiofréquence (rf)

Il existe plusieurs façons de transmettre l'énergie électrique fournie par le générateur à la chambre d'ionisation. Le choix se fera suivant l'utilisation de la décharge à une application technologique donnée [2].

La situation expérimentale la plus courante pour réaliser une décharge luminescente rf, est celle qui consiste à disposer dans un réacteur à vide deux électrodes planes et parallèles (structure diode à électrodes internes) (fig. I.1). Une électrode flottante ou généralement à la masse (pour avoir une température uniforme à la surface de l'électrode, celle-ci doit être flottante [3]), l'autre est reliée à un générateur rf à travers un adaptateur d'impédance de type π ou L, afin d'assurer un fonctionnement optimal du générateur [4].

Deux possibilités existent pour réaliser la liaison entre l'électrode excitatrice et l'adaptateur d'impédance. Une liaison directe et le système est alors non couplé, ou par l'intermédiaire d'un condensateur de blocage et le système est couplé capacitivement (sur la figure I.1 le condensateur de blocage est intégré dans l'adaptateur de type L). Le couplage capacitif présente l'avantage d'établir "naturellement" une tension continue dite "tension d'autopolarisation". Cependant, cette tension dépend très fortement de la géométrie des électrodes [5]. En fait, le couplage direct est déconseillé pour les applications de traitements de surfaces, car on perd le bénéfice de la dissymétrie de la décharge rf capacitive.

L'aspect général de la décharge luminescente rf est présenté sur la figure I.2. On distingue trois zones : une zone centrale luminescente (le plasma), occupant presque la totalité de l'espace inter-électrode, et deux zones sombres adjacentes aux deux électrodes appelées gaines électrostatiques et composées généralement d'ions positifs.

L'optimisation d'un procédé passe inévitablement par la maîtrise du plasma et de l'interaction plasma-surface, qui a lieu au niveau des gaines. Les caractéristiques du plasma et de la surface à traiter peuvent être décrites par les équations d'état suivantes :

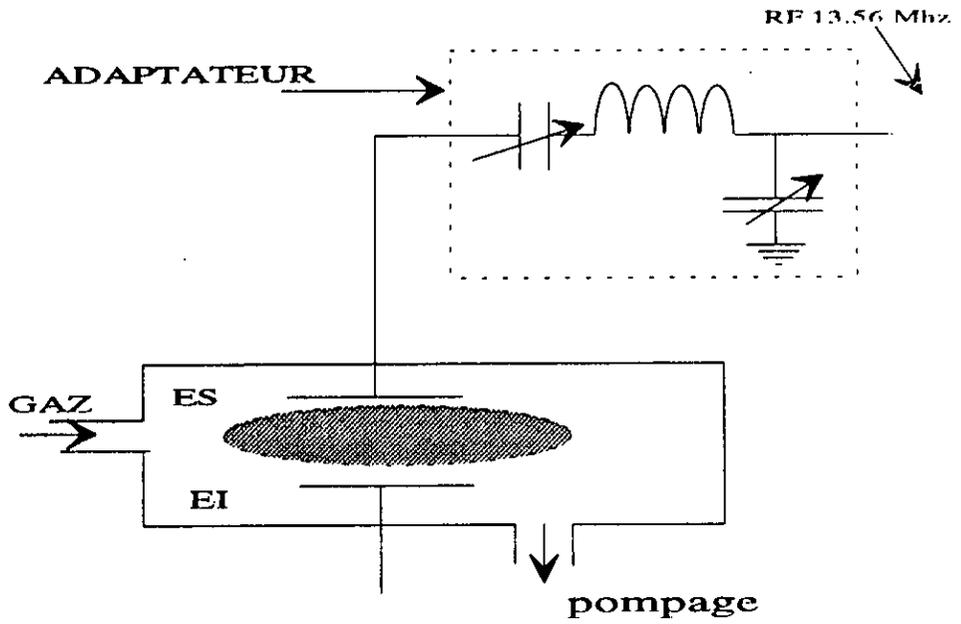


figure I.1: Shéma de principe de création de la décharge.

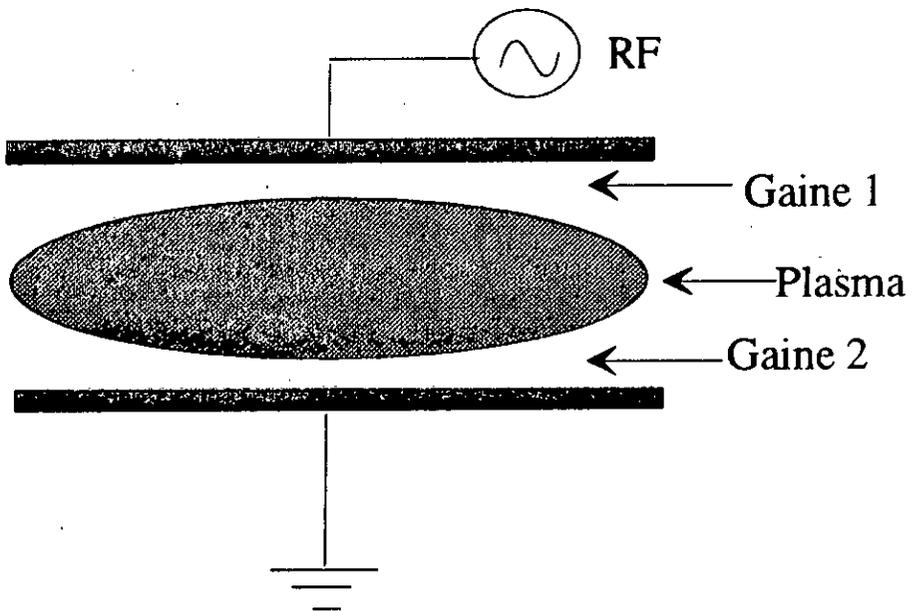


figure I.2: Aspect général de la décharge

Caractéristiques du plasma = f (gaz, f_{exc} , pression, puissance, débit, géométrie)
 $(n_e, n_i, n_0, T_e, T_i, T_0, V_p, R_x^+, R_x^-, R_0)$

Caractéristiques de la surface traitée = f (plasma, E_i , T_s , matériau, gaz résiduel)

n_e, n_i, n_0 sont respectivement les densités des électrons, des ions et des neutres

T_e, T_i, T_0 sont respectivement les températures électronique, ionique et des neutres

R_x^+, R_x^-, R_0 sont respectivement les densités des différents radicaux positifs, négatifs et neutres, issus de la fragmentation du gaz

f_{exc} étant la fréquence d'excitation de la décharge

E_i étant l'énergie des ions bombardant la surface à traiter

T_s est la température de la surface.

V_p est le potentiel plasma.

Le plasma est caractérisé par sa neutralité électrique, on a donc $n_e = n_i$. Les gaines électrostatiques sont des régions de charge d'espace non nulle, qui se créent spontanément entre un gaz ionisé et une paroi plongée dans le gaz ou la limitant. Leur existence tient à la propension naturelle des charges libres du plasma à faire écran à toute perturbation électrique qui leur est imposée. Dans les décharges qui nous intéressent les gaines existent au voisinage des électrodes, des parois et tout corps plongé dans le plasma. Elles jouent un rôle essentiel.

I.4. Les gaines de charges d'espace en radiofréquence

La figure I.3 montre l'allure du profil axial d'émission lumineuse dans l'espace inter électrodes d'une décharge rf capacitive dans l'argon. On remarque que les gaines ioniques adjacentes aux électrodes ont des épaisseurs ls différentes selon l'électrode. Des résultats similaires (fig. I.4) ont été obtenus par Van Roosmalen et al. [7] et paraissent indiquer que les lois décrivant ces gaines ne sont pas nécessairement identiques pour une gaine cathodique (électrode rf) et une gaine anodique (électrode à la masse). L'émission d'électrons secondaires sous bombardement ionique est plus intense à l'électrode rf et pourrait expliquer ce résultat.

On peut distinguer trois régimes de pression pour étudier les gaines ioniques [1, 8-10].

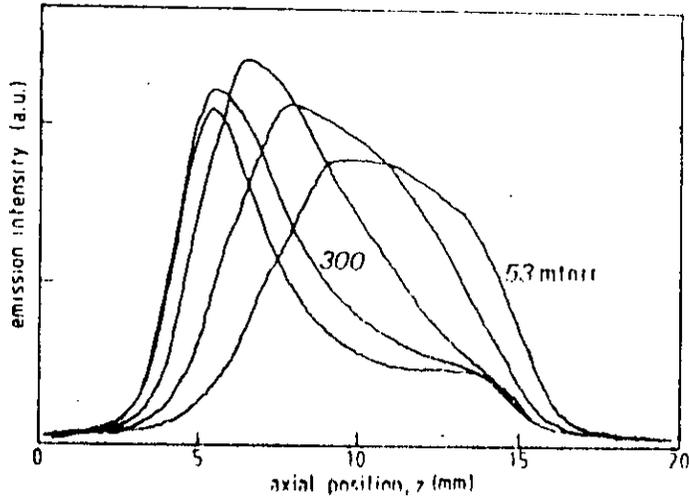


Figure I.3 : Profil axial d'émission lumineuse dans une décharge HF dans l'argon (couplage capacitif 2.5W) [60].

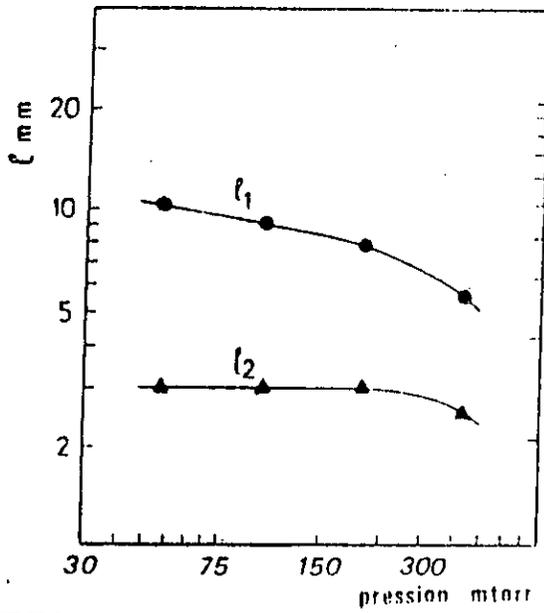


Figure I.4 Epaisseur des gaines ioniques pour une décharge HF dans l'oxygène [7].

I.4.1. Gaine non collisionnelle ($l_s < \lambda_i$)

Supposant que la pression de fonctionnement est suffisamment basse pour que les particules traversent la gaine sans effectuer de collisions. Ceci entraîne la conservation du courant ionique dont la densité $n_i(x)$ satisfait à l'équation de poisson. L'intégration de cette équation conduit à la loi de Child-Langmuir [11] :

$$J_i = (4\epsilon_0 / 9)(2q / M_i)^{1/2} V_s^{3/2} / l_s^2 \quad (I.1)$$

J_i : étant la densité de courant ionique qui traverse la gaine,

V_s : est la tension aux bornes de la gaine.

l_s : est l'épaisseur de la gaine.

I.4.2. Gaine collisionnelle. Courant limité par la mobilité ($l_s > \lambda_i$)

Dans le cas où $l_s > \lambda_i$ (λ_i est le libre parcours moyen des ions pour les collisions élastiques), il y a des collisions entre les ions et les neutres dans la gaine, mais on suppose que la pression n'est pas assez élevée pour que l'ionisation ait lieu ($l_s < \lambda_{ie}$, où λ_{ie} est le libre parcours moyen pour l'ionisation par collision électronique), et que le mouvement des particules dans la gaine soit contrôlé par les collisions élastiques. Le flux d'ions reste conservatif et la solution de Poisson dépend du régime de dérive des ions dans le champ électrique de la gaine [8], donc de la mobilité ionique, qui dépend en général du champ électrique réduit E/p_s (E étant le champ électrique dans la gaine, p_s est la pression du gaz). La mobilité ionique est assez bien représentée par la relation :

$$\mu_i = (K / p_s)(E / p_s)^{-\beta} \quad (I.2)$$

où $\beta = 0$ pour $E/p_s < (E/p_s)_L$ et $\beta = 1/2$ pour $E/p_s > (E/p_s)_L$



La valeur limite $(E/p_s)_L$ du champ réduit est typiquement de l'ordre de 10 à 100 V/cm.Torr [12].

L'intégration de l'équation de Poisson conduit à :

$$J_i = (9\epsilon_0 / 8) \mu_i V_s^2 / l_s^3 \quad (I.3)$$

pour les faibles champs réduits, et à :

$$J_i = 1,43 \epsilon_0 (K / p_s^{1/2}) (V_s^{3/2} / l_s^{5/2}) \quad (I.4)$$

pour les champs réduits élevés.

Les relations (I.3) et (I.4) apparaissent comme des versions collisionnelles de la relation de Child-Langmuir dites "limitées par la mobilité".

I.4.3. Gaine collisionnelle avec ionisation ($p_s > 1$ Torr)

Lorsque des collisions ionisantes électrons - neutres se produisent dans la gaine, le flux d'ions n'est plus conservatif. Le courant d'ions est alors dominé par les ions arrivant à la lisière de la gaine. L'épaisseur est alors celle d'une zone cathodique et suit la loi :

$$l_s = (1/\alpha) \ln((\gamma + 1)/\gamma) \quad (I.5)$$

α : coefficient d'ionisation des neutres par impact électronique (premier coefficient de Townsend)

γ : coefficient d'émission électronique sous bombardement ionique (deuxième coefficient de Townsend)

Les trois régimes de gaine que nous venons d'examiner sont illustrés par la figure I.5, qui donne la variation de l'épaisseur de la gaine rf dans l'argon en fonction de la pression [8]. L'épaisseur l_s est calculée par résolution numérique des équations dans la gaine et comparée aux valeurs fournies par les trois expressions (I.1), (I.4) et (I.5).

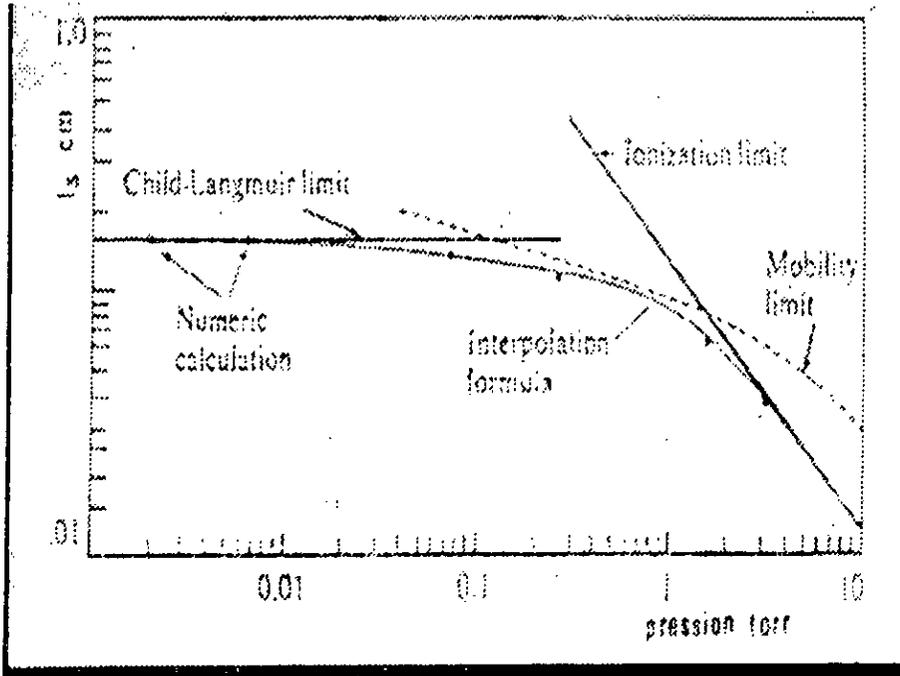


Figure I.5 : Epaisseur de la gaine dans l'argon en fonction de la pression – calcul numérique, expression analytique [8].

I.5. L'autopolarisation Vdc de l'électrode rf

Lorsqu'une décharge rf à couplage capacitif est établie entre deux électrodes dans un gaz à basse pression ($p \leq 1$ torr), on observe que l'électrode rf s'autopolarise à une valeur Vdc généralement négative par rapport à la masse. Cette autopolarisation est due au fait que le condensateur de blocage placé en série entre le générateur et l'électrode empêche qu'un courant de conduction soit extrait du plasma.

La relation entre l'amplitude du signal rf et l'autopolarisation est compliquée [13]. C'est pourquoi on rencontre différentes expressions de Vdc. Garscaden et Emeleus [14] ont donné une expression du potentiel continu à travers la gaine dû à l'application d'une tension rf à travers la gaine d'amplitude V_0 :

$$\Delta V_{dc} = (kT_e / q) \ln(I_0(qV_0 / kT_e)) \quad (I.6)$$

où I_0 est la fonction de Bessel modifiée de première espèce et d'ordre zéro.

kT_e est la température électronique et q la charge élémentaire.

Cette expression peut s'écrire :

$$\Delta V_{dc} = -V_0 + (kT_e / 2q) \ln(2\pi q V_0 / kT_e) \quad (I.7)$$

Si $qV_0 / kT_e \gg 1$. Elle donne le potentiel continu, qui doit exister entre une surface et le plasma pour maintenir une égalité des courants d'électrons et d'ions arrivant à la surface, quand une tension rf est appliquée à travers la gaine.

La tension totale aux bornes de la gaine est la somme de V_f , le potentiel flottant en l'absence de la tension rf et ΔV_{dc} . Elle est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} \bar{V}_s &= \bar{V}_p - V_{dc} = V_f - \Delta V_{dc} \\ &= (K T_e / 2 q) \times [\ln(m_i / 2.3 m_e) - \ln(2 \pi q V_0 / K T_e)] \quad (I.8) \end{aligned}$$

où V_{dc} et ΔV_{dc} sont négatifs. V_{dc} et V_f étant respectivement le potentiel d'autopolarisation et le potentiel flottant mesurés par rapport à la masse, m_e et m_i sont les masses des électrons et des ions.

Cette relation est bien vérifiée expérimentalement pour un plasma d'argon (20 mtorr, 13,56 Mhz) [5].

1.6. Loi des aires

Dans une décharge de type diode rf, les potentiels (V_p , V_s) peuvent être changés non seulement par la puissance rf, mais aussi par la configuration géométrique du réacteur, particulièrement par le rapport :

$$\eta = (A_c/A_a) \quad (I.9)$$

A_a et A_c sont respectivement les aires des électrodes à la masse et de la cathode.

La première étude théorique tentant de relier les potentiels \bar{V}_p et \bar{V}_s au rapport η , a été faite par Koenig et Maissel [15], où ils ont établi la relation :

$$(\bar{V}_p / \bar{V}_s) = \eta^4 \quad (I.10)$$

Il a été montré que cette loi n'est pas vérifiée expérimentalement [1, 10, 16]: Ceci est principalement dû aux hypothèses faites dans le modèle, qui ne sont pas tout à fait correctes.

Des études ont été faites par d'autres auteurs [17-19] et aboutissent à des lois du même type avec l'exposant de η ayant d'autres valeurs. Cependant, un point commun à toutes ces théories réside dans la difficulté de l'estimation du rapport η effectif, car le plasma ne se limite pas toujours à la zone lumineuse observée [20]. Il est en contact avec les parois du réacteur [18], A_a devient difficile à estimer. Pour une exploitation quantitative, il est préférable d'exprimer les potentiels en fonction des épaisseurs de gaine, car il est plus facile d'accéder expérimentalement à ces valeurs. Par exemple, Van Roosmalen et Van Voorst Vader [21] dans un modèle destiné à rendre compte de la dissipation de la puissance dans la décharge rf, donnent le résultat suivant :

$$\frac{\bar{V}_s}{V_p} = \left(\frac{l_s}{l_k} \right)^{5/3} \quad (I.11)$$

l_s et l_k sont respectivement les épaisseurs de gaine adjacentes aux électrodes rf et à la masse.

La mesure de l'épaisseur de gaine peut se faire aussi directement visuellement (règle [22], télé microscope [23]) ou par des mesures de spectroscopie optique d'émission [24-26], ou encore par sondes de Langmuir [25,27].

Des mesures d'épaisseur de gaine ont été faites en exploitant le profil d'émission optique [26] (caméra-film-photodensitométrique) et assistées par des mesures de sondes. Ces mesures ont été effectuées dans une décharge rf de type diode, pour différents gaz et pour une plage de pression autour de 0.05 torr à 0.5 torr. On constate que cette épaisseur l_s de la gaine dépend fortement de la pression, et semble suivre la relation suivante :

$$l_s = K p^{-\beta} \quad (I.12)$$

Où K est une constante et $\beta = 1/2$ pour les décharges H₂, N₂ et Ar.

Catherine et Couderc [28] ont aussi obtenu $\beta = 1/2$ pour des décharges rf de C₆H₆-He (93 % He) et de CH₄

1.7. Distribution des ions et des électrons

Le flux ionique tombant sur les électrodes d'une décharge ou les parois diélectriques entre les électrodes rf et le plasma, est d'une grande importance dans les applications des décharges capacitives. Le bombardement de la surface du substrat par les ions énergétiques est un phénomène physique de base, qui a lieu dans les décharges rf, et qui est mis à profit dans les applications de traitements de surface par plasma. Ainsi par exemple, l'énergie et le flux avec lesquels les ions issus du plasma frappent la surface exposée au plasma, peuvent être critiques dans la détermination de la qualité, le taux et la sélectivité dans les processus de gravure [29]. De même durant le processus de dépôt, la distribution de l'énergie ionique est importante pour la

détermination de degrés de dommages induits à la surface du film et du substrat, et durant les dépôts de polymères le degré de réticulation [30]. D'un autre côté, ce bombardement ionique est plutôt indésirable dans les systèmes de source à plasma, tels que les lasers et les sources de lumière, à cause des pertes inutiles de puissance et de l'augmentation de l'érosion des électrodes rf ou des parois [31].

Les électrons de la décharge jouent un rôle essentiel dans la cinétique de production des ions, radicaux et espèces excitées. Il est donc nécessaire de connaître leur comportement dans la décharge.

1.7.1. Distribution des ions sur l'électrode reliée à la masse

L'énergie des ions bombardant une surface dans une décharge rf dépend de la fréquence du signal appliquée, de la pression de travail et de la masse des ions mis en jeu. Nous allons voir dans ce qui suit, comment ces différents paramètres agissent sur l'énergie des ions.

1.7.1a. Effet de la fréquence du signal

Comme il s'agit ici de l'électrode à la masse (anode et paroi), l'énergie des ions va donc dépendre de la chute de potentiel à travers la gaine, qui elle dépend du potentiel plasma. Pour obtenir des informations sur le potentiel plasma $V_p(t)$, en utilisant la distribution en énergie des ions positifs incidents sur une surface à la masse, deux facteurs doivent être considérés:

- le temps de transit nécessaire à l'ion pour traverser la gaine entre le plasma et l'ouverture de l'analyseur,
- le degré d'influence des collisions entre ions et neutres ou l'ionisation dans la gaine sur la distribution d'énergie.

Le temps de transit de l'ion est inversement proportionnel à la fréquence plasma des ions f_{pi} donnée par l'expression :

$$f_{pi} = \left(\frac{1}{2} \pi \right) \left(\frac{q^2 n_i}{\epsilon_0 m_i} \right)^{1/2} \quad (I.13)$$

Si le temps de transit des ions est très grand devant la période de la tension rf ($\tau_i \gg T$), les ions ne seront pas sensibles aux variations temporelles du signal, mais soumis à sa valeur moyenne. En l'absence de collisions dans la gaine, ces ions auront une énergie équivalente au potentiel plasma moyen \bar{V}_p , indépendamment de la phase relative du champ rf présent lorsque l'ion entre dans la gaine.

Lorsque le temps de transit est comparable ou plus petit que la période d'oscillation, la distribution commence alors à rendre compte des variations du potentiel $V_p(t)$. L'énergie des ions dépendra du temps de la même façon que le potentiel plasma instantané, et sa valeur maximale sera égale à $(q V_p)_{\max}$. Ceci correspond à des fréquences d'excitation inférieures à une fréquence critique, dont la valeur se situe au voisinage de 1 MHz [32].

La figure I.6 [33] montre la distribution en énergie des ions pour deux fréquences du signal (100 kHz et 13.56 MHz) dans une décharge d'argon. A 13.56 MHz et 50 mtorr (fig. I.6b), la période rf est beaucoup plus courte que le temps moyen nécessaire aux ions pour traverser la gaine, et si l'épaisseur moyenne de la gaine n'est pas grande devant le libre parcours moyen des ions, la majorité des ions atteignent l'électrode avec une énergie égale au potentiel moyen de la gaine. A 100 kHz et même pression, le temps de transit des ions dans la gaine n'est pas très grand devant la période rf, la distribution reflète les variations du potentiel de gaine. Comme, d'autre part la fréquence a diminué considérablement par rapport au cas précédent, l'épaisseur moyenne de la gaine a augmenté. La gaine est donc beaucoup plus collisionnelle que dans le cas précédent, et les ions de faible énergie sont majoritaires. Le processus de collisions prépondérant dans la gaine est l'échange de charge [22, 34, 35], qui réduit l'intensité du pic des grandes vitesses et augmente le nombre d'ions de faibles énergies [36]

1.7.1b. Effet de la masse des ions

Comme le montre l'expression (I.13), la fréquence plasma d'un ion dépend de sa masse. Ainsi, suivant sa masse, un ion va pouvoir suivre les variations du signal ou simplement répondre à sa valeur moyenne. Par exemple, pour une densité, d'ions $n_i = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, les fréquences plasma de l'argon et de l'hydrogène sont respectivement $f_{pi} = 2.35 \text{ MHz}$ et $f_{pi} = 14.9 \text{ MHz}$. Par conséquent,

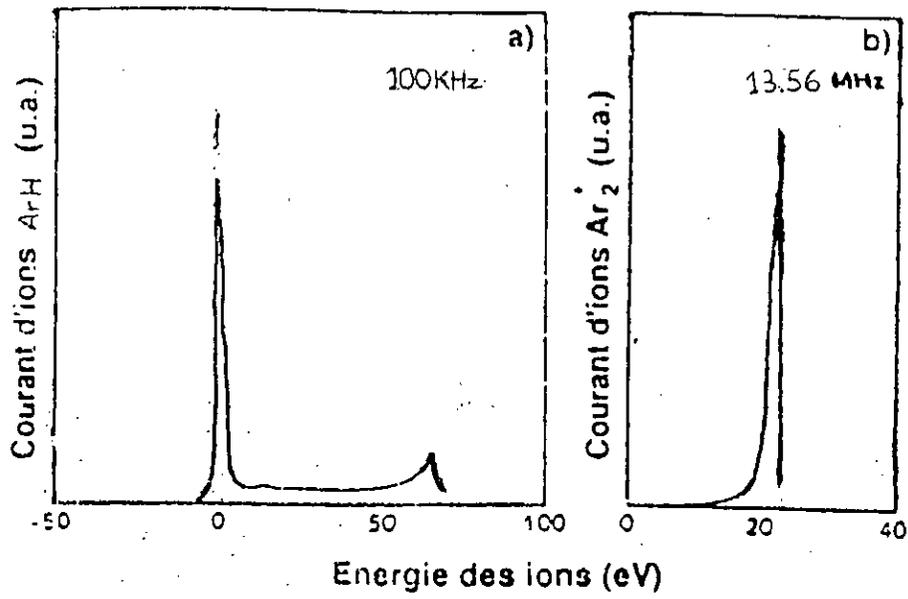


Figure I.6 : Fonction de distribution en énergie des ions sur l'anode d'une décharge rf à 100 KHz et 13.56 MHz pour une pression d'argon de 50 mtorr [33].

comme nous l'avons montré précédemment, ceci va se répercuter sur la distribution en énergie $g(E)$.

1.7.1c. Effet de la pression

C'est le paramètre qui détermine le caractère collisionnel ou non collisionnel de la gaine. La figure 1.7 [37] montre la distribution en énergie des ions $g(E)$, bombardant une surface reliée à la masse dans une décharge rf à 13.56 MHz. A basse pression la distribution est presque monoénergétique, alors qu'à haute pression on constate un élargissement dû aux collisions dans la gaine. L'étalement ΔE de la distribution $g(E)$ est donné par l'expression suivante [16] :

$$\Delta E = \frac{8}{3} \frac{(2 q V_s)^{1/2}}{\omega I_s m_i^{1/2}} q V_s \quad (1.14)$$

1.7.2. Distribution en énergie des ions sur l'électrode rf

La mesure de la distribution en énergie des ions sur l'électrode rf est difficile, car l'analyseur d'énergie est lui-même à la rf. L'une des premières expériences de ce genre a été conduite par Kuypers et Hopman [38], qui ont utilisé une technique sophistiquée, où les informations sont véhiculées par fibre optique.

D'autres mesures ont été effectuées après [22, 39-41] et particulièrement C.Wild et P.Koidl [35] qui ont proposé une astuce simple, qui permet d'éviter les problèmes de la radiofréquence, et qui consiste justement à faire les mesures sur une électrode à la masse de surface beaucoup plus petite que celle de la cathode, obtenant ainsi un système fortement asymétrique équivalent aux systèmes conventionnels.

Toops et Ernie [41] trouvent que le rapport f_{rf} / p_s est le paramètre le plus influent sur la forme de la distribution. Le flux total des ions bombardant l'électrode est proportionnel à $(f_{rf})^2$ et est insensible à la pression pour V_{rf} constant. Par exemple, en doublant la fréquence et la pression, il est possible de garder la même distribution, mais à un flux quatre fois plus élevé.

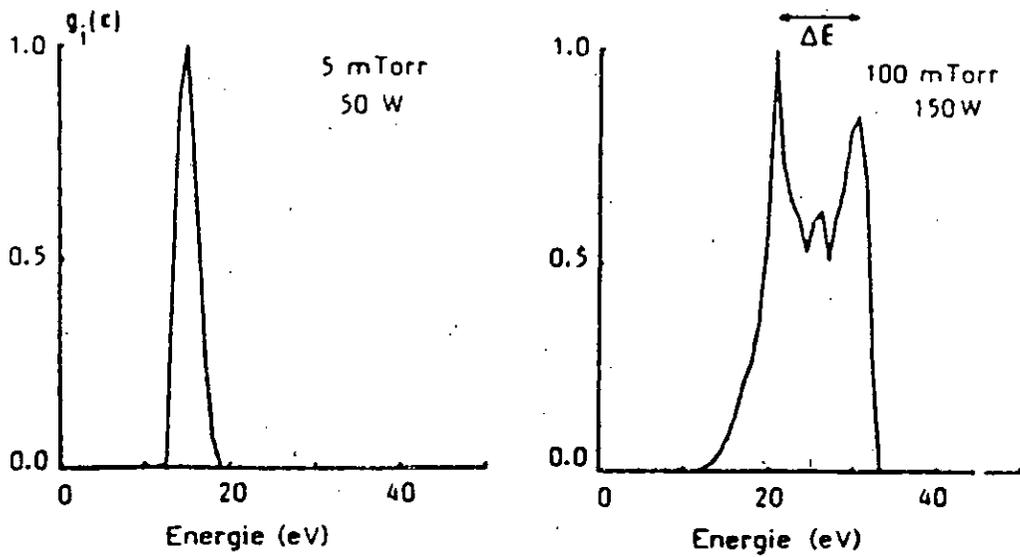


Figure I.7 : Distribution en énergie des ions positifs bombardant l'électrode à la masse dans une décharge diode rf d'argon selon la pression [37].

1.7.3. Distribution des électrons.

Comme pour les ions on définit une fréquence plasma des électrons donnée par l'expression suivante :

$$f_{pe} = \left(\frac{1}{2} \pi \right) \left(\frac{q^2 n_e}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Dans le cas d'une décharge rf d'argon, pour $n_e = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ on a : $f_{pe} = 6.34 \cdot 10^8 \text{ Hz}$. Cette valeur est très grande devant la fréquence d'excitation utilisée (13.56 MHz). C'est ce qui permet à l'électron de suivre instantanément les variations du champ électrique, ce qui induit une modulation de la gaine.

Plusieurs méthodes de diagnostics ont été utilisées pour caractériser la population électronique d'une décharge rf : la cavité hyperfréquence [42], l'interférométrie hyperfréquence [43], les sondes de Langmuir [44-52] et la spectroscopie optique d'émission [45, 53]. En effet, Cox et al. [45] montrent que la caractérisation de la fonction $f(E)$ par la spectroscopie d'émission complète celle des sondes électrostatiques de Langmuir, car par exemple pour le cas de l'argon, les raies d'émission ionique sont très sensibles à la région de la fonction de distribution des électrons qui est masquée par les "bruits" dans les mesures de sondes. La fonction de distribution des électrons, $f(E)$, est le meilleur moyen de rendre compte du comportement de ces derniers dans un plasma. Elle peut être obtenue à partir de la dérivée seconde $d^2 i / du^2$ de la caractéristique $i(V)$ de la sonde de Langmuir [45, 54, 55]. Elle n'est généralement pas Maxwellienne et dépend fortement et de façon complexe des conditions de fonctionnement [55, 56]. Elle présente un déficit pour les énergies correspondant aux processus inélastiques ($E \geq 10 \text{ eV}$) [45]. Des mesures dans une décharge rf d'argon à 15 mtorr [57] montrent l'existence de deux population d'électrons : l'une à basse énergie ($kT_e = 2 \text{ eV}$) et l'autre à plus haute énergie ($kT_e = 4.6 \text{ eV}$).

Des exemples de fonctions de distribution électronique calculées par Kushner [58] sont présentées sur la figure I.8 a et b, et correspondent à des calculs effectués respectivement en considérant et en négligeant l'émission secondaire γ . On voit que dans les deux cas, la fonction de distribution présente près de l'électrode rf une proportion importante d'électrons d'énergie élevée. Ces électrons rapides accélérés dans la gaine, pénètrent profondément dans le plasma, et ont été

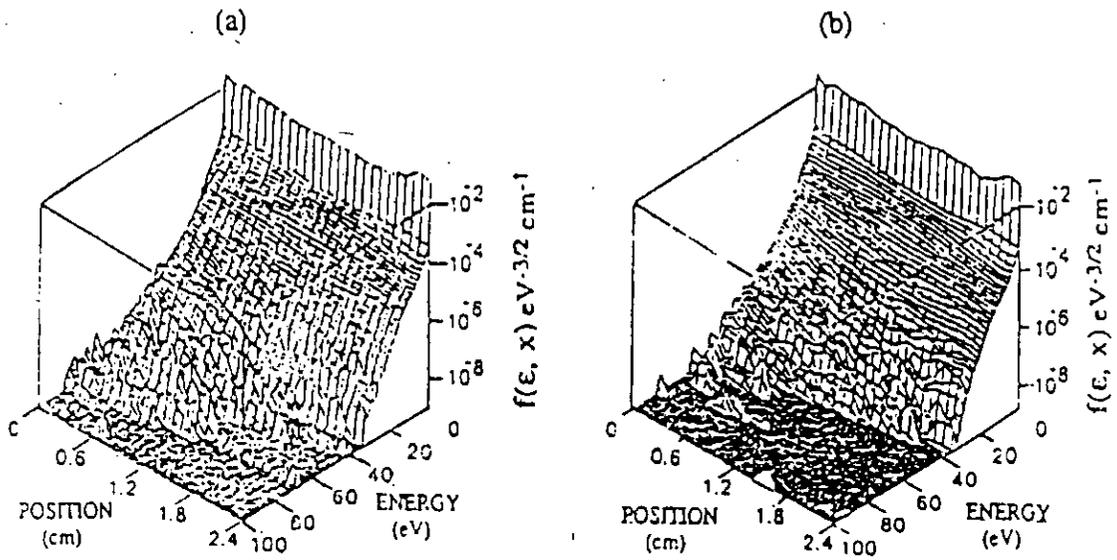


Figure 1.8 : Variations spatiales de la fonction de distribution électronique (moyennée sur un cycle rf) dans une décharge rf (SiH_4/Ar), 12mhz, 70mtorr, $V_{dc} = -45\text{V}$, en tenant compte (a), et sans tenir compte (b) des électrons secondaires [58].

mis en évidence expérimentalement de façon originale par Hebner et Verdeyen [59]. Quand l'émission secondaire est supprimée (fig.1.8 b), les électrons les plus rapides disparaissent, mais la partie haute de la fonction de distribution reste encore très peuplée. Cette constatation conduit Kushner à la conclusion que les électrons de la queue de distribution, qui peuvent exciter le milieu de façon intense au voisinage de la lisière de la gaine, ne sont pas seulement des électrons secondaires émis par la cathode sous l'effet du bombardement ionique, mais aussi (et d'autant plus que la fréquence f_{rf} est élevée) des électrons du plasma qui sont accélérés lors de l'expansion de la gaine. C'est grâce à ce moyen supplémentaire de fournir de l'énergie aux électrons du plasma, que les décharges rf sont plus efficaces que les décharges continues, et particulièrement à basse pression où ce chauffage des électrons permet le maintien de la décharge [60].

Références du chapitre I

- [1] B.N.Chapman, "Glow Discharge Process" J.Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980.
- [2] E.Badareu et I. Popescu, "Gaz Ionisés-Décharges électriques dans les gaz", Edt. Dunod 1968.
- [3] J.L.Vossen, "Thin Film Processes" Edt. J.L.Vossen et W.Kern, Academic Press 1978.
- [4] J.R.Hollahan et A.T.Bell, "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", Wiley 1974.
- [5] K.Köhler et al, J. Appl. Phys., **57** (1985) 59.
- [6] T. Bisschops et al, ISPC **8** (1987) 614.
- [7] A.J. Van Roosmalen et al, J. Appl. Phys., **58** (1985) 653.
- [8] W.B. Pennebaker, I.B.M. J. Res. Develop., **23** (1979) 16.
- [9] C. Lejeune, Adv. Electron. Phys., **13C** (1983) 207.

- [10] A.M. Pointu, Appl. Phys. Letters, **50** (1987) 1047.
- [11] I. Langmuir, Phys. Rev., **33** (1929) 954.
- [12] A.M. Pointu, Revue Phys. Appl., **24** (1989) 257.
- [13] V.A. Godyak, "Soviet Radio Frequency Discharge Research", (Delphic, Falls Church, VA), 1986.
- [14] A. Garscaden et K.C. Emeleus, Proc. Phys. Soc., **79** (1962) 535.
- [15] H.R. Koenig et L.I. Maissel, IBM J. Res. Develop., **14** (1970) 168.
- [16] J.W. Coburn et E. Kay, J. Appl. Phys., **43(12)** (1972) 4965.
- [17] J.H. Keller et W.P. Pennebaker, IBM J. Res. Develop., **23** (1979) 3.
- [18] K. Suzuki et al, Jpn. J. Appl. Phys., **25(10)** (1986) 1569.
- [19] G. Turban, "Intéactions plasma froids matériaux", Journées d'études "Oleron 87", Edt. de Physique, 1987.
- [20] V.A. Godyak, R.B. Piejak et B.M. Alexandrovich, IEEE Trans. on Plasma Science, **19(4)** (1991) 660.
- [21] A.J. Van Roosmalen et P.J.Q. Van Voorst Vader, J. Appl. Phys., **68(4)** (1990) 1497.
- [22] A. Manenschijn et al, J. Appl. Phys., **69(3)** (1991) 1253.
- [23] A.J. Van Roosmalen et al, J. Appl. Phys., **58** (1985) 653.
- [24] N. Mutsukura et al, J. Appl. Phys. **66(10)** (1989) 4688.
- [25] C. Chan, Z.J. Jin et C. Whitaker, J. Appl. Phys., **62(5)** (1987) 1633.
- [26] N. Mutsukura et al, J. Appl. Phys., **68(8)** (1990) 2657.
- [27] Y. Okuno et H. Fujita, J. Appl. Phys., **60(2)** (1991) 642.
- [28] Y. Catherine et P. Couderc, Thin Solid Films., **144** (1986) 265.
- [29] D.L. Flamm, V.M. Donnelly et D.E. Ibbotson, "", VLSI Electronics, Edt by N.G. Einspruch et D.M. Brwon (Academic, Orlando), Vol 8, Chap 8, 1984.
- [30] R.A. Morgan, Plasma Technology, (Elsevier, New York) Vol 1, 1985.
- [31] V.A. Godyak et al, J. Appl. Phys., **69(6)** (1991) 3455.
- [32] R.H. Bruce, J. Appl. Phys., **52** (1981) 7064.
- [33] K. Köhler et al, J. Appl. Phys., **58(9)** (1985) 3355.
- [34] P.M. Vallinga et al, J. Phys. D: Appl. Phys., **22** (1989) 1650.
- [35] C. Wild et P. Koidl, J. Appl. Phys., **69(5)** (1991) 2909.

- [36] W.J.Goedheer et P.M.Meijer, IEEE Trans. on Plasma Science, **19(2)** (1991) 245.
- [37] P.Briaud, G.Turban et B.Grolleau, "Distribution en énergie des ions positifs dans les reacteurs de gravure par plasma", CIPG-85, pp. 265-272, 1985.
- [38] A.D. Kuypers et H.J. Hopman, J.Appl.Phys., **63(6)** (1988) 1894.
- [39] A. Manenschijn et al, ISPC 9 (Pugnochinso, Italy), **Vol. 1** (1989) 499.
- [40] A.D. Kuypers et H.J. Hopman, J.Appl.Phys., **63(3)** (1989) 1229.
- [41] M.F. Tóups et D.W. Ernie, J.Appl.Phys., **68(12)** (1990) 6125.
- [42] H. Meuth et E. Seviliano, "Plasma Diagnostics ", **Vol. 1**, ed. O. Auciello and D.L. Flamm (New-York Academic), 1989.
- [43] C.A.M. De Vries et al, J.Appl.Phys., **57** (1985) 4386.
- [44] M.J.Kushner, J.Appl.Phys., **53(4)** (1982) 2939.
- [45] T.I. Cox, V.J.I. Deshmukh et al, J.Phys.D : Appl.Phys., **20** (1987) 820.
- [46] R.R.J. Gagné et A. Cantin, J.Appl.Phys., **43** (1972) 2639.
- [47] V.A. Godyak et O.A. Popov, Sov. Phys. Tech. Phys., **22** (1977) 461.
- [48] A. Cantin et R.R.J. Gagné, Appl. Phys. Lett., **30** (1977) 316.
- [49] M.J. Kushner, J. Appl. Phys., **53** (1983) 2939.
- [50] C. Steinbrüchel et al, J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 180.
- [51] C. Steinbrüchel et al, IEEE Trans. on Plasma Science, **14** (1986) 137.
- [52] A. Picard et al, J. Phys. D : Appl. Phys., **19** (1986) 991.
- [53] F. Tochikubo et al, J. Phys. D : Appl. Phys., **23** (1990) 1184.
- [54] L. Schott, "Plasma Diagnostics" edited by W. Lochte-Holtgreven (North Holland, Amsterdam), 1968.
- [55] G. Oelerich-Hill et al, J. Phys. D : Appl. Phys., **24** (1991) 593.
- [56] M. Surenda et D.B. Graves, IEEE Trans. on Plasma Science, **19** (1991) 144.
- [57] S.G. Ingram et N.St. J. Braithwaite, ISPC - 8, Tokyo, (1987) 596.
- [58] M.J. Kushner, IEEE Trans. on Plasma Science, **14** (1986) 188.
- [59] G.A. Hebner et J.T. Verdeyen, IEEE Trans. on Plasma Science, **14** (1986) 132.
- [60] G.R. Misiùm, A.J. Lichtenberg et M.A. Liberman, J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 1007.

CHAPITRE II

POLYMERISATION PAR PLASMA ET DEPÔT DE a-C:H

II.1. Introduction

La polymérisation par plasma est l'un des procédés de synthèse de couches polymériques différentes des polymères conventionnels. Le principe est de créer un plasma de gaz polymérisable et d'obtenir un dépôt de couches polymériques. En réalité, ce genre de méthodes de synthèses semble être régi par plusieurs facteurs (externes et internes) permettant le contrôle de la décharge, qui, à leur tour déterminent la nature et les propriétés du dépôt. Cela dit que certains paramètres entrent dans l'amélioration ou la dégradation de certaines propriétés physiques, mécaniques ou chimiques. Compte tenu du nombre de paramètres qui doivent être contrôlés, une place importante est encore faite à l'empirisme. En effet, la compréhension des lois qui gouvernent le dépôt de matière nécessite la maîtrise d'une discipline classée sous la rubrique sciences des matériaux, elle est destinée à étudier, comprendre et décrire les lois qui gouvernent l'interaction des matériaux avec leur milieu environnant. Cette discipline fait donc appel, à la physique, la chimie et la mécanique.

Lors d'un contact d'un matériau avec son milieu environnant, il se passe des interactions entre les deux conduisant à la formation d'espèces chimiques qui tendent à établir un nouvel équilibre de leur composition chimique.

Dans notre étude, le matériau (En verre ou en silicium) est en contact avec un plasma de méthane (CH_4), pour cela nous allons commencer par élucider les interactions Plasma-Surface conduisant à la formation de couches polymériques ou de carbone plus ou moins hydrogéné. Ce chapitre a donc pour but de mettre au point les paramètres entrant dans la polymérisation et le dépôt de carbone hydrogéné.

II.2. Interactions Plasma-Surface

L'étude valable de l'interaction Plasma-Surface nécessite en premier lieu une bonne approximation des densités des espèces chargées ou neutres existantes à l'intérieur d'un plasma. En effet, lors de création d'une décharge, les excitations et les désexcitations conduisent à la formation d'électrons, de protons et d'autres ions qui se distinguent par leurs masses et leurs densités différentes. Ces derniers entrent en interaction avec le substrat. Si celui-ci est porté par une électrode à la masse, ce sont les électrons qui entrent les premiers en interactions. Cette interaction est tout d'abord régie par le libre parcours moyen des électrons et des ions, qui définit la distribution en énergie des électrons. Vers les hautes énergies, les électrons primaires sont rétrodiffusés élastiquement ou inélastiquement en provoquant une localisation de charges électriques élémentaires au niveau des défauts qui finissent par modifier substantiellement la réponse du solide en contact avec le plasma [1]. Par ailleurs, l'interaction d'électrons avec la surface peut contribuer à une modification de l'état chimique de la surface [

1.] Les photons à leur tour, présent dans le plasma interagissent avec le matériau. En général, trois types interactions peuvent être distinguées. Il peut y avoir transmission d'un photon, ou réflexion de ce dernier, ou l'absorption du photon qui contribue au chauffage de la surface du matériau à traiter. Ce chauffage, s'il est important induit des considérations importantes que nous allons voir par la suite. D'autre type interaction considérée comme importante est celle d'un ion avec la surface du substrat. Ce type d'interaction a fait l'objet d'étude conduite par Hagstrum [2,3] dans la perspective de la mise au point d'une technique d'étude des surfaces. En effet l'interaction d'un ion de faible énergie ($E < 100\text{eV}$) peut revêtir diverses formes: Réflexion de l'ion à l'état ionisé, interaction électronique conduisant à la neutralisation de l'ion incident, et processus collisionnel se traduisant par une pulvérisation d'atomes de surface ou encore l'interaction se manifeste par une réaction qui se traduit par la création de liaison chimique avec un autre atome se trouvant à la surface du substrat. Cette liaison peut être considérée comme un site d'amorçage du processus de dépôt. D'autre part, dans le cas où l'énergie de l'ion incident est de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts, l'interaction peut provoquer l'éjection d'atomes ou de molécules constituant initialement la surface du solide, ce qui se traduit par la sublimation de certaines liaisons faibles, ou encore l'interaction se manifeste par une pulvérisation du dépôt et même aussi du matériau si l'énergie du faisceau ionique est d'environ 100eV ou plus. Le dépôt de polymère ou de carbone hydrogéné nécessite donc la maîtrise et le contrôle des paramètres entrant dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

II.3. Polymérisation par plasma

Les polymérisations par plasma se réfèrent à la formation de matériaux polymères sous l'influence d'un plasma. Avant les années 60, il est connu que quelques composés organiques pouvaient générer un dépôt au contact d'une décharge électrique [4,5]. Il a fallu attendre les années 60 pour développer des études de la polymérisation par plasma ou encore appelée polymérisation par décharge lumineuse, surtout en tant que nouveau mode de synthèse de matériaux à propriétés bien définies (Matériaux infusibles et fortement réticules). En effet, le polymère obtenu est différent des polymères conventionnels. La polymérisation par plasma nous permet donc d'obtenir des couches polymériques à partir d'un plasma de méthane par exemple. Il suffit d'un gaz polymérisable, en général organique ou organometallique et lors d'un contact du plasma avec une surface on constate le recouvrement de cette surface par un film mince dont la nature chimique diffère de celle du gaz initial. Néanmoins, les paramètres externes et internes de la décharge influent beaucoup sur la vitesse de dépôt et la nature du film obtenu [6,7]. La vitesse de dépôt est un paramètre important qu'on peut contrôler en agissant sur la pression et/ou la tension d'autopolarisation V_{dc} (Volts) de fonctionnement. Cette vitesse nous donne une idée sur la cinétique du dépôt et le mécanisme mis en jeu [8].

En réalité, lorsqu' il s'agit de vitesses de dépôt différentes, ceci se traduit par la différence des mécanismes de polymérisations ainsi que des réactions en présence ou/et par la densité des éléments actifs. Cette vitesse est aussi le résultat de tout un processus physico-chimique mis en jeu lors de la création de la décharge et qui assure le maintien de celle-ci par le phénomène d'excitation et désexcitation qui contribue à son tour à la formation de radicaux responsables de la polymérisation. La création d'ions et de radicaux résulte de l'impact électronique avec les molécules de CH_4 par ionisation, dissociation ou par excitation électronique suivie de la dissociation de CH_4 . Les réactions électron-molécule se produisent 10 à 100 fois plus fréquemment que les réactions ion-molécule [9]. Le tableau II.1 [10] rassemble les plus importantes de ces réactions pour une décharge de méthane. Les ions formés lors de ces réactions sont appelés ions primaires. Ces derniers, à leur tour effectuent des collisions avec les molécules. Cependant le mécanisme de polymérisation est régi par plusieurs facteurs dépendant entre eux. On distingue les paramètres contrôlant la polymérisation caractéristiques du réacteur (types d'électrodes, distance interelectrode, fréquence, géométrie du réacteur ..) et des paramètres caractéristiques d'une manipulation qui par conséquent sont très variables et dépendent de l'étude entreprise (nature du monomère, débit du monomère, pression, puissance ..). Ces derniers sont des paramètres primordiaux pour la description de la polymérisation par plasma. Il est extrêmement difficile et fastidieux de décrire l'influence de ces paramètres sur la formation du polymère [11]. Yasuda [12] a défini un paramètre reliant la puissance dissipée (W), le débit (F) et la masse moléculaire du monomère (M) comme pouvant recouvrir une réalité commune. En effet, pour des valeurs de FM , Yasuda montre qu'il existe une puissance minimum pour laquelle le plasma est stable, et a montré aussi que le terme W/FM est dépendant de la manière dont le monomère réagit sous l'impact du bombardement électronique. De plus la puissance injectée au gaz a pour rôle d'augmenter la dissociation du monomère et permet la formation de radicaux libres issus des collisions et de l'ionisation des électrons énergétiques dont leur nombre est déterminé par la structure chimique du monomère [13,14]. On note que le procédé d'ionisation n'apparaît qu'à 13-25eV pour les atomes d'un gaz inerte, c'est à dire que les électrons qui ont une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation ne contribueront pas à l'excitation. L'ionisation des molécules est aussi un phénomène qui se crée à l'intérieur d'un plasma, mais une énergie d'ionisation supérieure à 10eV ne se produit pas du fait que les énergies de dissociations de certaines liaisons sont faibles. Alors les électrons à faibles énergies peuvent contribuer à la dissociation de ces liaisons, le phénomène de dissociation est donc dominant. L'ionisation est donc un processus pour maintenir la décharge et n'est pas nécessaire pour la polymérisation [8]. La sublimation de liaisons dans un plasma est plus rapide que celle de la création d'ions. Bell [15] estime que cette vitesse est jusqu'à six fois plus que celle de la création d'ions. En général, dans les mécanismes de dépôt, il y'a toujours coexistence entre la polymérisation et l'ablation du film causée par les espèces énergétiques ou chimiquement actives qui viennent heurter la surface du film en

$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_4^+ + 2e^-$	1
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$	2
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e^-$	3
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e^-$	4
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{C}^+ + 4\text{H} + 2e^-$	5
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}^+ + 2e^-$	6
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{H}_2^+ + \text{C} + 2\text{H} + 2e^-$	7
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_3^- + \text{H}^+ + e^-$	8
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_2^- + 2\text{H}$	9
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}^- + \text{H} + \text{H}_2$	10
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{C}^- + \text{H}^+ + 3\text{H} + e^-$	11
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{H}^- + \text{CH}_3$	12
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}(\text{A}^2\Delta) + \text{H}_2 + \text{H} + e^-$	13
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}(\text{A}^2\Delta) + 3\text{H} + e^-$	14
$\text{CH}_4 + e^- \longrightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}(2p) + e^-$	15

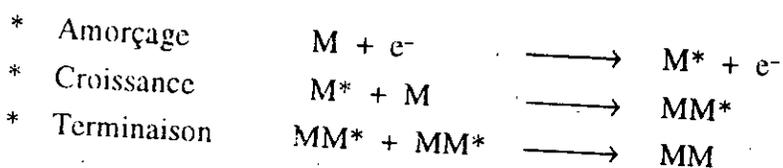
Tableau II.1 : Réactions entre électrons et molécules de méthane dans un plasma de méthane [21].

croissance et enlever une partie de la couche formée. Selon la nature du gaz l'un ou l'autre phénomène est dominant [16].

II.4. Mécanismes de polymérisations

Les mécanismes de polymérisations par plasma sont très complexes du fait que :

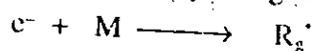
- La fragmentation et la recombinaison aléatoire des fragments produits conduisent à la formation d'un très grand nombre de molécules nouvelles. Par conséquent une multitude de voies s'ouvrent pour l'édification d'un polymère.
- Le cycle amorçage-croissance-terminaison se répète un grand nombre de fois pour une chaîne donnée. Avec: M: Molécule et M*: Molécule excitée.



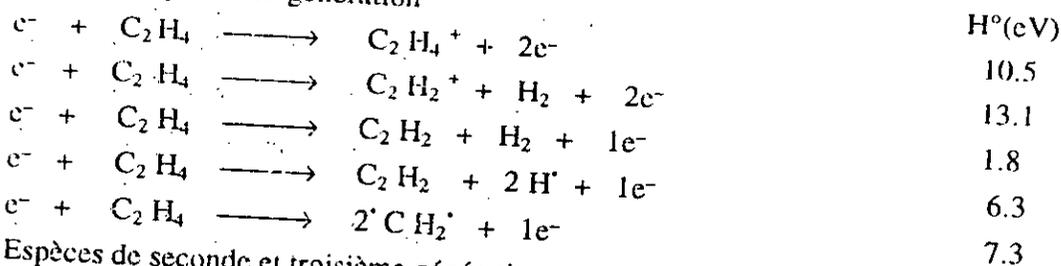
II.4.1. Mécanisme proposé par Bell

Bell [17] propose que la polymérisation soit amorcée par les radicaux et les ions produit par impact électronique avec la molécule de départ. Ces espèces formées vont réagir à leur tour avec les molécules du gaz pour former d'autres espèces et ainsi de suite. Le mécanisme proposé par Bell est donné par le schéma suivant:

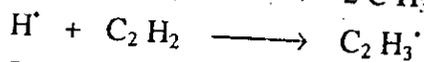
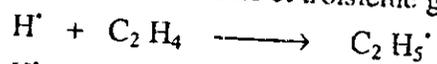
Amorçage en phase gazeuse



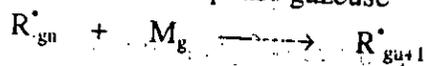
Espèces de première génération



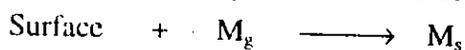
Espèces de seconde et troisième génération



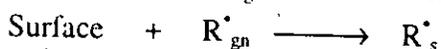
Propagation en phase gazeuse



Adsorption des radicaux ou des monomères à la surface



$$[M_s] = K_m [M_g] \quad (\text{II.1})$$



$$[R_s^{\bullet}] = K_R [R_g^{\bullet}] \quad (\text{II.2})$$

propagation à la surface



Ce mécanisme suppose que la polymérisation par la réaction radicale-molécule est dominante et que les réactions en phase gazeuse sont sans importance. La vitesse de polymérisation est donnée par :

$$r_p = L / 2 \left[K_{p1} [M_g] [R_g^{\bullet}] + K_{p2} [R_s^{\bullet}] [M_g] + K_{p3} [R_s^{\bullet}] [M_s] \right] \quad (\text{II.3})$$

Où : L : Distance interélectrode.

K_{p1} : Constante de propagation en phase gazeuse.

K_{p2} , K_{p3} : Constantes de propagation à la surface.

En supposant les concentrations des radicaux et des molécules du monomère absorbé à la surface proportionnelle à celle de la phase gazeuse :

$$[M_s] = K_M [M_g] \quad (\text{II.4})$$

$$\text{et} \quad [R_s^{\bullet}] = K_R [R_g^{\bullet}] \quad (\text{II.5})$$

$$\text{de plus} \quad [R_g^{\bullet}] = K_i [n_e] [M_g] \quad (\text{II.6})$$

Ce qui donne :

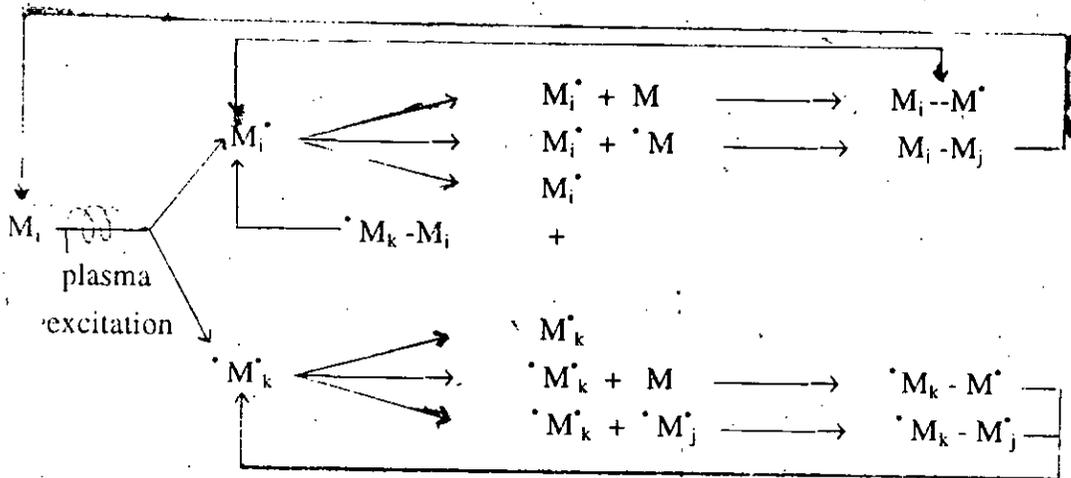
$$r_p = [L / 2 \left(K_{p1} + K_{p2} K_R + K_{p3} K_R K_M \right) K_i [n_e] [M_g]^2] \quad (\text{II.7})$$

La vitesse de polymérisation est proportionnelle à la densité électronique et au carré de la concentration du monomère.

II.4.2 Mécanisme de YASUDA

Le mécanisme de Yasuda [18] R.S.G.P (Rapid Step Growth Polymerisation) suppose que la polymérisation est possible avec des radicaux présentant deux sites réactifs et que la terminaison en phase gazeuse pourrait être considérée contrairement au mécanisme de Bell. Ainsi ce mécanisme est la répétition d'une seule réaction.

Le mécanisme est donné par le schéma suivant :



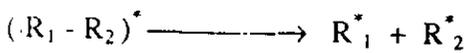
II.5. Caractérisation des espèces à l'origine du dépôt

II.5.1. Rôle des radicaux .

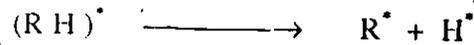
Dans les deux mécanismes proposés, les radicaux jouent le rôle important dans la polymérisation du fait de leurs concentrations qui sont 10^3 à 10^5 fois plus élevées que celles des ions [17], ce qui fait que la polymérisation radicalaire est dominante. En effet, Yamashita et al [19] confirment que les radicaux neutres de type C_mH_n (m,n: entier) jouent un rôle important dans les mécanismes de polymérisation et ont conduit une étude dans le but de détecter les radicaux CH_2 et CH_3 supposés être responsable de la polymérisation. Cette prépondérance des radicaux dans le processus de polymérisation est confirmée par le fait que les films polymères formés dans les plasmas contiennent une grande concentration de radicaux libres (10^{17} à 10^{20} radicaux / cm^3) [20]. Ce qui fait que la réaction radicale - molécule est plus probable que la réaction ion - molécule .

Diverses réactions peuvent conduire à la formation de ces radicaux :

- Dissociation des molécules excitées.



- Arrachement de l'hydrogène dans les plasmas d'hydrocarbure.



- dissociation d'un ion radicalaire.



Le monomère excité a deux choix :

- Dissipation de son énergie en émettant un photon, ou bien,

- Il se forme une espèce réactive en créant une double, triple ou une liaison cyclique, ou par un détachement de l'hydrogène.

Les tableaux II.2 et II.3 [21] résument les réactions entre particules neutres qui peuvent avoir lieu ou entre radicaux et radicaux. Les réactions radicaux-molécules sont généralement très lentes ($k < 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). A l'exception des réactions entre $\text{CH} (X^2\Pi)$ et CH_4 , elles sont généralement considérées de faible importance. De même, la faible vitesse des réactions radicaux-radicaux et leurs concentrations peu élevées permettent aussi de les considérer comme de faible importance dans la détermination de la composition des plasmas de CH_4 . En effet le détachement de l'hydrogène joue un rôle significatif dans le mécanisme de croissance des couches polymériques. La formation d'une molécule polymérique est conditionnée par la cassure d'une liaison covalente pour créer une autre comme c'est le cas d'un hydrocarbure où la scission de la liaison C-C est dégradative alors que celle de la liaison C-H semble être efficace pour l'édification d'un polymère. Cette situation peut être visualisée à partir du tableau II.4 [8] présentant les énergies de formations et de dissociations de certaines liaisons. Dans le cas du perfluorocarbure, la scission de liaison C-C est rentable pour la formation de molécule polymérique. Pour cela, et dans plusieurs conditions expérimentales, la présence de l'hydrogène en grande proportion à l'intérieur du plasma est favorable pour la polymérisation, raison pour laquelle une importante proportion d'hydrogène est mélangé avec un hydrocarbure comme le CH_4 [22,23] ou on procède encore par un mélange de $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ [24,25] pour augmenter la densité d'ions bombardant le substrat.

II.5.2. Rôle des ions

Certains auteurs comme Thompson [26] et Simolinsky [27] pensent que ce sont les ions qui sont plutôt responsable de la croissance d'un film de polymère sur les électrodes dans une décharge électrique, alors que d'autres auteurs comme Catherine et Couderc [28] pensent que le rôle des ions se limite à modifier la structure du film, et surtout sa densité, en arrachant les espèces faiblement liés. Des mesures de diagnostic par spectroscopie optique et de masse effectuées sur des plasmas révèlent d'importantes informations sur les espèces ioniques existantes entrant dans la constitution du plasma.

Une analyse directe faite par Simolinsky et Vasile [27], dans le cas d'une décharge de méthane, montre que la vitesse de polymérisation est reliée aux espèces ioniques de type C_2H_3^+ , C_2H_2^+ , C_2H^+ , C_2H_4^+ et C_2H_5^+ et concluent que le flux ionique arrivant en surface est plus important que celui des molécules neutres pour la détermination de la vitesse de dépôt, et montrent aussi que la densité des ions diffère selon la pression et le mode de fonctionnement du système. Les principales réactions qui apparaissent lors des collisions des ions avec les molécules sont rassemblées dans les tableaux II.5 et II.6 [21]. D'autres études [10] montrent que CH_3 et CH_3^+ , C_2H_5 et C_2H_5^+ sont les principales espèces qui contribuent à la formation d'un film de nature quelconque. En plus, les ions sont attirés vers l'électrode polarisée et créent un flux qui bombarde le substrat porté par la même électrode et qui va

Réactions	k (cm ³ .s ⁻¹)	N°
C(³ P) + CH ₄ → C ₂ H ₄	≤ 5.10 ⁻¹⁵	16
C(¹ D) + CH ₄ → C ₂ H ₂ + H ₂	3.2 10 ⁻¹¹	17
C(¹ S) + CH ₄ → produits	≤ 10 ⁻¹²	18
CH(A ² Δ) + CH ₄ → CH(X ² Π) + CH ₄	2.3 10 ⁻¹¹	19
CH(X ² Π) + CH ₄ → (C ₂ H ₅ [°]) → C ₂ H ₄ + H → C ₂ H ₅	9.6 10 ⁻¹¹	20
CH ₂ (a ¹ A ₁) + CH ₄ → CH ₂ (X ³ B ₁) + CH ₄	1.2 10 ⁻¹¹	21
CH ₂ (X ³ B ₁) + CH ₄ → CH ₃ + CH ₃	5.93 10 ⁻¹⁹	22
CH ₂ (a ¹ A ₁) + CH ₄ → CH ₃ + CH ₃	3.5 10 ⁻¹⁹	23
CH ₃ + CH ₄ → CH ₄ + CH ₃	4.6 10 ⁻¹⁹	24

Tableau II.2 : Réactions entre radicaux et molécules dans un plasma de méthane [21].

Réactions	k (cm ³ .s ⁻¹)	N°
CH ₃ + CH ₃ → C ₂ H ₆	4.4 10 ⁻¹¹	25
C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅ → C ₄ H ₁₀	4.2 10 ⁻¹¹	26
CH ₂ (X ³ B ₁) + CH ₂ (X ³ B ₁) → (C ₂ H ₄ [°]) → C ₂ H ₂ + H ₂	5.3 10 ⁻¹¹	27
CH ₂ (X ³ B ₁) + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H	5.5 10 ⁻¹¹	28

Tableau II.3 : Réactions entre radicaux dans un plasma de méthane [21].

Liaisons	Longueur (Å)	Energie de formation (Kj.mol ⁻¹)	Energie de dissociation (eV)
C - C	1.54	346	3.61
C = C	1.34	602	6.35
C - H	1.09	411	4.3
C - F	1.35	485	5.35

Tableau II.4 : Energies de formation et de dissociation de certaines liaisons [8].

Réactions	k (cm ³ .s ⁻¹)	N°
H ⁺ + CH ₄ —————→ CH ₄ ⁺ + H	4.5 10 ⁻⁹	30
—————→ CH ₃ ⁺ + H ₂		31
H ₂ ⁺ + CH ₄ —————→ CH ₅ ⁺ + H	3.8 10 ⁻⁹	32
—————→ CH ₄ ⁺ + H ₂		33
—————→ CH ₃ ⁺ + H ₂ + H		34
C ⁺ + CH ₄ —————→ C ₂ H ₂ ⁺ + H ₂	1.3 10 ⁻⁹	35
—————→ C ₂ H ₃ ⁺ + H		36
CH ⁺ + CH ₄ —————→ C ₂ H ₄ ⁺ + H	1.3 10 ⁻⁹	37
—————→ C ₂ H ₃ ⁺ + H ₂		38
—————→ C ₂ H ₂ ⁺ + H ₂ + H		39
CH ₂ ⁺ + CH ₄ —————→ C ₂ H ₅ ⁺ + H	1.2 10 ⁻⁹	40
—————→ C ₂ H ₄ ⁺ + H ₂		41
—————→ C ₂ H ₃ ⁺ + H ⁺ + H		42
—————→ C ₂ H ₂ ⁺ + 2H ₂		43
CH ₃ ⁺ + CH ₄ —————→ C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂	1.2 10 ⁻⁹	44
CH ₄ ⁺ + CH ₄ —————→ CH ₅ ⁺ + H ₂	1.5 10 ⁻⁹	45
CH ₅ ⁺ + CH ₄ —————→ produits	3 10 ⁻¹¹	46
C ₂ H ₂ ⁺ + CH ₄ —————→ C ₃ H ₄ ⁺ + H ₂	8.4 10 ⁻¹⁰	47
—————→ C ₃ H ₅ ⁺ + H		48
C ₂ H ₃ ⁺ + CH ₄ —————→ C ₃ H ₅ ⁺ + H ₂	2 10 ⁻¹⁰	49
C ₂ H ₄ ⁺ + CH ₄ —————→ pas de réaction	≤ 1 10 ⁻¹³	50
C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₄ —————→ C ₃ H ₇ ⁺ + H ₂	1 10 ⁻¹⁴	51
C ₂ H ₅ ⁺ + O ₂ —————→ pas de réaction	≤ 2 10 ⁻¹¹	52
CH ₃ ⁺ + O ₂ —————→ pas de réaction	≤ 5 10 ⁻¹¹	53
CH ₄ ⁺ + O ₂ —————→ O ₂ ⁺ + CH ₄	4.4 10 ⁻¹⁰	54
CH ₅ ⁺ + H ₂ O —————→ H ₃ O ⁺ + CH ₄	3.7 10 ⁻⁹	55
C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂ O —————→ H ₃ O ⁺ + C ₂ H ₄	1.4 10 ⁻⁹	56
CH ₅ ⁺ + CO —————→ HCO ⁺ + CH ₄	9.9 10 ⁻¹⁰	57
CH ₄ ⁺ + CO ₂ —————→ HCO ₂ ⁺ + CH ₃	1.2 10 ⁻⁹	58
CH ₅ ⁺ + CO ₂ —————→ HCO ₂ ⁺ + CH ₄	3.2 10 ⁻¹¹	59
HCO ₂ ⁺ + CH ₄ —————→ CH ₅ ⁺ + CO ₂	7.8 10 ⁻¹⁰	60

Tableau II.5 : Réactions entre ions et molécules
dans un plasma de méthane [21]

Réactions	k (cm ³ .s ⁻¹)	N°
H ⁺ + CH → CH ⁺ + H	1.9 10 ⁻⁹	61
H ⁺ + CH ₂ → CH ⁺ + H ₂	1.4 10 ⁻⁹	62
H ⁺ + CH ₂ → CH ₂ ⁺ + H	1.4 10 ⁻⁹	63
H ⁺ + CH ₃ → CH ₃ ⁺ + H	3.4 10 ⁻⁹	64
C ⁺ + CH → C ₂ ⁺ + H	3.8 10 ⁻¹⁰	65
C ⁺ + CH → CH ⁺ + C	3.8 10 ⁻¹⁰	66
C ⁺ + CH ₂ → CH ₂ ⁺ + C	5.2 10 ⁻¹⁰	67
C ⁺ + CH ₂ → C ₂ H ⁺ + H	5.2 10 ⁻¹⁰	68
C ⁺ + CH ₃ → C ₂ H ₂ ⁺ + H	1.3 10 ⁻⁹	69
CH ⁺ + CH → C ⁺ + H ₂	7.4 10 ⁻¹⁰	70
CH ⁺ + CH ₂ → C ₂ H ⁺ + H ₂	1 10 ⁻⁹	71
CH ₂ ⁺ + CH → C ₂ H ₂ ⁺ + H	7.2 10 ⁻¹⁰	72
CH ₂ ⁺ + CH ₂ → C ₂ H ₃ ⁺ + H	1 10 ⁻⁹	73
CH ₃ ⁺ + CH → C ₂ H ₂ ⁺ + H ₂	7.1 10 ⁻¹⁰	74
CH ₃ ⁺ + CH ₂ → C ₂ H ₃ ⁺ + H ₂	9.9 10 ⁻¹⁰	75
CH ₅ ⁺ + CH → CH ₂ ⁺ + CH ₄	6.9 10 ⁻¹⁰	76

Tableau II.6 : Réactions entre ions et radicaux dans un plasma de méthane [21].

induire des modifications au sein du film. Ces modifications sont représentées par Yasuda [8] dans la figure II.1. Parmi ces modifications on distingue le détachement de l'hydrogène de la liaison C-H et des halogènes C-X qui constituent une phase importante dans la polymérisation et dépend essentiellement de l'énergie des ions. Cette énergie, si elle est importante influe non seulement sur la vitesse de dépôt ou de gravure mais aussi sur les propriétés mécaniques des couches en induisant des contraintes intenses, généralement de compression , suite à des distorsions, ou à un réarrangement moléculaire occasionné par la fragmentation des molécules, ou encore par une élévation de température. La présence de ces contraintes au sein du film, si elles sont importantes, rendent son application très limitée du fait au problème d'adhérence qui se manifeste. En réalité ce genre de problème est posé pour tout genre de dépôt, et n'apparaît généralement qu'à des épaisseurs des couches au-delà de $1\mu\text{m}$ [29]. C'est là où les contraintes de compressions deviennent intenses et provoquent l'éclatement des couches polymériques. La délamination des couches peut être provoquée aussi par le mécanisme de croissance des couches. En effet, lorsqu'il s'agit du mécanisme R.S.G.P, le dépôt des couches par réaction en chaîne inclue des contraintes internes alors que les contraintes résiduelles sont provoquées par le dépôt de radicaux libres [30]. Dans un modèle complet de polymerisation par plasma, on doit aussi tenir compte des mécanismes de transport (Diffusion, Convection, Ecoulement des gaz) pour expliquer par exemple, la non uniformité de l'épaisseur de dépôt ou la formation de poudre.

II.6. Adhérence des couches polymériques

L'utilisation des matériaux obtenus par dépôt se trouve toujours confrontée au problème d'adhérence de ces matériaux , et en particulier les dépôts polymériques ou de carbone hydrogéné. L'adhérence de ce type de couche est liée essentiellement aux conditions expérimentales liées au plasma. Parmi ces paramètres on trouve la géométrie du réacteur, la position du substrat dans le plasma et en fin la fréquence de la puissance injectée. En effet pour une amélioration de l'adhérence des couches minces le suivi de certaines règles peut être très utile où :

- Une meilleure adhésion est obtenue à des vitesses de dépôt plus lentes.
- L'état de surface du substrat est déterminant pour meilleure adhérence où la rugosité, le nettoyage et le degré d'oxydation jouent leur rôle.
- La nature du substrat n'influe pas seulement sur la nature des couches mais aussi sur leur adhérence.
- le contrôle de l'épaisseur du dépôt pour l'obtention des couches ne dépassant pas $1\mu\text{m}$ permet d'avoir des couches minces plus ou moins adhérentes.

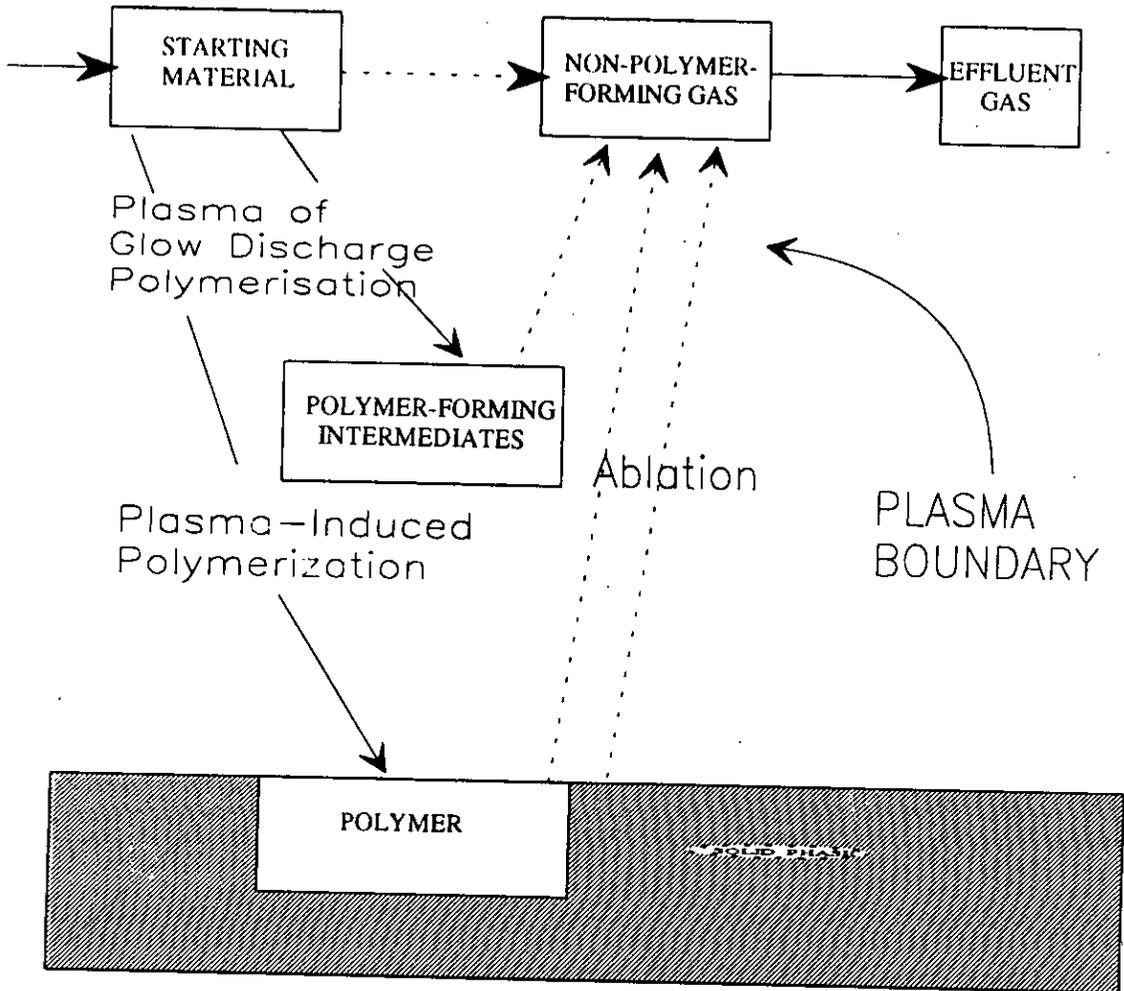


Figure II.1 : Mécanisme global de la polymérisation par plasma [8].

II.7. Dépôt de carbone amorphe hydrogéné

La synthèse des films de carbone durs, incluant des couches minces de carbone Admantin (Diamond-Like Carbon DLC) et Diamond Hydrogenated Like Carbon (DHLC) et celle de diamant ne cesse de croître depuis les années 75. L'intérêt porté sur les dépôts des films de carbone est justifié par les propriétés de ces films dont plusieurs techniques sont mises en oeuvre pour leur synthèse. Un travail a été effectué par H.T.Sai [29] résume assez bien les progrès effectués dans l'élaboration et la détermination des caractéristiques physico-chimiques. D'autres études [31-33] montrent la dépendance des propriétés optiques électriques et mécaniques avec les paramètres macroscopiques de la décharge. En général, ces dépôts sont plus denses, plus durs et plus résistants aux agents chimiques que la plus part des polymères hydrocarbonés conventionnels. Bien que les films DHLC et DLC sont constitués de carbone amorphe plus ou moins hydrogéné possèdent des propriétés en nombreux points proche de celle de diamant, ces derniers résistent à des températures plus élevées et possèdent des propriétés intrinsèques particulières, ce qui déplace substantiellement leur domaine d'utilisation. Cependant, alors que les films diamant sont difficilement obtenu à des températures inférieurs à 500°C, les films adamantins denses peuvent être déposés à de très basses températures, ce qui les rend dans certains cas plus appropriés. Pour arriver à leur élaboration de nombreux procédés ont été développés. Ils peuvent être déposés par faisceaux d'ions carbone à basse énergie [34-36] par faisceaux [24], par ion plating [37], par pulvérisation RF [38,39], ou par décomposition par plasma d'un hydrocarbure [28,40,41]. En effet, le carbone se présente sous deux formes allotropiques, l'une est un cubique à face centré (cfc) appelée diamant, l'autre est une structure à réseau hexagonal appelée graphite. Entre ces deux formes existe un matériau contenant une certaine proportion d'hydrogène appelé DLC ou HDLC dont les propriétés sont proches de celles du diamant. Néanmoins, la synthèse de ces matériaux nécessite la maîtrise de la technique utilisée et en particulier les paramètres intervenants. Parmi ces paramètres on compte la pression, la puissance et la géométrie des électrodes. Ces derniers influent sur la densité de l'espèce responsable de l'édification d'un dépôt, et au moyen desquels on peut changer la nature et les propriétés du dépôt. Pour cela, un diagnostic de la décharge paraît important dans le but de caractériser les espèces à l'origine du dépôt. En effet, plusieurs études [10,42] ont montré que le radical CH_3 était le principale responsable de la croissance du film a-C:H, alors que d'autres [19] confirment que ce sont les ions de type C_mH_n^+ qui bombardent le substrat sont à l'origine d'un dépôt de a-C:H.

II.8. Description d'un plasma de méthane

Suite à une excitation d'un gaz hydrocarbure il se crée à l'intérieur de la chambre d'ionisation et entre deux électrodes un plasma. La fragmentation des molécules de méthane conduit à la formation d'électrons, d'ions et de radicaux de masse et de charges différentes. Des travaux ont été effectués par Evangelos [43], Rhallabi [44] et Tachibana [45] dans le but de la modélisation des réactions physico-chimiques d'une décharge de méthane. Ces études montrent la difficulté du choix d'une approche pour l'étude de l'effet de la fréquence et des conditions de fonctionnement sur les propriétés de dépôt. En effet de mécanismes de production des espèces réactives sont régis par les collisions électron-molécule, ce qui fait que les coefficients décrivant ces mécanismes dépendront de la F.D.E.E. Certains résultats montrent que cette dernière dépend de la fréquence du champ d'excitation du plasma [46]. Les travaux présentés par Evangelos, Rhallabi et Tachibana montrent la présence de quatre espèces moléculaires dans une décharge de CH_4 comme (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et H_2) et cinq radicaux et atomes (CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_5 et H) ainsi que quatre ions (CH_4^+ , CH_3^+ , CH_5^+ et C_2H_5^+). D'autres diagnostics par spectroscopie de masse [32] révèlent la présence d'autres ions comme le C^+ , CH^+ et CH_2^+ . La présence d'espèces négatives comme H^- et CH_2^- dans une décharge de méthane est d'une faible densité [43]. La figure II.2 [45] illustre la complexité des phénomènes se produisant dans le réacteur et par conséquent, la multitude de voies qui s'ouvrent pour l'édification du dépôt. La densité des espèces est fonction des conditions expérimentales telles que la pression et la fréquence [33]. La vitesse de dépôt est fonction aussi de la densité de l'espèce responsable de la condensation ainsi que de l'espèce responsable de l'ablation de quelques monocouches formées, par réaction ou par bombardement ionique. Du fait de la co-existence de ces deux processus, la vitesse de dépôt est fonction de la domination de l'un ou de l'autre processus. En réalité, le choix convenable de la géométrie des électrodes influe beaucoup sur la décharge elle-même. Plusieurs études ont été faites pour la mise en évidence de l'influence de la géométrie de l'électrode sur certains paramètres de la décharge. Citons à titre d'exemple le travail de O.Kessi et S.Nencib [47]. Par conséquent, ceci a un effet même sur les propriétés du dépôt. De plus la structure de la décharge semble être un paramètre crucial intervenant dans la détermination des propriétés. La connaissance de la distribution des électrons et des ions ainsi que de l'épaisseur de gaine permet de mieux contrôler le processus de dépôt et d'avoir une idée sur le flux énergétique bombardant la surface du substrat. Evangelos et al [43] ont conduit un travail dans le but de la modélisation d'une décharge de méthane. Au voisinage de l'électrode RF ($A_1 < A_2$, A_1 : électrode polarisée, A_2 : électrode à la masse) il se crée une tension négative. Les espèces positives sont accélérées dans le champ électrique et attirées vers l'électrode polarisée. Il se crée donc un flux d'ions positifs bombardant le substrat en induisant des dommages à la surface du dépôt [48]. Les autres espèces sont repoussées et confinées dans le volume de la

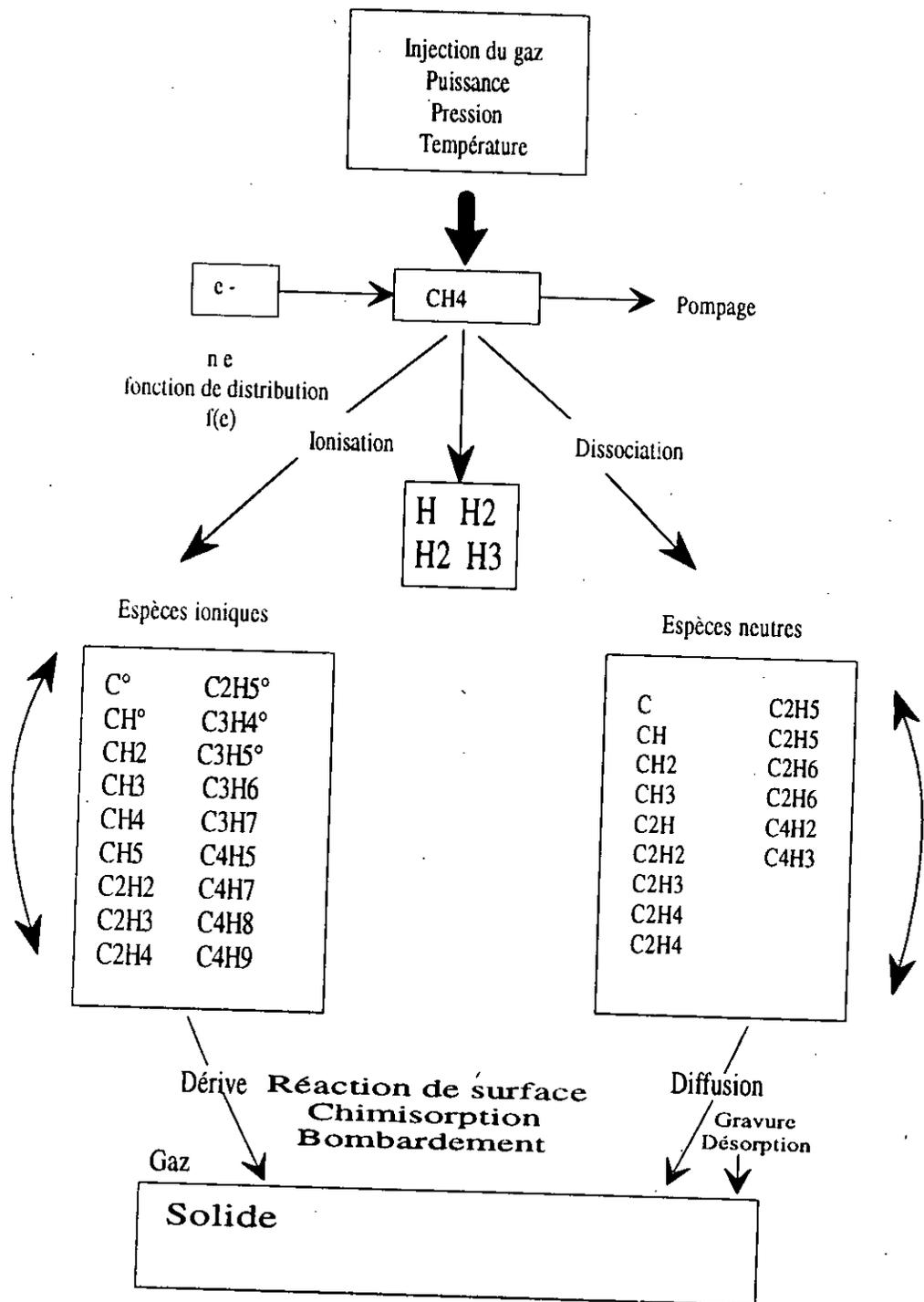


figure II.2: Schéma de la physico-chimie d'un plasma de méthane [45].

décharge. La figure II.3 [43] illustre la structure de la décharge de méthane dans un reacteur diode avec confinement magnétique.

II.9. Influence des paramètres de la décharge sur les propriétés du dépôt

Le dépôt de couches minces de carbone hydrogéné par création d'une décharge R.F. nécessite la maîtrise de la technique et par conséquent les paramètres intervenant dans la synthèse de ces films minces. En effet, beaucoup de paramètres entrent en jeu dans la détermination des propriétés des couches minces (voir figure II.4) et en particulier les films de type a-C:H. En plus de leur interdépendance qui rend l'étude de l'influence de chaque paramètre indépendamment des autres très difficile, les propriétés de ces films varient en fonction de la technique utilisée [49]. Dans la synthèse des dépôts, le nettoyage des échantillons est d'une importance primordiale pour assurer la non contamination du dépôt ainsi que sa meilleure adhérence. Parfois on procède par un nettoyage chimique suivi d'un autre physique par bombardement ionique en créant une décharge d'argon, par exemple. En plus, la tension d'autopolarisation au niveau des électrodes ne doit pas être trop élevée afin d'éviter toute contamination due à la pulvérisation des électrodes. Donc, suivant le mode du système choisi (Diode ou Triode) les propriétés du dépôt varient, et le contrôle de l'énergie des ions se fait par le réglage de V_{dc} développée au niveau du porte substrat. En effet, dans le cas où la décharge est largement dissymétrique un bombardement ionique important induit des effets structuraux au niveau du dépôt et même du substrat qui peut provoquer l'éjection d'atomes ou de molécules constituant le solide. La probabilité de ce mécanisme croît, d'une part avec l'énergie de l'ion incident et d'autre part avec sa masse. L'effet collisionnel sur une couche en croissance a été étudié par Müller [50]. Certains auteurs [51-54] pensent qu'un bombardement ionique de faible énergie peut provoquer l'éjection ou la cassure des liaisons chimiques faibles, l'implantation d'ions, le chauffage de la surface du matériau et autres formes de dissipation d'énergie. Un bombardement ionique peut aussi provoquer la densification du film par la réduction de la porosité suite à la propagation des collisions ioniques qui contribuent elles même à l'augmentation de l'ordre cristallin. L'effet de la densification peut être donc évalué analytiquement à condition d'introduire des quantités réalistes décrivant les flux des atomes incidents et de reculs ainsi que la répétition spatiale des atomes et des lacunes déplacées. Ces changements structuraux par conséquent sont liés à E_i (énergie du flux ionique bombardant le substrat) et au rapport Φ_i / Φ_n où :

Φ_i : Flux d'ions.

Φ_n : Flux d'atomes condensés.

Certains auteurs [55] estiment une valeur optimale à E_i égale à 80eV propre à une zone de transition des couches dures (DLC) aux couches non dures (Polymerlike). Le facteur qui détermine cette énergie est la tension d'autopolarisation créée au niveau de l'électrode R.F.

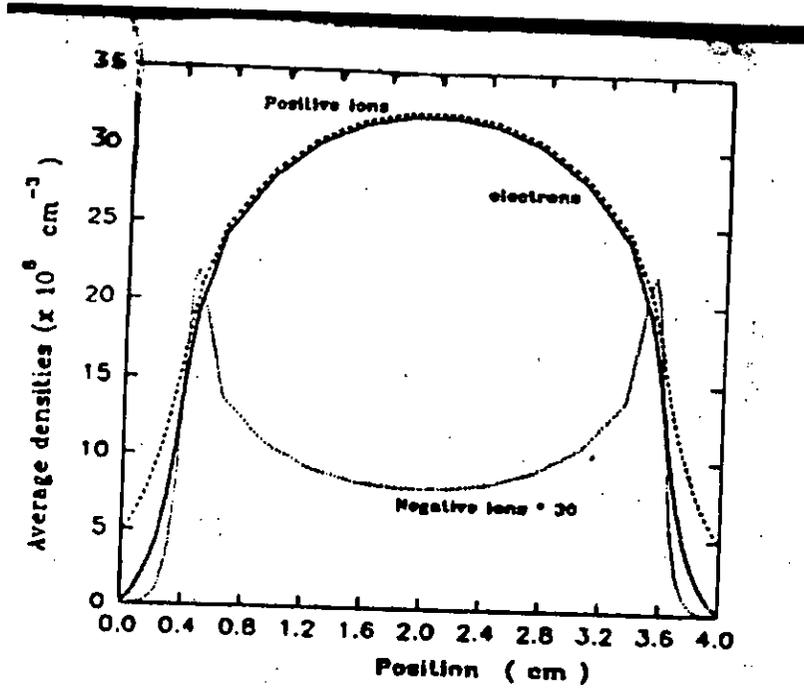


Figure II.3 : Distribution des densités ioniques et électroniques pour une décharge de CH_4 en fonction de la distance interélectrode pour un pression de 1 torr et une densité de courant de 2.2 mA/cm^2 .

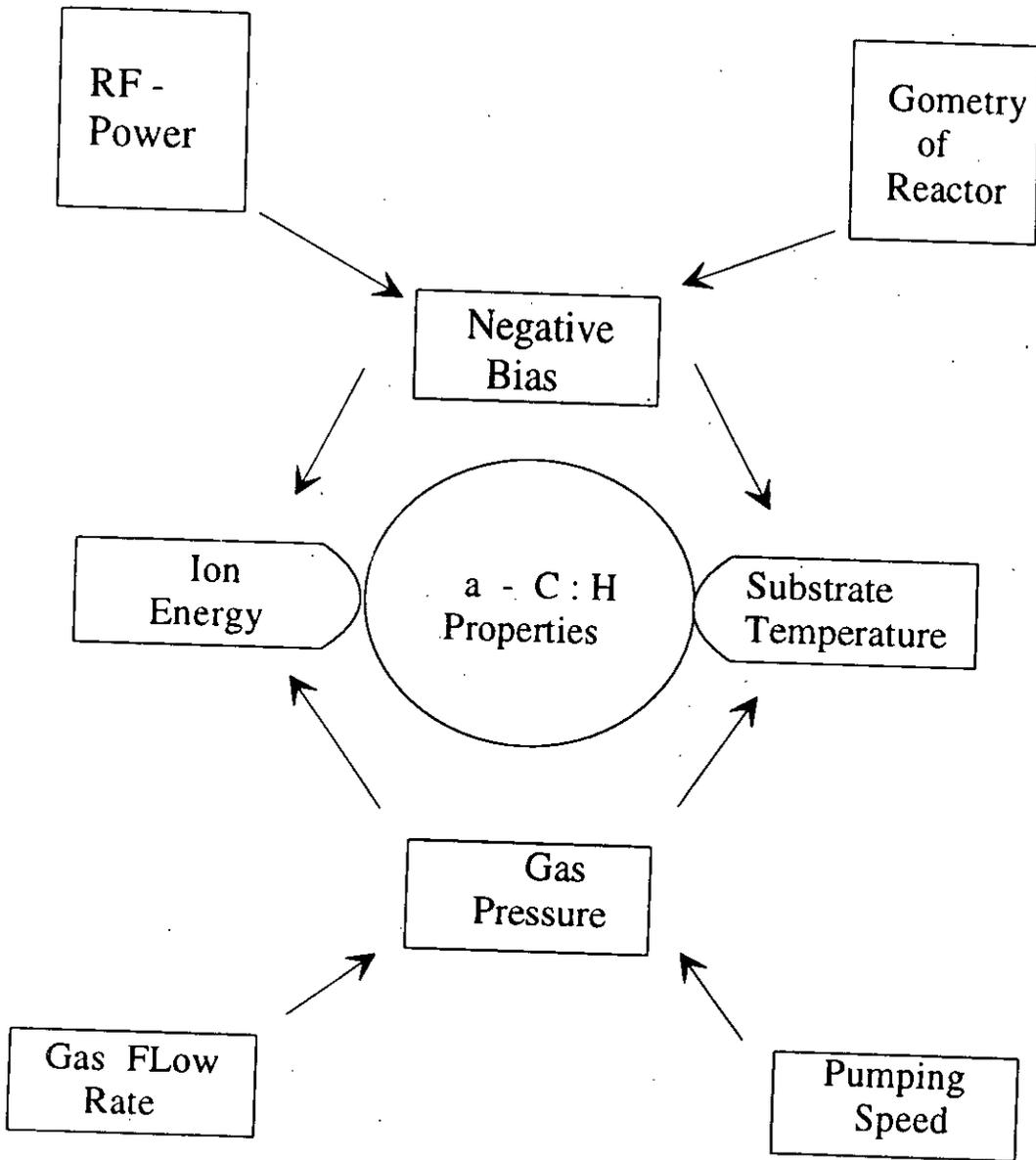


figure II.4: paramètres intervenants dans le processus de dépôt.

Pour un substrat porté par l'électrode polarisée, le potentiel développé est la différence entre le potentiel plasma et la tension d'autopolarisation. Par ailleurs, certains auteurs [56] estiment cette énergie égale à eV_{dc} (eV). La tension d'autopolarisation " V_{dc} " est donc un moyen pour le contrôle de la décharge et par suite des propriétés du dépôt. De plus, certains auteurs [57] pensent que V_{dc} (Volts) et P_s (torr) sont les deux paramètres qui permettent le contrôle de la décharge. Dans le cas où l'énergie du flux ionique est importante (généralement à faible pression), ce dernier provoque une élévation de température de la surface du substrat et par suite des films denses sont obtenus à ces conditions comme le confirment certains auteurs [58]. Pour cela, on procède parfois par un chauffage du substrat pour arriver à de tels résultats. La température du substrat reste donc dans chaque cas un paramètre à étudier, raison pour laquelle des travaux de recherche ont été menés pour ce but là [57-59]. En général, et comme le pensent certains auteurs [60], est que la température contrôle la composition, la structure et la morphologie du film en affectant la mobilité des atomes. A de faible température (température ambiante), les films de type a - C:H englobent les films polymériques et les films DLC. Alors qu'à des températures plus élevées (1000°C) un dépôt de diamant est obtenu, et au-delà de cette température une graphitisation est privilégiée. L'influence de la température dépend considérablement de la méthode de synthèse matériau, c'est à dire que la température entre dans la détermination de l'énergie libre stable d'une certaine structure. Cette structure est constituée de particules venant du volume plasmagène qui entrent dans la formation d'un dépôt polymérique ou de type a-C:H. Il est donc intéressant et pour plus de renseignement sur chacune de ces espèces de faire un diagnostic de la décharge par spectroscopie de masse [61,62], par spectroscopie optique [63,64] et par sonde [65,66]. En effet, le taux de dissociation varie en fonction de la puissance émise et de la pression du gaz qui déterminent les densités des espèces ioniques et neutres. Le substrat est donc bombardé par un flux formé de particules ionisées et neutres. Dans le cas de dépôt des films DLC, Catherine et Pastol [23] pensent que ce sont les espèces neutres qui entrent dans la formation de ce type de dépôt et estiment le rapport du flux ionique au flux total ϕ_i/ϕ_0 aux alentours de 0.12 et 0.18. De plus, d'autres auteurs [67-69] confirment que les radicaux et atomes responsable de la condensation sont CH_3 , C_2H_5 et H, alors que pour Frenklach [48,70] la molécule C_2H_2 et le radical CH_3 qui sont à l'origine de cette cristallisation. Par contre, pour un film de diamant, le radical CH_3 et l'ion CH_3^+ qui sont à l'origine comme c'est confirmé par plusieurs auteurs [33,68,69]. En réalité, la nature et les propriétés de ces films de carbone hydrogéné varient en fonction du taux d'hydrogène libre ou en liaison et entrant dans la constitution du film. Cette quantité d'hydrogène détermine certaines propriétés mécaniques comme la dureté et la résistance à l'usure [71] et peut atteindre une proportion en atomes égale de 10 à 30% dans les films de a-C:H où le carbone existe sous forme de liaisons hybridées sp^1 , sp^2 et sp^3 correspondant respectivement au carbyne, graphite et diamant [72,73]. La structure atomique de a -C:H est donc formée par des sites trigonaux (hybridation sp^2

comme le cas du graphite) et des sites tétraédriques (hybridation sp^3 comme le cas du diamant) et l'hydrogène joue le rôle de stabilisant de la liaison sp^3 [74] dans la structure. Les propriétés sont donc fonction du rapport sp^2 / sp^3 . Le tableau II.7 résume les principales caractéristiques physiques du a - C:H, elles y sont comparées à d'autres composés carbonés connus.

D'une façon générale la formation d'un film de carbone nécessite tout d'abord l'élimination de l'oxyde superficiel du substrat, la formation d'un composé interfacial carboné (carbure, DLC, graphite) qui dépend de la nature du substrat et enfin une étape de croissance proprement dite.

II.10. Mécanismes de croissances des couches de carbone

L'étude de la formation et de la croissance des couches minces a fait l'objet de nombreuses études et spéculations aussi bien de point de vue théorique qu'expérimentales [69 ,75-83]. L'étude des modes de croissance est généralement menée in-situ dans une enseinte de dépôt ultravide à l'aide d'un spectromètre Auger ou à rayon X et de la spectroscopie de désorption thermique, car différents modes de croissance ont différentes énergies de liaisons au substrat et ainsi désorbent à différentes températures.

En général, les procédés de dépôt sont constitués par trois étapes fondamentales, une étape de génération des espèces déposées, une autre de transport de ces espèces de la source au substrat et une troisième qui consiste à la croissance des couches. En effet, le mécanisme de croissance des couches minces varie selon la méthode utilisée où l'on distingue plusieurs facteurs qui interviennent. La compréhension du phénomène de condensation des particules à la surface du substrat passe par une analyse de la mécanique moléculaire. Cette analyse est basée sur un calcul énergétique des réaction en présence en prenant en considération la nature du substrat en interaction avec les particules. Cette étude a été faite par Mahalingam [69] où il présente un modèle de croissance des couches de carbone sur un substrat en silicium.

On distingue trois types de croissance lorsqu'un phénomène d'interdiffusion n'intervient entre le film et le substrat [84-88] (figure II.5):

a/ Croissance bidimensionnelle (2D)

[Frank Van Der Merve F.V.D.M]

Une couche ne commence à se former que lorsque la précédente est remplie. L'énergie de liaison entre le film et le substrat est supérieure à celle qui existe entre les atomes du dépôt (figure II.5a).

Propriétés	carbone amorphe hydrogéné	Carbone diamant	carbone graphite	polyéthylène
Densité	1.9 - 2 g.cm ⁻³	3.51 g.cm ⁻³	2.25 g.cm ⁻³	0.91 à 0.96 g.cm ⁻³
Dureté	2000 à 5000 kg .mm ² (Vickers)	7000 kg.mm ² (Vickers)	100 kg.mm ² (Vickres)	54 à 64 (Rockwell)
Seuil d'absorption optique	1.5 - 3 eV	5.6 eV	-	-
Résistivité électrique	10 ⁵ - 10 ¹² Ω.cm	10 ¹⁸ Ω.cm	10 ⁻³ Ω.cm	10 ¹⁵ - 10 ¹⁶ Ω.cm
Constante diélectrique	1.6 - 4.9	5.76	-	2.35
Indice de réfraction	1.8 - 2	2.412	-	1.51 à 1.54
Température de transformation	700°C	1800°C	stable	fond à 115°C

Tableau II.7 : Comparaison des propriétés du carbone amorphe hydrogéné avec celles de composés carbonés connus [96].

b/ Croissance tridimensionnelle (3D)

[Volmer-Weber V.W]

Elle correspond à une énergie de liaison entre le film et le substrat très faible (figure II.5b).

c/ Combinaison des deux modes précédents

[Straski - Krastanov S.K]

La croissance débute de façon bidimensionnelle pour évoluer vers une croissance tridimensionnelle avec formation d'îlots (figure II.5c).

Il paraît donc que le mode de croissance dépend en premier lieu du couple substrat - film, et aussi d'autres paramètres liées aux conditions de dépôt telle que la température du substrat [89,90] et la migration de la surface [91, 92].

En réalité, le principe de croissance des couches de carbone amorphe hydrogéné est qu'un atome de carbone ou une liaison trouve sa stabilité à la surface du substrat, où son énergie interne est la plus basse. Cette hypothèse est réalisée en cas où le substrat ait une réactivité avec les espèces en présence, ou sa surface présente des sites préférentielles à la croissance du film. La formation de ces sites est associée au flux ionique incident. Par ailleurs, plusieurs auteurs [69] attribuent la formation des couches de carbone au radical méthyl CH_3 alors que Ford [93] résume le procédé de dépôt par trois étapes principales. En première étape, le radical méthyl se dépose par liaison, le mécanisme de gravure en présence par des éléments actifs issus des gaz résiduels comme l'oxygène et l'azote permet l'arrachement de l'hydrogène en laissant seulement les atomes de carbone. Et en fin, on remarque une réorganisation des atomes de carbone pour former une texture bien déterminée, le graphite ou le diamant. Il est à peu près acquis que la formation de couches carbonées n'a lieu qu'en présence d'une sursaturation surfacique en espèces carboné et également la présence d'un fort taux d'hydrogène atomique apte à éliminer, par réaction de gravure, les particules graphites susceptible de se former (formation d'une molécule volatile lors de la réaction de H avec du graphite solide). La formation de la structure diamantée provient de la formation simultanée totale du graphite sur les sites où cette structure se forme. L'hydrogène est alors un agent de gravure très efficace qui peut cependant être remplacé par d'autres agents tels que des halogènes ou l'oxygène atomique et/ou des radicaux OH qui semblent d'ailleurs plus efficaces que H. Le processus de dépôt consiste donc à la coexistence de deux opérations, une opération de condensation des particules et de radicaux, et une autre opération de gravure ou de l'ablation des particules ou éléments indésirables dans le dépôt. Le contrôle de ces deux opérations se fait par une évaluation exacte de l'énergie cinétique des ions et de la densité des éléments actifs entrant dans la condensation et la gravure.

Le principe de croissance de couche minces carbonés dans la région de stabilité du graphite est basé sur la faible différence d'énergie libre entre le diamant et le graphite. Il en

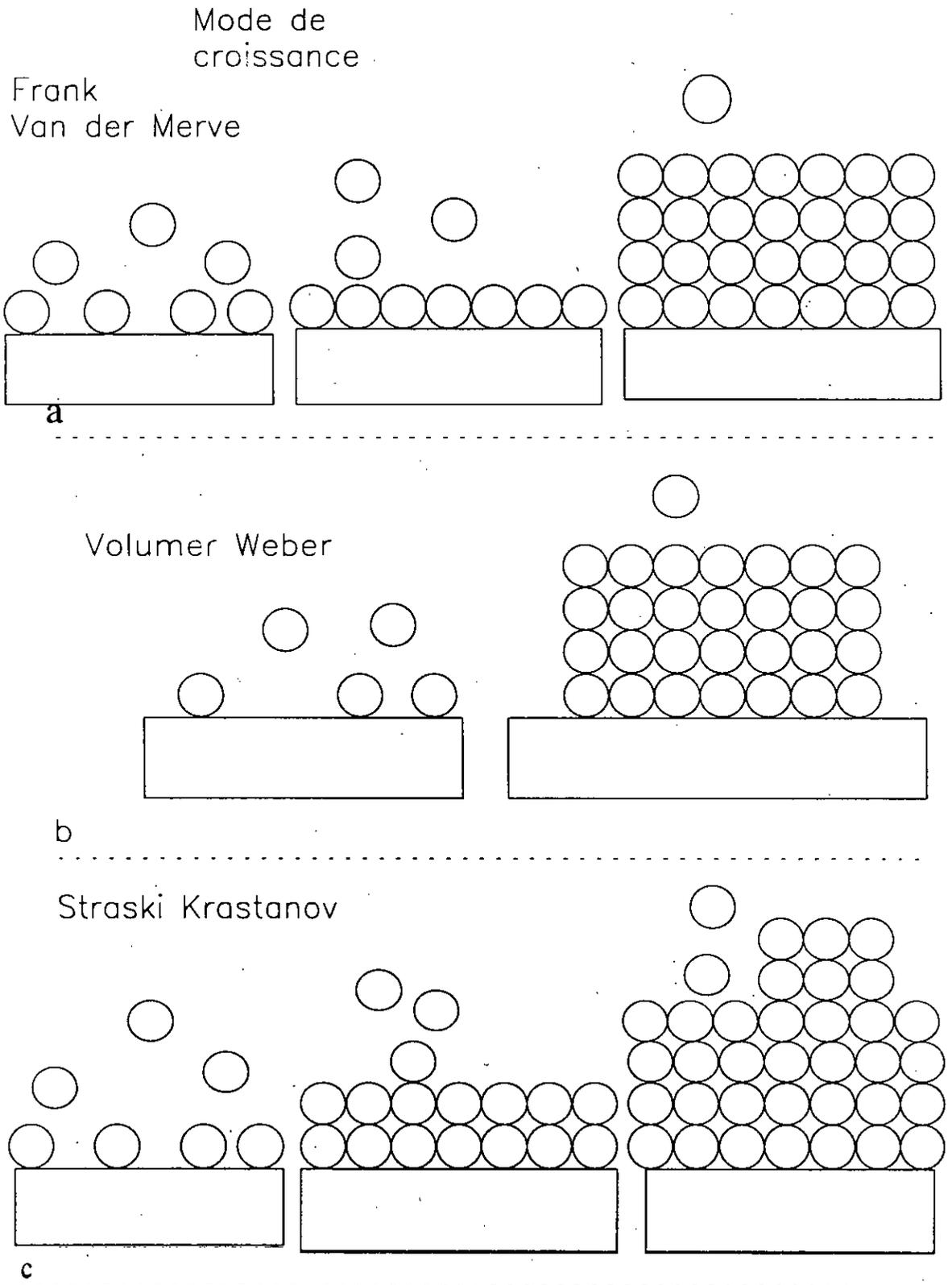


Figure II.5 : Schéma illustrant les différents modes de croissance d'un film sur un substrat:

- a) croissance bidimensionnelle dite de type Frank Van der Merve,
 b) croissance tridimensionnelle dite de Volmer Weber,
 c) pour se poursuivre selon un mode 2D pour se poursuivre selon un mode 3D de type Straski Krastanov.

résulte une probabilité finie de nucleation et de croissance de deux formes allotropiques spécialement dans les conditions où la cinétique joue le rôle prédominant. Evan et Holland [94,95] supposent que la gravure de la phase graphitique est plus rapide que celle de la structure diamantée.

Références du chapitre II

- [1] Dépôt et gravure chimique par plasma - CIP 91
- [2] H.D.Hagstrum, Phys.Rev. **96** (1954) 336
- [3] H.D.Hagstrum, Phys.Rev. **43** (1979) 1050
- [4] T.B.Austin, I.A.Black, J.Am.Chem Soc. **54** (1930) 4552
- [5] E.G.Linden, A.P.David, J.Phys.Chem. **35** (1930) 3649
- [6] M.R.Wertheimer and J.E.Klember.Sapiena. Thin solid films.,**115** (1984) 109
- [7] V.I.Kuznetsuv et al., J.Apply.Phys, **65** (1989) 575
- [8] H.Yasuda . Plasma polymerisation.Academic Press, INC, 1985.
- [9] A.T.Bell, "Plasma chem of poly", M.Decker (1976). Topics in current chemistry., **94** (1980) 43.
- [10] O.Kuno.Fujita, J.Apply.Phys., **60(2)** (1991) 642.
- [11] M.Millard, Dans "Techniques and applications of plasma chemistry", ed by J.R.Holland, A.T.Bell, Willey and Sons, NY, (1974) 177.
- [12] H.Yasuda, T.Hirotsu., J.Polym.Sci, Polym.Chem.Ed., **16** (1978) 743.
- [13] H.Yasuda, J.Macromol.Sci,Chem., **A10(3)** (1976) 383.
- [14] N.Morssoff, B.Crist, M.Burgarner, T.hon et H.Yasuda, J.Macromol.Sci, Chem., **A10(3)** (1976) 451.
- [15] H.Kobayashi, M.Shen and A;T.Bell.,J.Macromol.Sci.Chem., **A8** (1974) 1354.
- [16] E.Kay, J.Koburni et A.Dilks, Topics in Current Chemistry., **94** (1980) 1.
- [17] H.Kobayshi et al, J.Macromol.Sci.Chem., **A8(2)** (1974) 373.
- [18] H.Yasuda and C.R.Wang, J.Polym.Chem, Polym.Chem., **23** (1985) 87.
- [19] Y.Yamashita et al, J.Apply.Phys., **68(7)** (1990) 3735.
- [20] F. Clouet et al, "Intéraction plasma froid matériaux", Journées d'études "Oleron 87", Edt. De physique, 1987.
- [21] G.Drabner et al, Int.J.Mass.Spec.Ion.Proc., **97** (1990) 1.

- [22] F.Tochikubo et al, JApply.Phys., **75(5)** (1992) 2143.
- [23] Y.Catherine et A.Pastol, E-MRS Meeting, vol XVII (1987) 145.
- [24] M.J.Mirtrch et al, Thin.Solid.Films.,**131** (1985) 245.
- [25] O.Matsumoto et al, Thin.Solid.Films.,**128** (1985) 341.
- [26] L.F.Thompson et K.G.Maylan, J.Apply.Polym.Sci., **16** (1976) 2317.
- [27] G.Simolinsky et M.J.Vasile, J.Macromol.Sci., **A10(3)** (1976) 473.
- [28] Y.Catherine et P.Couderc, Thin.Solid.Films., 144 (1986) 265.
- [29] H.T.Sai and D.B.Bogy, J.Vac.Sci.Technol., **A5(6)** (1987) 3287.
- [30] R.Claude et al, Plasma chem and Plasma Proceeding., **7** (1987) 451.
- [31] P.Couderc et Y.Catherine, Thin.Solid.Films., **146** (1987) 93.
- [32] E.Staryga et al, Thin.Solid.Films., **145** (1986) 17.
- [33] K.Kobayshi et al, Thin.Solid.Films.,**158** (1988) 233.
- [34] S.aisenberg et R.Chabot, J.Apply.Phys., **42**(1971) 2953.
- [35] C.Weissmentel et al,**72** (1980)19.
- [36] T.J.Moravec et T.W.Orent,J.Vac.Sci.Technol.,**18** (1981) 226.
M.J.Mirtrich et al, Thin.Solid.Films.,**131** (1985) 245.
- [37] K.Bwilogua et al, Surface Science., **86** (1979) 308.
- [38] N.Savvides et B.Window, J.Vac.Sci.technol., **A3** (1985) 2386.
- [39] S.Craig et G.L.Harding, Thin.Solid.Films.,**97** (1982) 34.
- [40] L.Holland et S.M.Ohja, Thin.Solid.Films.,**48** (1978) L21.
- [41] A.Bubenzer et al,J.Apply.Phys., **54** (1983) 4590.
- [42] G.I.Vendentop et al, Physical Review B., **41(5)** (1990) 3200.
- [43] E.Gogolides et al, J.Phys.D:Apply.Phys., **27** (1994) 818.
- [44] A.Rhallabi et Y.Catherine, IEEE"Transaction on plasma science", **19(2)** (1991) 270.
- [45] K.Tachibana et al, J.Apply.Phys.D., **17** (1984) 1721.
- [46] C.M.Ferreira et J.Loureiro, J.Phys.D:Apply.Phys., **17** (1984) 1175.
- [47] O.Kessi et Shara .D, J.Phys.D: Apply.Phys., **26** (1993) 1516.
- [48] M.Frenklach et K.E.Spear, J.Mater.Res., **3** (1988) 133.
- [49] L.M.Siperko et al,J.Vac.Sci.Technol.,**A8(3)** (1990) 1533.
- [50] K.H.Müller, J.Vac.Sci.Technol., **A4(2)** (1986) 184.
- [51] J.E.Greme et S.A.Barnett, J.Vac.Sci.Technol., **21** (1985) 285.
- [52] J.M.E.Harper et al, in "Ion bombardment modification of surfaces", Edt by O.Anciello and R.Kelly, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [53] J.J.Cuomo et S.M.Rossnagel, Nuccl.Instrum.Methods.Phys.Res., **B19** (1987) 963.
- [54] Hand book of ion beam processing technology, Edt by J.J.Cuomo and S.M.Rossnagel and H.R.Kaufman.
- [55] L.Martínu et al, J.Vac.Sci.yechnol., **112(4)** (1994) 1360.
- [56] B.Wendler, Vacuum., **36(1-3)** (1986) 107.

- [57] E.T.Prince, J.Apply.Phys., **70(9)** (1991) 4903.
- [58] F.Fabisiak et al, J.PhysD:Apply.Phys., **21** (1988) 995.
- [59] Bernard S.Meyerson, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. **68** (1986) 191.
- [60] J.Phys.D: Apply.Phys.21(1988)995.
- [61] H.Toyoda et al, Apply.Phys.Lett., **54(16)** (1989) 1507.
- [62] M.Mitsuda et al, J.Appl.Phys., **67(8)** (1990) 3604.
- [63] J.Wagner et al, Apply.Phys.Lett., **48(2)** (1986) 106.
- [64] M.Shimazuma, J.Apply.Phys., **70(2)** (1991) 645.
- [65] M.J.Kushner, J.Apply.Phys., **53(4)** (1982) 2939.
- [66] A.Picard et al, J.Phys.D: Apply.Phys., **19** (1986) 991.
- [67] H.Toyoda et al, Apply.Phys.Lett., **13** (1989) 1292.
- [68] Stephen J.Harris, Apply.Phys.Lett., **56(23)** (1990) 2298.
- [69] P.Mahalingam et al, J.Apply.Phys., **81(4)** (1997) 1966.
- [70] D.Huang et al, J.Phys.Chem., **92** (1988) 6379.
- [71] Y.Kokaku et al, J.Vac.Sci.Technol., **A9(3)** (1991) 1162.
- [72] R.J.Wedlake, Diamond Res. (Suppl.Ind.Diam.Rev.) **2** (1974) 1974.
- [73] D.P.K.Smith and P.R.Buseck, Science., **216** (1982) 984.
- [74] B.Meyerson et F.W.Smith, J.Non.Cryst.Solids.,**35-36** (1980) 435.
- [75] S.M.Allen et J.W.Cahn, Acta.Meta., **27** (1979) 1085.
- [76] M.R.Collins et H.C.Tech, Phys.Rev.Lett., **30** (1973) 781.
- [77] P.H.Buffet et J.P.Borel, Phys.Rev., **A13** (1976) 2287.
- [78] P.S.Herman et T.N.Rhodin, J.Apply.Phys., **37** (1966) 1594.
- [79] W.Hampe, Z.Phys., **152** (1958) 470.
- [80] E.Kneller, Z.Phys., **152** (1958) 574.
- [81] J.A.Nieminen et K.Kaski, Surf.Sci., **185** (1987) L489.
- [82] M.H.Brabow et G.H.Gilmer, Surf.Sci., **194** (1988) 333.
- [83] J.Salik, J.Apply.Phys., **57(11)** (1985) 5017.
- [84] J.A.Venables et G.D.T.Spiller, In"Surface Mobilities on Solid Surfaces", Ed.by V.Thien Bink, Nato-Asi (1981), Plenum Press, 339.
- [85] R.Kern et al, In"Current Topics in materials Science", (Ed. by E.Kaldis, North Holland, Amsterdam, 1979) Vol 3.
- [86] W.Vook, Int.Met.Rev., **27** (1982) 209. S.Stoyanov et D.Kashchiev, In"Current Topics in Materials Science", (Ed. by E.Kaldis, North Holland, Amsterdam, 1979) Vol 7.
- [87] E.Bauer, Zeitschrift Kristallographie., **110** (1958) 372.
- [88] I.N.Stanski et L.Krastanov, Sitzber der Academie der Wissenschaft, Wien, Math.-Naturw.KL.Abt IIB., **146** (1938) 797.
- [89] R.Pandit et al, Phys.Rev., **B26** (1982) 5112.
- [90] F.Meyer, Thèse d'état - Orsay (1989).

- [91] J.A.Venables et al, Rept.Progr.Phys.,**47** (1984) 399.
- [92] G.E.Read et al, Thin Solid Films., **82** (1981) 201.
- [93] I.J.Ford, J.Phys.D:Apply.Phys., **29** (1996) 2229.
- [94] T.Evans et D.H.Scinter, Philos.Mag., **6** (1961) 1129.
- [95] L.Holland and S.M.Onja, Vacuum., **26** (1975) 53.
- [96] P.Coudere, Dépôt par plasma de couches minces de carbone amorphe hydrogéné.Thèse de 3ème cycle, Nantes (1986).

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1. Le réacteur à plasma

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure III.1. La chambre d'ionisation est un cylindre en acier inoxydable de diamètre 230 mm et de hauteur 250 mm. Autour de la paroi latérale sont disposés 12 lignes d'aimants en ferrite ayant des polarité inverses, dans le but de produire un champ multipolaire de l'ordre de 100G. La décharge est créée entre l'électrode supérieure (cathode) de forme originale [1,2] et de la paroi de la chambre ou l'électrode inférieure (anode). La cathode représentée en coupe transversale sur la figure III.1 appelée cathode multitubes est un disque métallique en acier inoxydable de 126mm de diamètre et de 50mm de hauteur ayant 07 trous de 40mm de diamètre chacun. Elle est couplée capacitivement au générateur R.F. (13.56 Mhz) à travers un adaptateur d'impédance. L'anode est flottante ou reliée à la masse. Le porte substrat (électrode inférieure de \varnothing 150mm ou de 100mm) est protégé par un cache à la masse de telle sorte que la surface portant les échantillons est en contact du plasma. La distance inter-électrode est de 100 mm. La mesure de la pression et l'introduction du gaz se font par des ouvertures latérales de 10mm de diamètre. A mi-hauteur du réacteur sont disposés deux hublots diamétralement opposés, qui sont utilisés pour la spectroscopie optique d'émission et peuvent servir aussi de l'estimation visuelle de l'épaisseur de gaine. Une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} mbar est obtenue grâce à un groupe de pompage composé d'une pompe primaire chimique et une pompe à diffusion d'huile. La pression du gaz est contrôlée avec des microvannes réglables et mesurée avec une jauge de pression capacitivè de type baratron.

III.2. Mesure du potentiel d'autopolarisation et du courant ionique

III.2.1. Mesure du potentiel d'autopolarisation " V_{dc} "

Dans une décharge RF, l'électrode active s'autopolarise à un potentiel négatif ($-V_{dc}$). La connaissance de ce potentiel est indispensable si l'on veut bien contrôler le bombardement ionique lors d'un processus de dépôt. Le schéma de principe du dispositif expérimental est représenté par la figure III.2. Ce type de couplage dans nos conditions expérimentales (gamme de pression) donne naissance à une tension continue négative au niveau de l'électrode R.F, appelée tension d'autopolarisation, notée V_{dc} . Dans le cas de dépôt par fragmentation d'un gaz, cette tension nous renseigne sur le degré de contamination des couches déposées, due

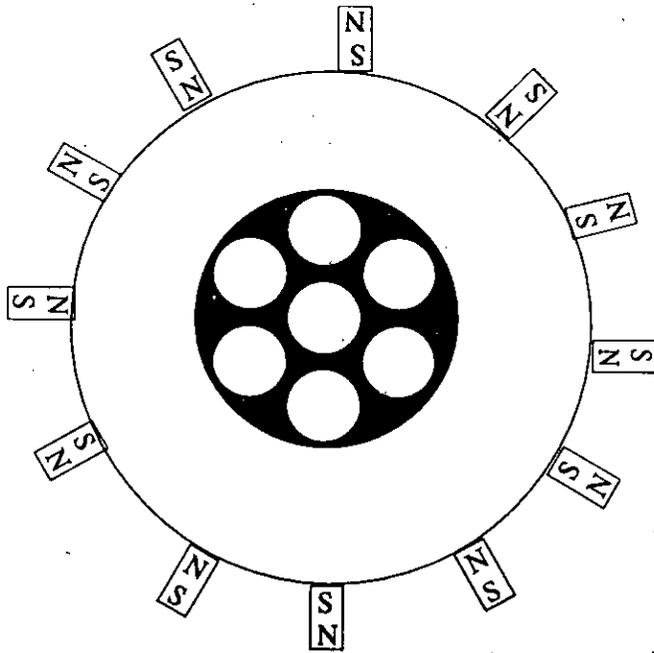
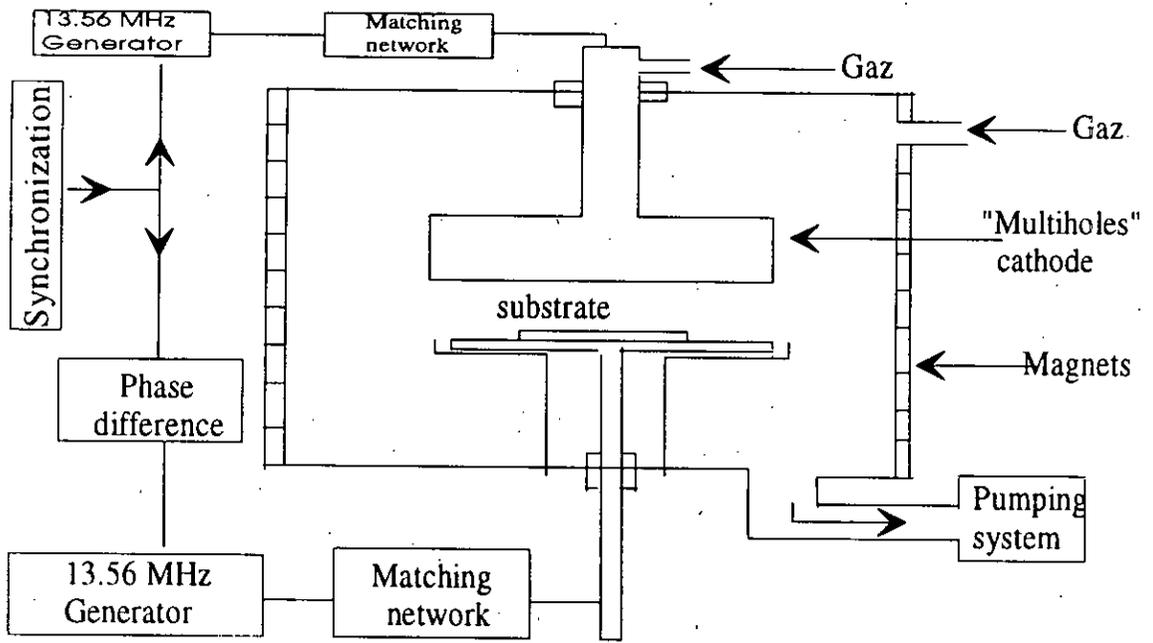


figure III.1 Schéma du dispositif expérimental.
La coupe transversale montre l'electrode
et la position des aimants.

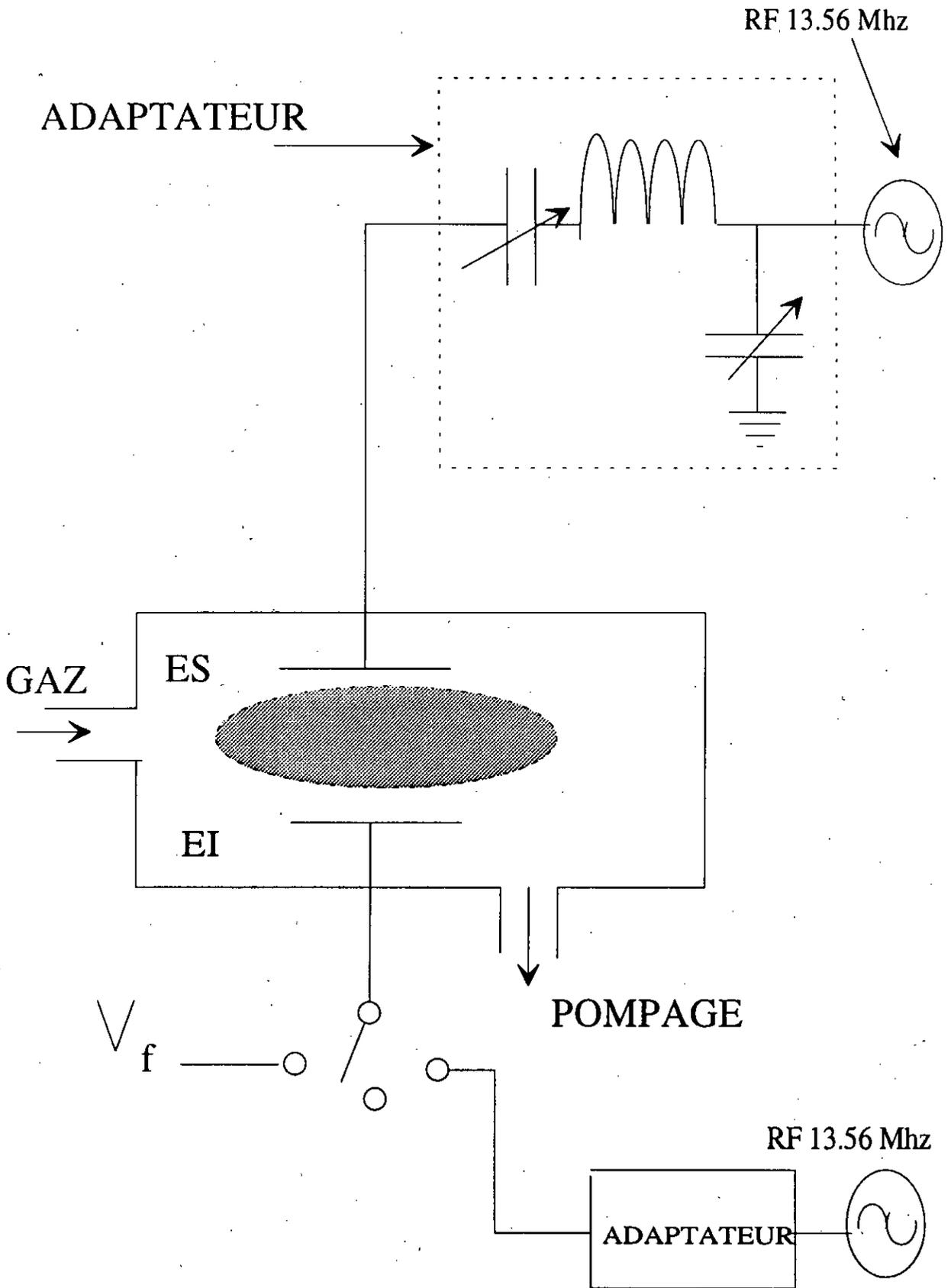


Figure III.2: Schéma de principe du dispositif expérimentale

à la pulvérisation de l'électrode. De manière générale la connaissance de V_{dc} et V_{rf} nous donne une estimation du potentiel plasma, qui est difficile à mesurer par sonde de Langmuir dans les décharges R.F. La mesure de V_{dc} s'effectue en utilisant un filtre passe bas (figure III.3.) qui empêche le passage d'une tension V_{rf} afin d'éviter toute perturbation de la mesure, et un multimètre digital ayant une impédance d'entrée de $10M\Omega$. La tension V_{rf} appliquée à la cathode est mesurée à travers un diviseur capacitif et un oscilloscope tectronix à large bande ($100Mz$) ou directement avec un voltmètre R.F. La puissance RF qui sort du générateur est mesurée par un wattmètre en ajustant l'impédance de l'adaptateur de manière à annuler la puissance réfléchie. Si le paramètre maintenu constant est la puissance RF de sortie du générateur, la tension V_{rf} aux bornes des électrodes variera selon la pression, la nature du gaz et la fréquence d'excitation [3].

III.2.2. Mesure du courant ionique de saturation

Les interactions plasma- surface sont sujets de plusieurs nombre de publications [4-7]. Pour avoir une idée concernant ce type d'interaction, la mesure du courant ionique de saturation est plus concluante pour le contrôle de la croissance des films. En créant une décharge électrique par une électrode excitatrice R.F., et en polarisant l'électrode porte substrat par une tension continue et négative allant de 0 à 110V, on peut recueillir le courant ionique atteignant la surface de l'électrode. La saturation est obtenue tout en augmentant la tension de polarisation. Pour que la mesure du courant ne soit pas affectée par le dépôt de film isolants sur l'électrode, son nettoyage qui se fait à l'aide d'une décharge d'argon est surtout nécessaire. Pour une mesure plus significative, on parlera de densité de courant J_i en mA / cm^2 , car le courant ionique dépend de la géométrie de l'électrode porte substrat.

III.3. Utilisation du réacteur en mode triode synchronisé

L'utilisation du réacteur en mode triode synchronisé pour le dépôt ou la gravure de couches minces [2] a pour objectif la possibilité de pouvoir contrôler et optimiser séparément les différentes caractéristiques de dépôt qui dépendent essentiellement des flux des neutres et des ions et surtout de l'énergie de ces derniers bombardant le substrat. Pour ce faire, l'électrode inférieure n'est plus à la masse mais polarisée par la même excitation que celle du

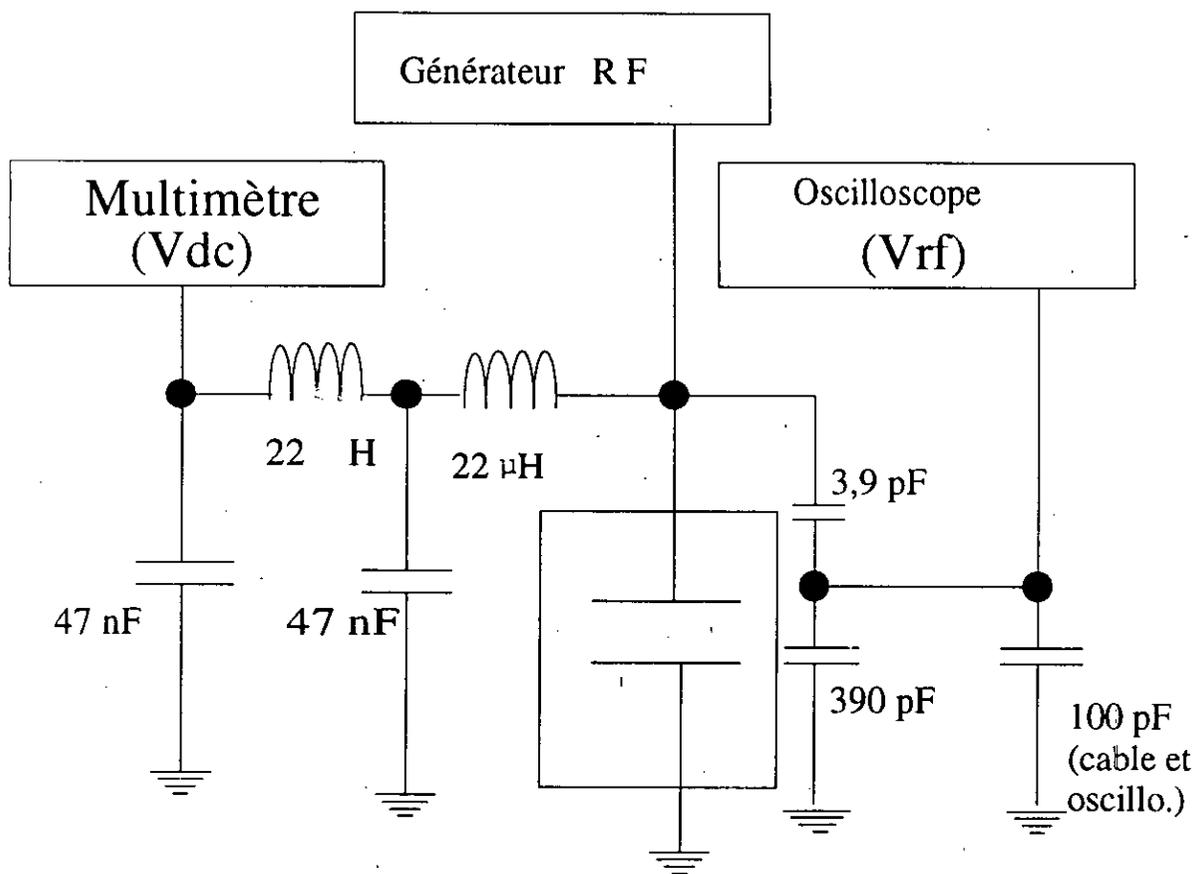


Figure III.3 : Circuits de mesure de la tension d'autopolarisation (Vdc) et de la tension rf au niveau de la cathode (Vrf).

haut. La synchronisation des deux signaux est assurée en reliant les deux générateurs à la même source d'excitation afin d'éviter une ondulation considérable surtout lorsque l'électrode du bas reçoit une puissance faible. L'énergie des ions est fonction de la tension d'autopolarisation développée au niveau de celle-ci. Le contrôle de cette énergie se fait en faisant varier la différence de phase entre les deux signaux de 0° à 180° au moyen d'un déphaseur. La tension d'autopolarisation en fonction du déphasage détermine l'ampleur des interactions se déroulant au niveau du substrat.

III.4. Préparation des substrats

Pour des applications technologiques bien déterminées [8-11], des substrats en verre et en silicium sont utilisés comme support des couches minces déposées à partir d'une décharge de méthane. La morphologie de la surface [12] et la nature du substrat [13] influent beaucoup sur la nature du film et par conséquent sur ses propriétés. Il est donc indispensable de procéder par un nettoyage des substrats avant l'opération de dépôt pour améliorer au moins l'adhérence du film qui reste un facteur limitant leur utilisation surtout lorsqu'il s'agit d'un substrat en acier [14,15]. L'opération de nettoyage des substrats en verre est comme suite : Les substrats sont d'abord mis pendant une durée de 15min dans une solution de $K_2Cr_2O_7 + H_2O + H_2SO_4$. Un litre de cette solution contient :

- 33g de $K_2Cr_2O_7$.
- 150ml de H_2O .
- 835ml de H_2SO_4 .

En suite les substrats en verre sont rincés dans de l'eau désionisée (D.I.) suivi d'un séchage à l'azote (N_2) sec. En fin les échantillons sont gardés dans l'alcool pour être utilisé.

D'autres substrats en silicium sont utilisés aussi comme support de films déposés, dont leurs caractéristiques physiques sont les suivantes:

- Silicium de type P < 400 >

Densité = 1.95 , Epaisseur = $381\mu m$, Résistivité = 0.5 - $1.0\Omega.cm$.

- Silicium de type N < 400 >

Densité = 2.26 , Epaisseur = $381\mu m$, Résistivité = 1.5 - $2.8\Omega.cm$.

- Silicium de type P Bor < 111 >

Densité = 2.3 , Epaisseur = $381 \pm 0.2\mu m$, Résistivité = 1 - $5\Omega.cm$.

La procédure de nettoyage des substrats en silicium est la suivante :

Les substrats de silicium sont préalablement traités dans du trichloéthylène en chauffant jusqu'à la température d'ébullition pendant une durée de 15 min, ensuite mis dans de l'acétone chaude et en fin rincés dans de l'eau désionisée. Les échantillons sont enfin séchés à l'azote sec. En effet, le nettoyage chimique des substrats est insuffisant dans certaines conditions expérimentales de dépôt. Il faut donc procéder par un nettoyage ionique pour améliorer d'avantage l'état de surface du substrat et d'obtenir des films de meilleures adhérences comme le confirment certains auteurs [16,17]. Ce nettoyage in-situ est effectué par un bombardement ionique en créant une décharge d'argon sous une tension de -500V pendant une durée de 5min pour éviter toute contamination du dépôt en éjectant les particules indésirables au niveau du substrat.

III.5. Densité et épaisseur des couches

III.5.1. Epaisseur des couches

Dans le cas des dépôts de couches minces, l'épaisseur de la couche nous renseigne sur la vitesse de dépôt et sa densité. Cette épaisseur est mesurée au moyen d'un profilomètre de type ALPHA STEP TENCOR avec une précision de 100Å, et par rapport à une référence dépourvue de dépôt précédemment masquée avec du capton avant l'opération de dépôt (voir figure III.4).

Une mesure reproductible de l'épaisseur sur le même échantillon nous donne une idée sur l'uniformité du dépôt, ce qui nous permet une bonne approximation de sa densité.

III.5.2. Densité

C'est l'une des caractéristiques intéressante du dépôt, elle nous renseigne surtout sur la nature du film obtenu. Elle est donnée par la formule suivante :

$$\text{Densité (g/cm}^3\text{)} = \frac{\Delta m \cdot 10^2}{A_0 \cdot e} \quad , \quad \Delta m = M - M_0$$

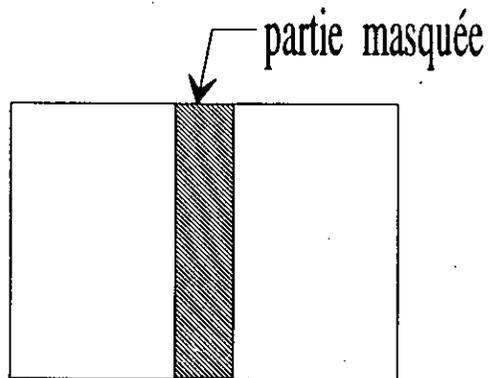


Figure III.4 : Schéma de l'échantillon pour la mesure de l'épaisseur

M_0 : Masse de l'échantillon avant dépôt en mg.

M : Masse de l'échantillon après dépôt en mg.

A_0 : Surface du substrat en cm^2 .

e : Epaisseur du dépôt en $\text{k}\text{\AA}$.

La mesure de la masse de l'échantillon avant et après dépôt est faite au moyen d'une microbalance de type METTLER MT5 avec une précision de $\pm 5\mu\text{g}$. Pour une bonne mesure de la masse celle-ci est la moyenne de trois valeurs.

III.6. Spectroscopie optique d'émission (S.O.E)

Le dispositif expérimental permettant le diagnostic de la décharge par spectroscopie d'émission optique est représenté par la figure III.5. Il permet l'obtention d'un spectre de la lumière émise par le plasma, et l'analyse de ce spectre conduit à l'identification des espèces excitées. L'ensemble du dispositif utilisé comporte un monochromateur THR1000 Jobin-Yvon équipé d'un réseau 1200 traits / mm et de deux fentes réglables de 0 à 8mm de largeur et de 0 à 2cm de hauteur. La résolution est de 0.08\AA pour une longueur d'onde de 5460\AA . Il est équipé également d'un moteur pas à pas piloté par un contrôleur à microprocesseur modèle Jobin-Yvon qui permet le balayage et l'affichage de 0 à 12000\AA . L'ouverture de la fente est placée contre la paroi du hublot en quartz, sur cette fente est placé un photomultiplicateur de type Hamamatsu R928 qui permet la conversion du signal optique en courant électrique, et est relié à une table traçante de type Servotrace qui reçoit des intensités électriques tracées sous formes de pics. La tension de polarisation du photomultiplicateur est d'environ -800V , elle est délivrée par une alimentation continue et stable de type KEITHLEY Instruments (0-3100V).

Bien que cette technique possède l'avantage d'être simple, sensible et non perturbatrice car les mesures s'opèrent à l'extérieur du plasma et non à l'intérieur comme c'est le cas pour une sonde électrostatique, il existe d'autres techniques de diagnostic optique qui sont très utilisées telles que la fluorescence induite par laser (LIF), technique optogalvanique laser (LOG), technique infrarouge (FTIR : Fourier Transform Infrared), technique multiphotonique. Ces techniques sont détaillées dans la référence [18].

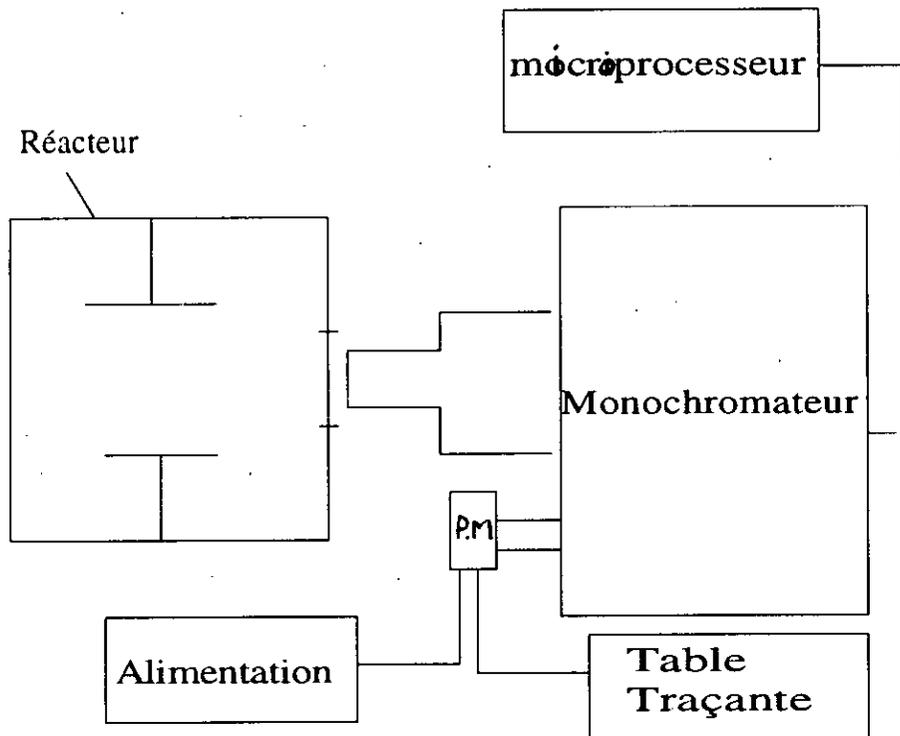


Figure III.5: Schéma de principe du dispositif expérimental pour l'émission optique

III.7. Caractérisation des couches

A partir des configurations géométriques différentes sont effectuées les expériences de dépôt de couches minces. Il suffit de passer d'une configuration à une autre que tout va changer même la nature du dépôt. Cette dernière est déterminée à partir de plusieurs caractérisations dont chacune a ses objectifs. Dans notre travail de caractérisation, on a procédé seulement par trois analyses des couches minces. La diffraction des rayons X, par exemple, nous permet de déterminer la structure cristalline ou amorphe du dépôt à partir de l'analyse des spectres de diffraction et l'identification des phases correspondantes aux pics.

La morphologie de la surface n'est observée qu'à partir d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) qui à partir d'un grossissement choisi convenablement permet d'identifier la taille et la forme des particules formant le dépôt. L'épaisseur et la composition de l'interface séparant la structure dépôt -substrat sont déterminées par la méthode de la sonde Auger. Cette méthode consiste à faire une analyse des pics des électrons Auger qui apparaissent dans un spectre d'électrons secondaires d'un solide excité soit avec des électrons énergétiques (quelque KeV), des rayons X, des ions ou des photons. La spectroscopie des électrons Auger est une analyse de surface, ce caractère est dû essentiellement au faible libre parcours moyen des électrons dans le solide. Les électrons primaires ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de la dizaine de nm. Pour ce qui est des électrons Auger, dont l'énergie est inférieure à celle des électrons primaires, il n'y aura que ceux créés tout près de la surface qui vont pouvoir s'échapper et être analysé. La profondeur d'analyse peut varier de 0.4 à 5 nm. Pour plus d'information concernant la spectroscopie des électrons Auger, on pourra se référer à l'article de Holloway [19].

Références du chapitre III

- [1] O.Kessi et S.Nencib, J.Phys.D:Apply.Phys., **26** (1993) 1516.
- [2] S.Djahièche-Nencib et al, J.Phys.D:Apply.Phys., **29** (1996) 917.



- [3 | S.E.Savas et al, Rev.Sci.Instrum., **57** (1986) 1248.
- [4 | H.D.Hagstrum, Phys.Rev., **96** (1954) 336.
- [5 | H.D.Hagstrum, Phys.Rev.Letters., **43** (1979) 1050.
- [6 | F.Lefebvre et al, J.Apply.Phys., **65** (1989) 1683.
- [7 | C.Boizian, Scanning. Electron.Microsc., **III** (1982) 949.
- [8 | N.Savvides et B.Window, J.Vac.Sci.Technol., **A3** (1985) 2386.
- [9 | L.Holland et S.Ohja, Thin.Solid.Films., **48** (1978) L21.
- [10 | S.Aisenberg, J.Vac.Sci.Technol., **A2** (1984) 369.
- [11 | H.C.Tsai et B.Bogy, J.Vac.Sci.Technol., **A5(6)** (1987) 3287.
- [12 | W.Zhu et al, J.Vac.Sci.Technol., **A7(3)** (1989) 2315.
- [13 | D.J.Vitcavage et al, J.Vac.Sci.Technol., **A6** (1988) 1812.
- [14 | M.Morin, Thèse de doctorat, Orleans, 1989.
- [15 | J.W.Zou et al, J.Apply.Phys., **67** (1990) 487.
- [16 | P.Rabinzohu, Thèse de 3^e cycle, Orsay, 1983.
- [17 | P.Rabinzohu et al, J.Electroc.Soc., **131** (1984) 905.
- [18 | R.A.Gottscho et A.Miller, pure and Applied Chem., **56** (1984) 189.
- [19 | P.H.Holloway, Advances in electronics and applied physics., **54** (1980) 241.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. Etude de la décharge de CH₄

IV.1.1. Présentation de la configuration géométrique

Dans les dépôts de couches minces plusieurs paramètres interviennent en influant sur la décharge et par conséquent sur les propriétés du dépôt. Parmi ces paramètres on compte la géométrie des électrodes utilisées. D'ailleurs, plusieurs études ont été menées pour l'optimisation de réacteurs constitués de plusieurs configurations géométriques dont chacune a ses applications et dans le but de contrôler certains paramètres propres au plasma. L'électrode supérieure (cathode) utilisée est schématisée par la figure III.1 qui a été l'objet d'étude conduite par O.Kessi [1] dans le but d'augmenter la densité de courant ionique et diminuer le potentiel d'autopolarisation au niveau de cette même électrode. Les travaux de dépôt ont été effectués sur des substrats en verre et en silicium.

IV.1.2. Influence des paramètres de la décharge sur le comportement de J_s et V_{dc}

La puissance incidente, la pression et la géométrie du réacteur sont des facteurs macroscopiques qui ont une influence directe sur le comportement de la décharge, donc le dépôt. La pression est connue avec une bonne précision, alors que la puissance absorbée par le plasma pose problème pour les expérimentateurs, et c'est ce paramètre qui est très utile pour l'optimisation d'un procédé. En effet, une bonne partie de la puissance délivrée par le générateur se trouve perdue entre l'adaptateur et le réacteur. Cette puissance peut atteindre 90% de la puissance totale transmise [2-6]. Pour que la puissance incidente soit un facteur fiable, nous avons toujours travaillé dans les mêmes conditions expérimentales, en utilisant les mêmes lignes de transmission (câbles) et ayant une puissance réfléchie égale à zéro. Dans ce cas nous avons assuré la reproductibilité de nos résultats expérimentaux.

La figure IV.1 montre l'évolution de la densité de courant J_s (mA/cm²) avec la puissance incidente, avec confinement magnétique (C.M) et sans confinement magnétique pour une pression de 60 mtorr et deux géométrie différentes de la cathode. Le confinement magnétique améliore la densité de courant ionique d'un facteur voisin de 1.5. L'effet de la géométrie de l'électrode est encore plus important. En effet, la forme originale de notre électrode améliore la densité de courant d'un facteur 3. Ces résultats sont confirmées par

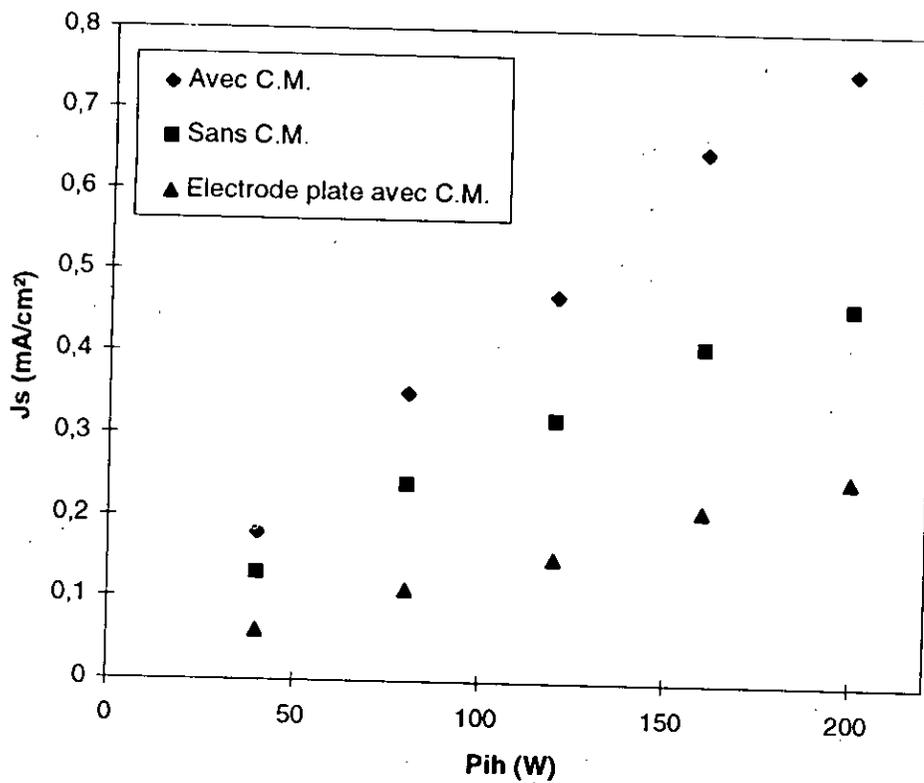


Figure IV.1 Influence de la puissance sur la densité du courant ionique de saturation à 60mtorr

d'autres travaux effectués au sein du laboratoire. Des densités de 1 mA/cm² peuvent être atteintes à des puissances plus élevées.

La figure IV.2 montre l'effet de la pression sur J_s pour trois puissances incidentes. J_s a tendance à décroître pour des pressions voisine de 7 mtorr dans notre cas. Des comportements similaires ont été observés avec SF₆ [7-9], NF₄[10], et avec CF₄[11] et SiH₄ [12] en continu. Pour notre structure et indépendamment du type de gaz l'augmentation de J_s avec la pression n'est pas significative. Ceci n'est pas le cas dans une structure triode sans confinement magnétique avec électrode plate; où Singh et Thomas [13] ont observé une diminution de J_s d'un ordre de grandeur quand la pression diminue de 80 mtorr à 5 mtorr. La pression limite limite de fonctionnement est abaissée d'un facteur 3. Ceci est surtout dû au confinement magnétique. La mise en œuvre d'un confinement plus efficace (aimant Samarium-Cobalt) devrait entraîner une amélioration plus substantielle de la densité du courant, très importante pour la qualité de l'interaction plasma-substrat.

La figure IV.3 montre l'évolution de la tension d'autopolarisation (-V_{dc}) en fonction de la pression pour trois puissances incidentes. Pour des pressions supérieures à 10 mtorr, qui correspondent à notre gamme de fonctionnement lors du dépôt, V_{dc} varie très peu. Nous avons observé que le confinement magnétique a très peu d'effet sur V_{dc}. Les valeurs de V_{dc} peuvent notablement être réduites en augmentant la surface de l'électrode rf en contact du plasma. La figure IV.4 montre l'évolution de la tension d'autopolarisation en fonction de la tension rf appliquée V_{rf} pour deux électrodes différentes (notre électrode est une électrode plate) pour une pression de CH₄ de 60 mtorr. V_{rf} est mesurée avec un voltmètre rf. Quand une électrode rf est polarisée, l'autre est à la masse. Pour les deux graphes V_{dc} varie linéairement avec V_{rf}. Cette linéarité est en accord avec d'autres résultats [2, 14-17]. La pente de la droite est égale à 0.78 dans le cas de l'électrode multitubes. Ceci correspond au comportement d'une décharge RF couplée capacitivement avec une géométrie confinée; le plasma est surtout créé entre les deux électrodes. Dans ce cas, l'expression bien connue donnant

$$\bar{V}_p = \frac{1}{2}(V_{rf} + V_{dc}) \quad (IV.1)$$

n'est pas valable. C'est dû à l'élargissement de la distribution en énergie des ions, causée par la modulation RF [14,15]. La pente de la droite dans le cas d'une électrode plate est égale à 0.9.

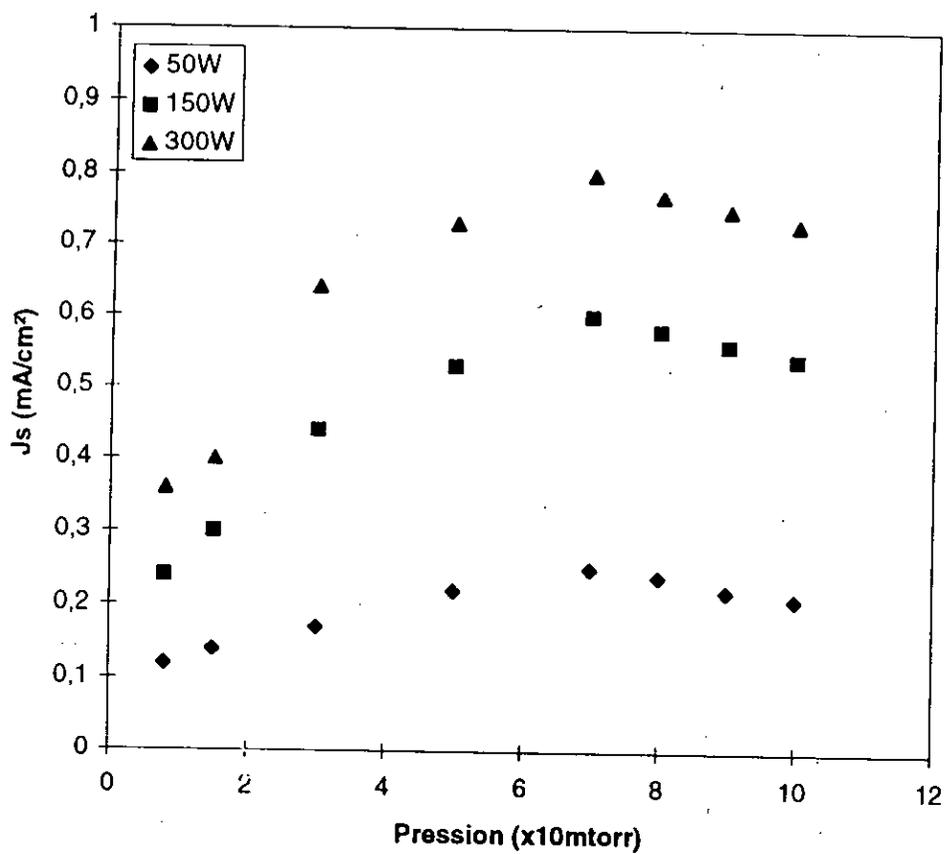


Figure IV.2 : Influence de la pression sur la densité de courant ionique de saturation.

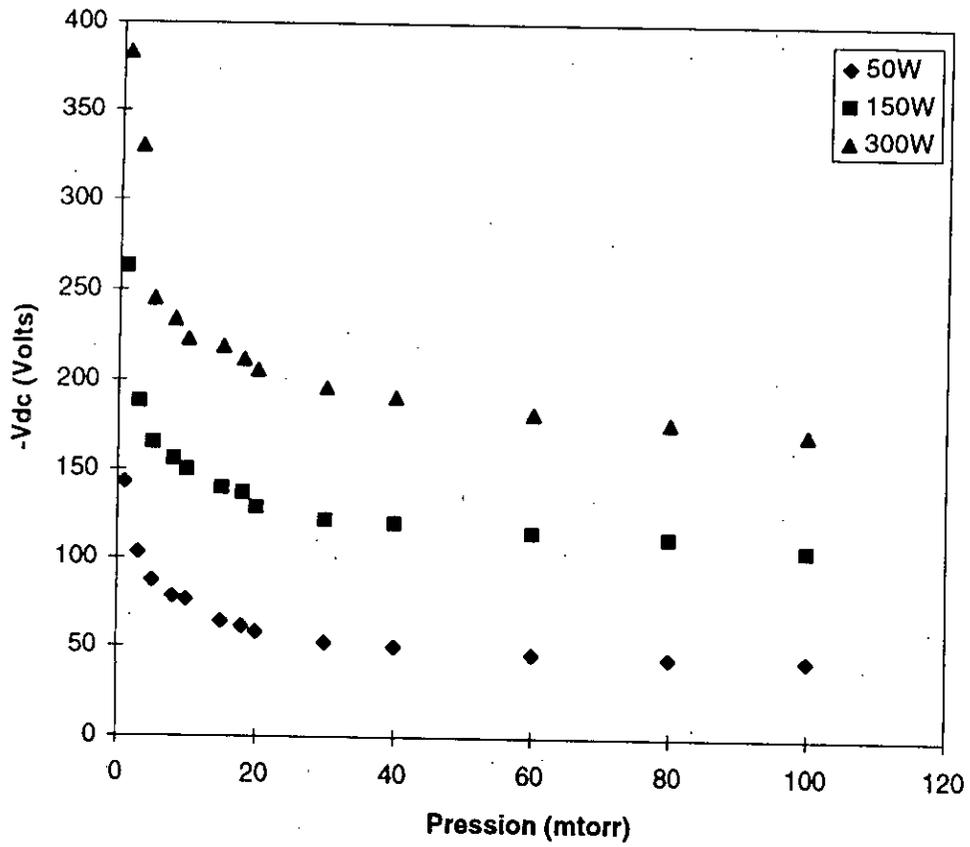


Figure IV.3 : Influence de la pression sur le potentiel d'autopolarisation pour une décharge de CH₄ avec C.M.

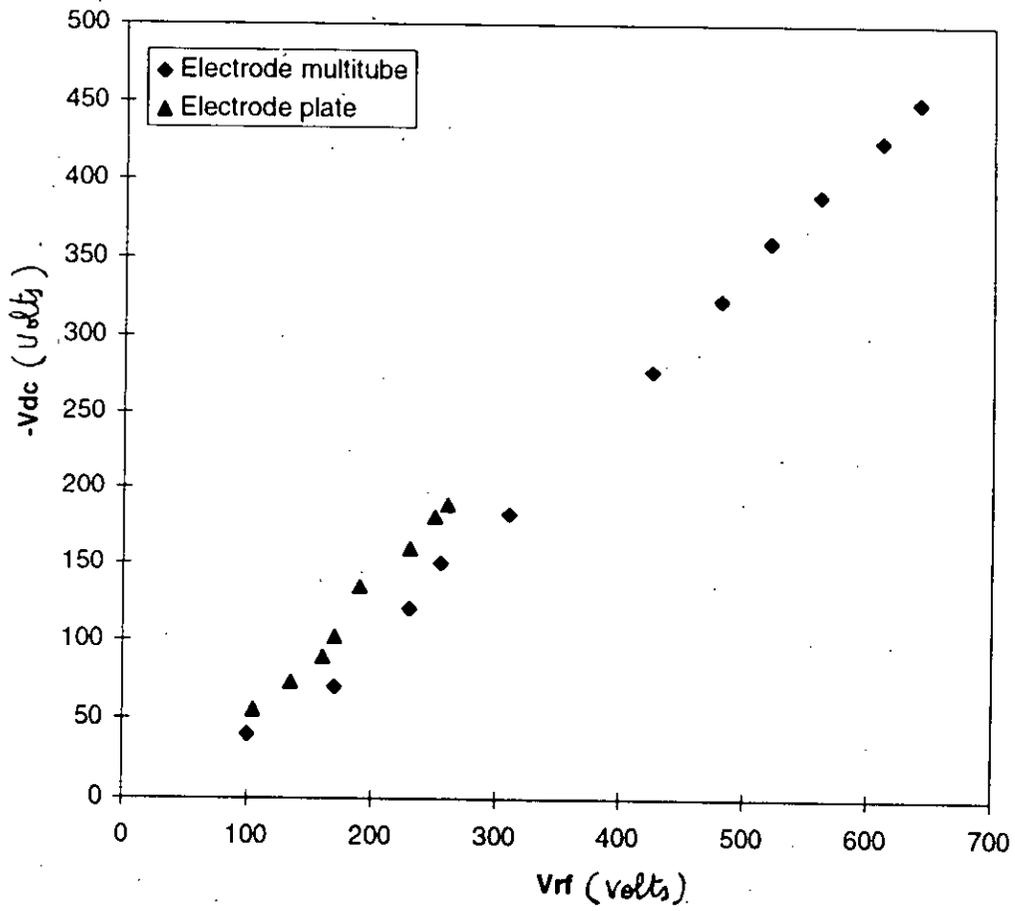


Figure IV.4 : Evolution de la tension d'autopolarisation en fonction de la tension rf appliquée.

Ceci correspond à une géométrie non confinée; le plasma occupe tout le volume du réacteur. Dans ce cas l'équation IV.1 reste valable. Kôhler et al [16] ont observé que les valeurs expérimentales de V_p sont plus basses que les valeurs prédites par l'équation IV.1 et que V_p augmente linéairement avec $(V_{rf} + V_{dc})$. Cependant, il est presque constant dans ce cas (géométrie non confinée). La valeur de V_p prédite par l'équation IV.1 est voisine de 30 V, qui est le potentiel plasma donné dans la littérature pour une décharge RF à électrodes plates.

IV.1.3. Diagnostic de la décharge par spectroscopie optique d'émission (S.O.E)

L'étude de la décharge par spectroscopie optique d'émission est l'un des moyens de diagnostic qui permettent de recueillir des informations sur les espèces qui sont à l'origine du dépôt et de ses propriétés. En effet, plusieurs études [18-20] de diagnostic par émission optique confirment la présence de H, C₂ et CH dans une décharge de méthane. En plus des autres espèces ioniques et radicaux, ces espèces entrent dans l'édification des couches de type a - C:H et ont une influence sur les propriétés de ces couches comme le confirment certains auteurs [18, 21-23]. Pour cette raison on a procédé par le suivi de l'intensité de deux raies CH (4314Å) et HB (4861Å) en fonction des paramètres de la décharge et d'essayer de faire une corrélation entre l'intensité de ces raies et la nature du dépôt.

IV.1.4. Evolution de l'intensité d'émission du radical CH en fonction des paramètres de la décharge

Comme toute autre décharge, le spectre d'émission de la décharge de méthane varie en fonction des paramètres de contrôle telles que la puissance et la pression. Il apparaît donc un moyen idéal de faire un suivi de l'intensité de certaines espèces et de faire une corrélation avec la nature du film obtenu et ses propriétés. En effet, Andersson et Autres [20] font une corrélation directe entre l'intensité du radical CH au voisinage de l'électrode porte substrat et la nature du film. Alors que Kobayashi et al [24] relie l'intensité du radical CH et celle de l'hydrogène à la vitesse de dépôt. En réalité, le suivi de l'évolution de l'intensité du radical CH se fait en balayant l'espace interélectrode, dans notre étude on s'est limité à une seule position voisine de la région porte substrat tout en polarisant par le haut et par le bas. D'ailleurs, plusieurs études concernant les décharges R.F montrent une forte émission dans la région

confirme que la majeure partie des interactions se déroulent au niveau de cette même électrode. Il est donc évident de dire que des fortes émissions à ce niveau sont traduites par l'abondance de l'espèce qui émet. Dans notre étude de S.E.O. le diagnostic a été fait en utilisant les mêmes configurations avec lesquelles ont été effectuées les opérations de dépôt. Dans le cas où l'une des électrodes est polarisée et l'autre est à la masse, ce cas présente une situation très asymétrique. Il est évident que les ions et les électrons sont accélérés vers les deux électrodes, mais la majeure partie des interactions est au niveau de l'électrode polarisée. D'ailleurs, on a remarqué des intensités d'émission plus importantes au niveau de l'électrode polarisée que celles des intensités relevées au niveau de la même électrode à la masse. Les figures IV.5 et IV.6 présentent respectivement l'évolution de $I(\text{CH})$ en fonction de la pression à $P_{ih} = 60 \text{ W}$ (Puissance incidente de l'électrode du bas) et $P_{ih} = 100 \text{ W}$ (Puissance incidente de l'électrode du haut). On observe une pression de transition à 60 mtorr. Dans le cas de l'excitation par le bas, où la position de la mesure est proche de l'électrode, la diminution de $I(\text{CH})$ est plus importante. Ceci a été observé par d'autres auteurs [28]. Cette pression de transition a la même valeur que celle de la figure IV.2, où on a noté un début de décroissance du courant ionique. Dans les deux cas, aussi bien le flux ionique que les radicaux neutres, on a un phénomène de recombinaison pour former d'autres espèces. Les figures IV.7 et IV.8 montrent respectivement l'évolution de $I(\text{CH})$ en fonction de P_{ih} et le potentiel de polarisation de l'électrode porte substrat pour une pression de 60 mtorr. Pour la figure IV.8, nous avons travaillé en mode triode synchronisé. La polarisation du porte substrat est obtenue en agissant sur le déphasage entre les deux signaux des générateurs à P_{ih} et P_{ib} constants. Pour les deux figures l'évolution de $I(\text{CH})$ peut s'expliquer par l'augmentation de la fragmentation du gaz avec la puissance. L'évolution de $I(\text{CH})$ est plus lente, au fur et à mesure que la puissance augmente, ce qui peut s'expliquer par une fragmentation encore plus poussée, où certains radicaux CH donnent naissance à des composés C et H.

IV.1.5. Evolution de l'intensité d'émission de la raie $\text{H}\beta$ (4861 Å)

La présence de l'hydrogène atomique dans une décharge de méthane est indispensable pour le dépôt des films de carbone durs de type a - C:H. Ce résultat a été prouvé par plusieurs auteurs comme Kobayashi et autres [29], Deschpandey et Bunshah [30]. En effet, l'hydrogène influe beaucoup sur les propriétés et la structure du film, c'est pour cette raison que dans plusieurs travaux [31,32] on procède par un mélange d'hydrogène pour augmenter

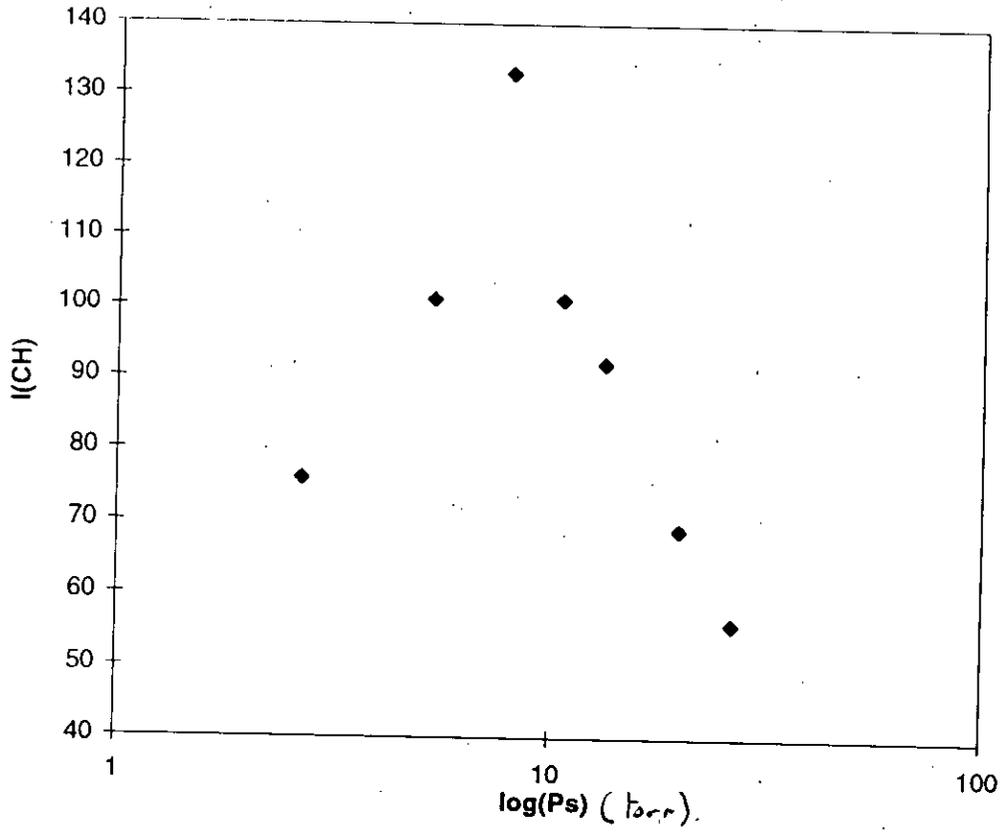


Figure IV.5 : Influence de la pression sur l'intensité $I(CH)$ à $P_{ib} = 60W$.

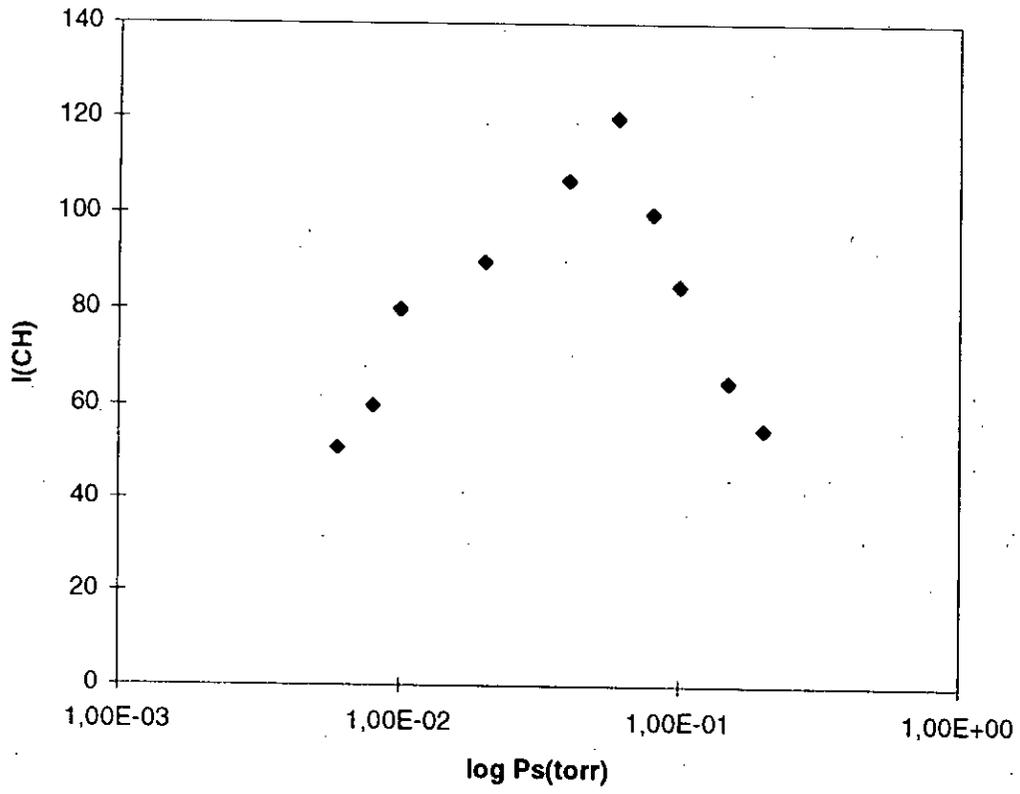


Figure IV.6 : Influence de la pression à $P_{ih} = 100 \text{ W}$.

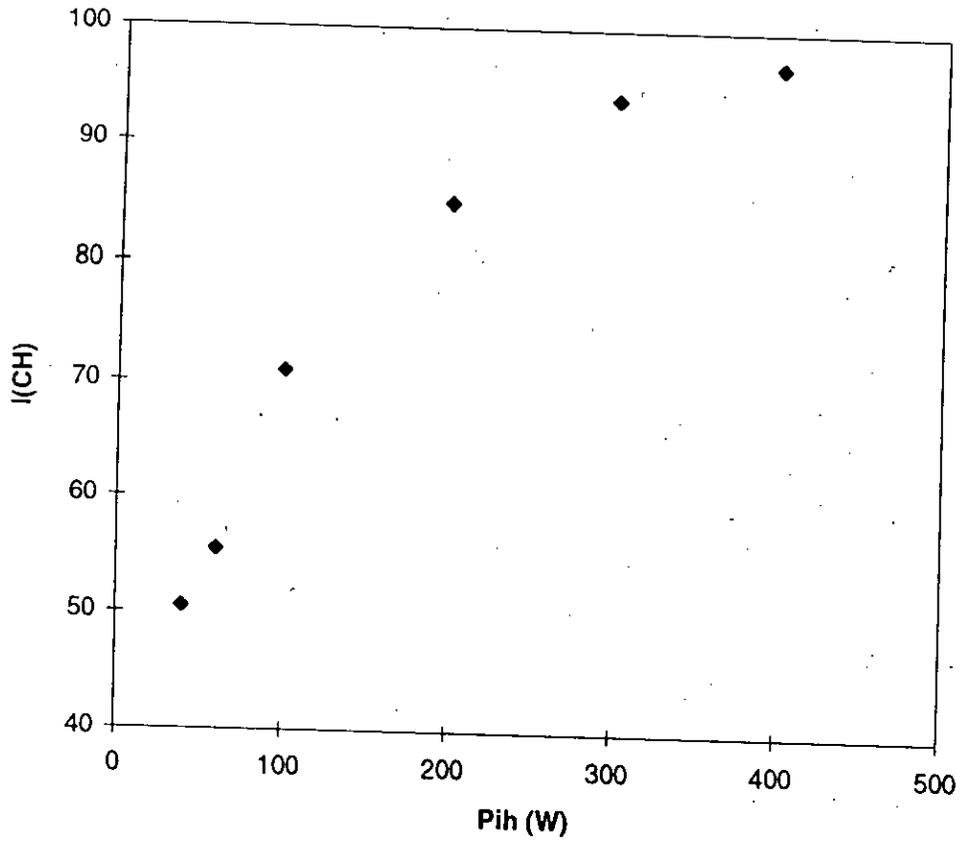


Figure IV.7 : Influence de la puissance sur l'intensité $I(CH)$ à 60 mtorr.

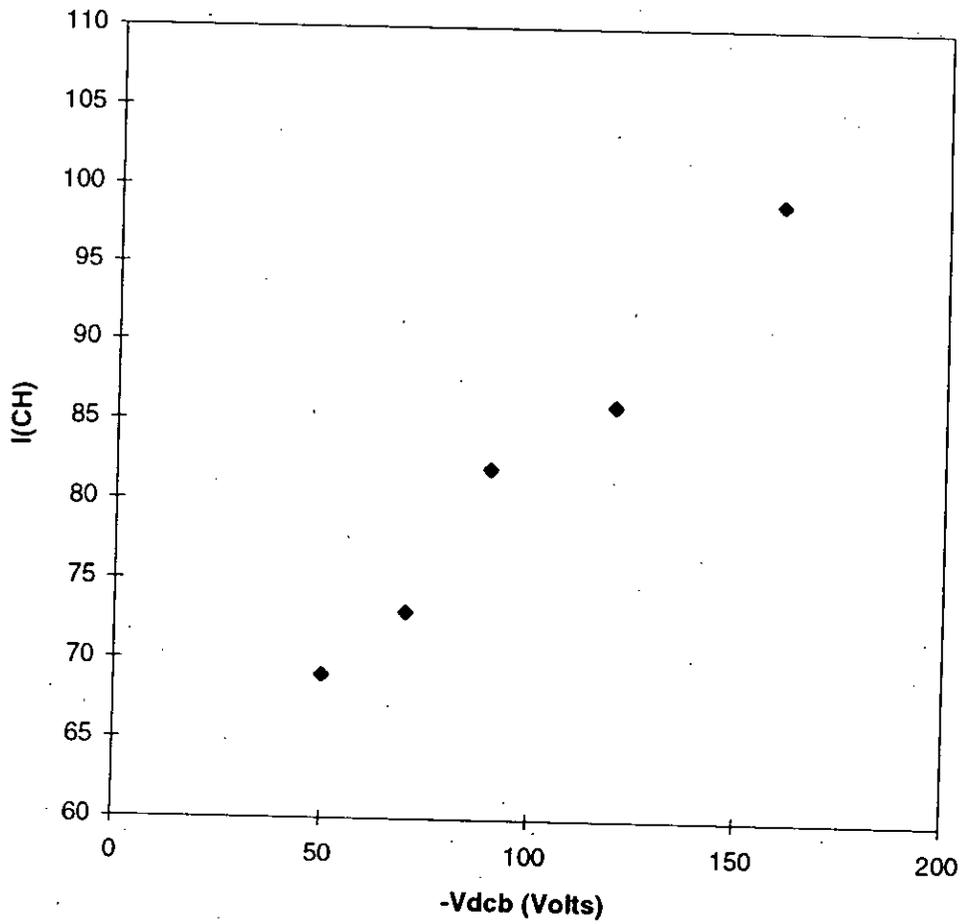


Figure IV.8 : Influence de la polarisation sur l'intensité $I(\text{CH})$ à $P_{\text{ih}} = 100\text{W}$, $P_{\text{ib}} = 20\text{W}$, $P_{\text{s}} = 60\text{mtorr}$.

que dans plusieurs travaux [31,32] on procède par un mélange d'hydrogène pour augmenter sa densité dans le plasma. En réalité, la fragmentation de la molécule de méthane donne naissance à une proportion qui est faible en hydrogène, pour cela le suivi de l'une des raies de l'hydrogène paraît important dans le cas où cela nous permet de faire une corrélation entre la présence de l'hydrogène et la structure du film. Les figures IV.9 et IV.10 montrent respectivement l'influence de P_{ih} et de la polarisation à 60 mtorr. On note une évolution linéaire de $I(H)$ en fonction de P_{ih} , ce qui est prévisible et expliqué ci-dessus. Cependant la raie d'hydrogène n'apparaît qu'à des puissances supérieures à 100 W. On note aussi que l'intensité de la raie $H\beta$ est faible même au voisinage de la région cathodique. Ceci est dû probablement à une diffusion beaucoup plus importante de l'hydrogène atomique par rapport aux autres espèces excitées. En effet, l'atome d'hydrogène étant beaucoup plus léger que l'atome de carbone ou les radicaux CH , CH_2 et CH_3 , il n'émet pas forcément à l'endroit de sa création et de son excitation. Donc bien que créé dans la région cathodique, il va diffuser dans l'espace interélectrode pour émettre au centre du plasma.

IV.2. Dépôt de couches minces de carbone à partir d'une décharge de CH_4

A. Substrat en verre.

IV.A.2. Effet des paramètres de la décharge et de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt

IV.A.2.1. Effet de la pression sur la vitesse de dépôt

La figure IV.11 montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression, on observe une pression de transition qui a la même valeur que les figures IV.2, IV.5 et IV.6, c'est à dire 60 mtorr. Cette évolution est en accord avec les résultats d'autres auteurs [24,29]. Le dépôt sur l'électrode à la masse est de nature polymérique, sa densité varie peu avec la pression et a une valeur proche de 1.2. La condensation des radicaux de tailles différentes, allant de celle d'un atome à celle d'une molécule donne naissance à une structure polymérique tridimensionnelle désordonnée due à leur croissance aléatoire, et ceci en créant des sites propices à la croissance du film polymère, comme le pensent certains auteurs [33,34]. Les films obtenus avec de faible ou pas de bombardement ionique ont un nombre important de

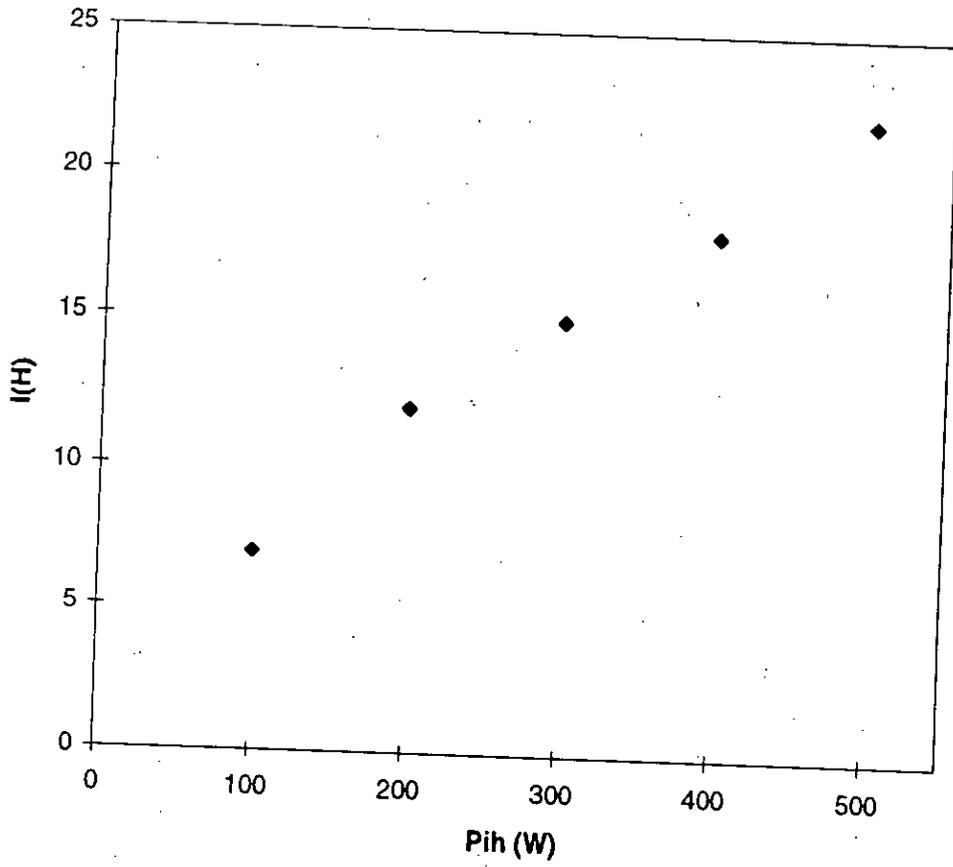


Figure IV.9 : Influence de la puissance sur l'intensité $I(H)$ à 60 mtorr.

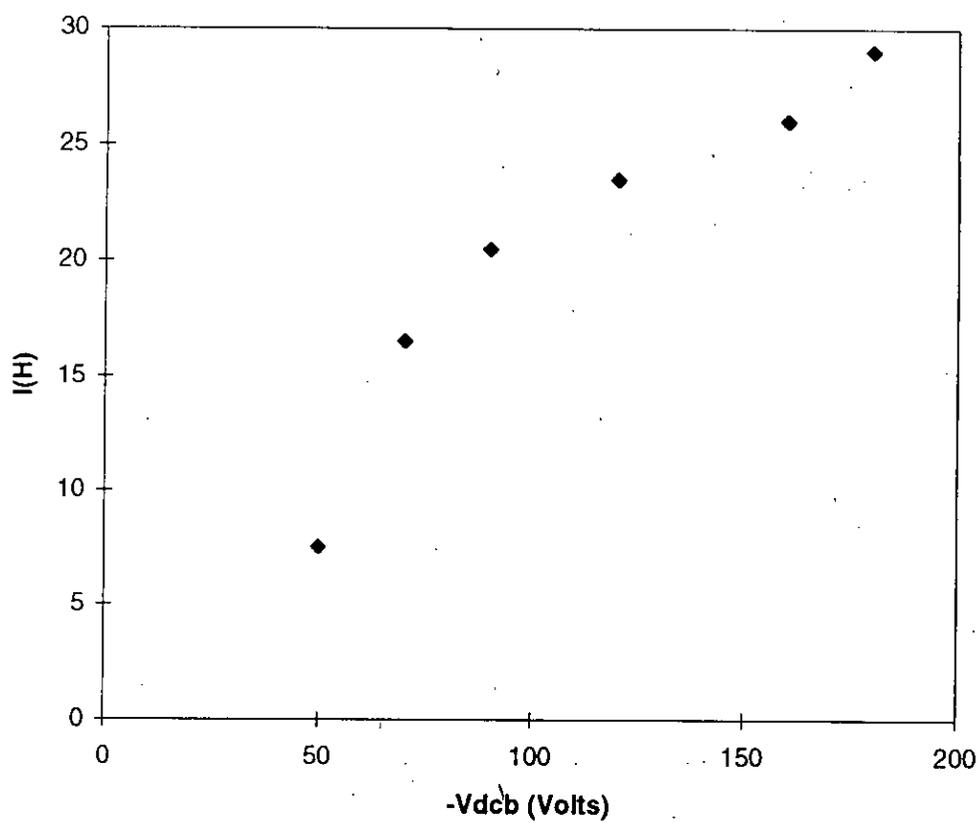


Figure IV.10 : Influence de la polarisation sur l'intensité $I(H)$ à 60 mtorr.

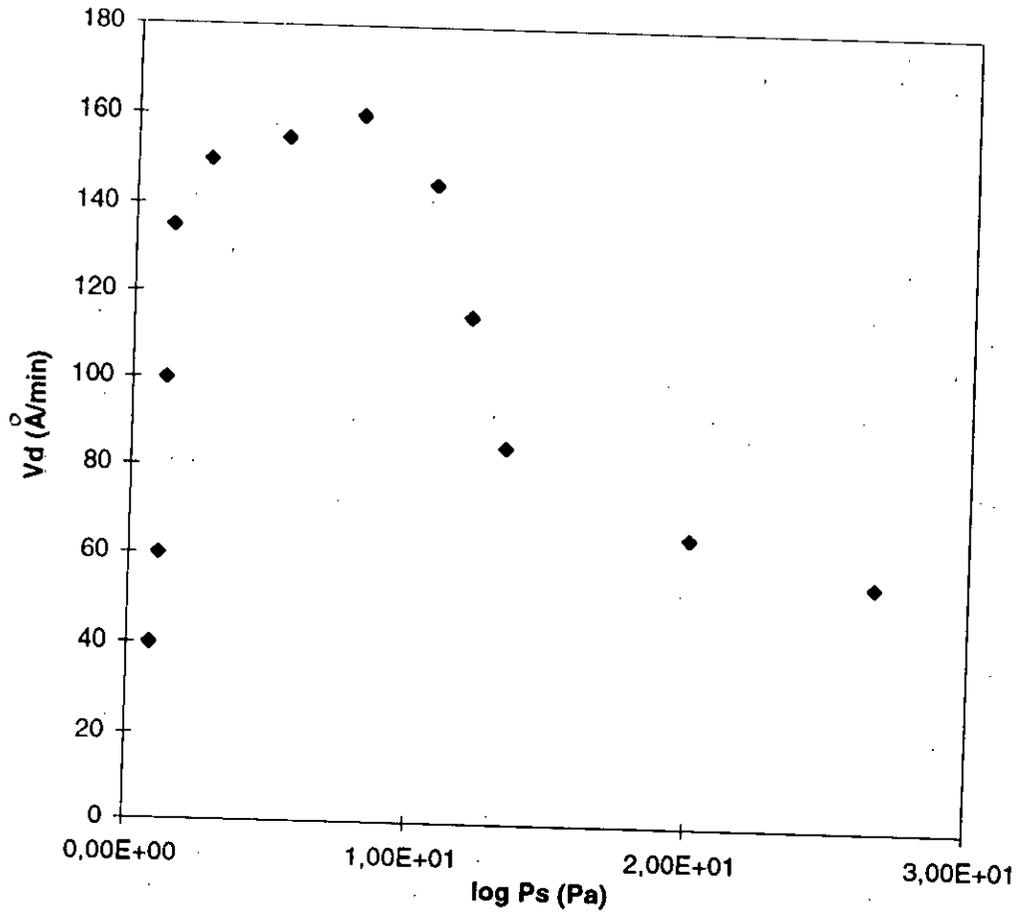


Figure IV.11 : Effet de la pression sur la vitesse de dépôt à $P_{ih} = 100W$.

a été effectuée par spectroscopie infra-rouge (FTIR). La quantité d'hydrogène contenue dans les couches déposées à partir de plasmas d'hydrocarbure a une influence directe sur les propriétés du film. Cet hydrogène est lié au carbone. L'analyse FTIR ne permet de connaître la concentration de l'hydrogène atomique non lié. Son rôle n'est d'ailleurs pas clairement compris. Une augmentation de la quantité d'hydrogène résulte en une augmentation du gap optique, de diminution de la densité du film et des contraintes, une augmentation de la dureté et une augmentation de la polymérisation de la couche.

IV.A.2.2. influence de la puissance sur la vitesse de dépôt

La figure IV.12 représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance pour 60 mtorr. La puissance ne fait qu'augmenter la vitesse de dépôt, la densité des couches change peu et reste voisine de 1.3 g / cm^3 , qui est plutôt proche de couches polymériques. L'influence de l'énergie donne naissance à des dépôts non adhérents, se détachant très facilement. Le gonflement des films ne nous permet pas de mesurer leurs épaisseurs. Ceci est dû à cause du bombardement ionique. D'ailleurs, le problème d'adhérence est soulevé par des auteurs dans le cas des substrats en verre.

B. Substrat en silicium.

IV.B.2. Effet des paramètres de la décharge et de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt

IV.B.2.1. Influence de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt

La figure IV.13 montre l'influence de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt pour une pression de 60 mtorr, $P_{ih} = 100 \text{ W}$, $P_{ib} = 20 \text{ W}$. La polarisation est obtenue en faisant varier le déphasage entre les deux signaux en mode triode synchronisé. Les ions peuvent jouer un rôle important lors du dépôt. Un bombardement ionique trop violent pulvérise le film en formation, tandis qu'un léger bombardement peut créer sur le substrat des sites propices à la croissance du film polymère comme le prévoient certains auteurs [33, 34]. D'autres auteurs comme Catherine et Couderc [36] pensent que les ions provoquent une

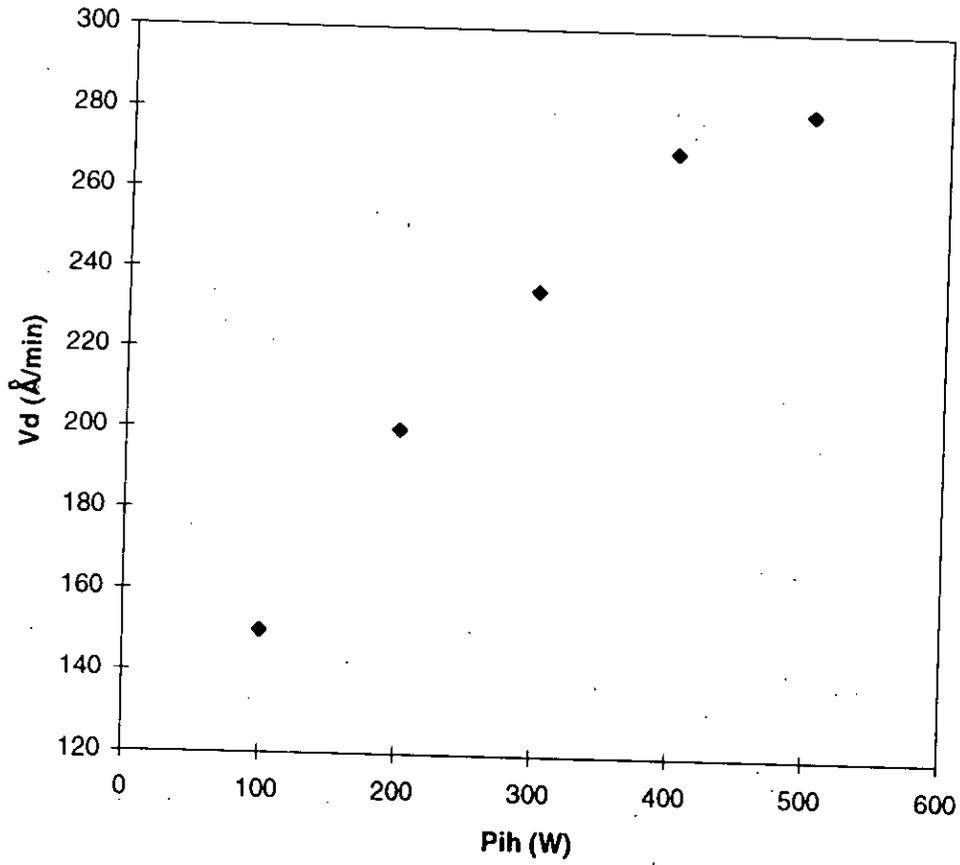
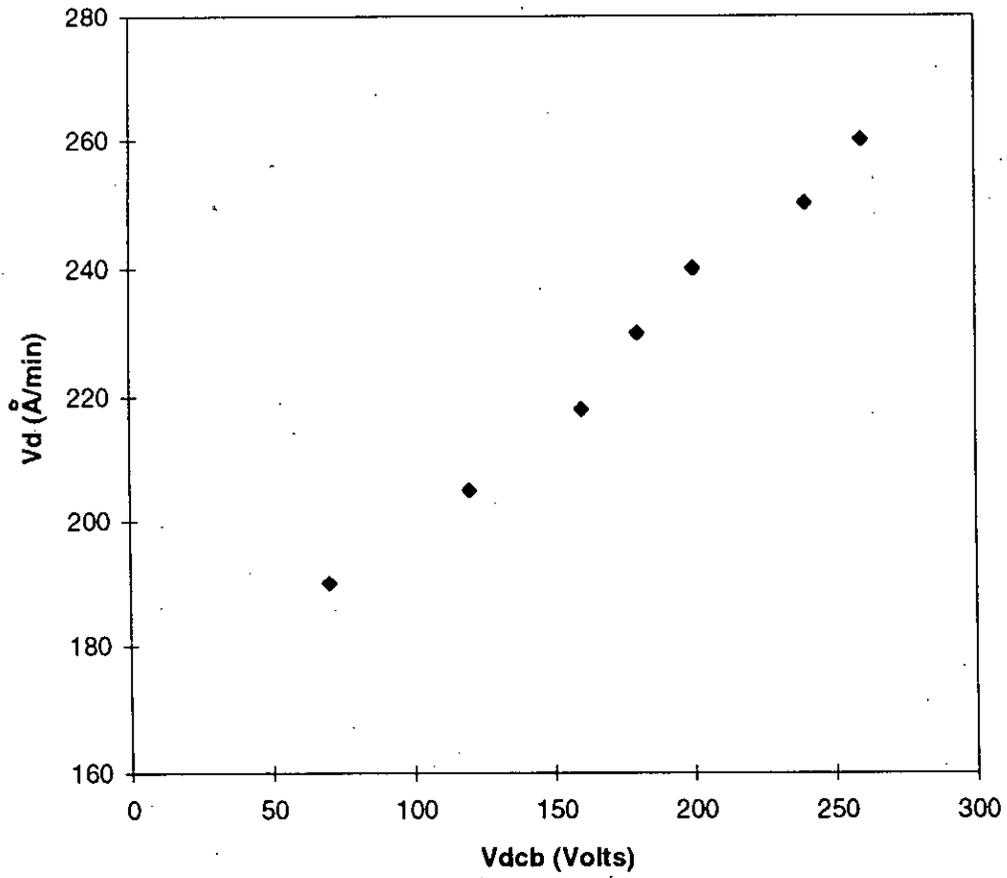


Figure IV.12 : Influence de la puissance sur la vitesse de dépôt à 60 mtorr.



**Figure IV.13 : Influence de la polarisation sur la vitesse de dépôt
à Pih = 100W, Pib = 20W, Ps = 60 mtorr.**

[1. D'autres auteurs comme Catherine et Couderc [36] pensent que les ions provoquent une modification de la nature du film lors de la croissance. Nous observons une variation presque linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation. Ceci est en accord avec les résultats de Catherine et al [37]. En effet, le contrôle de l'énergie du flux ionique permet le pilotage du processus de croissance du film. Pour les décharge RF 13.56 Mhz, le flux ionique est pratiquement proportionnel à la tension d'autopolarisation. De même, son énergie est proportionnelle à $V_b.P_s^{-1/2}$ [38]. La figure IV.14 illustre bien cette dépendance et montre l'effet de la polarisation sur la densité des couches dans les mêmes conditions expérimentales que la figure IV.13. La densité varie de 1.3 g / cm^3 , pour des faibles énergies, correspondant à des couches polymériques, à 2.9 g / cm^3 pour des énergies plus élevées, qu'on peut considérer comme étant des couches de Diamond-Like (DLC). Les films obtenus sont adhérents aux substrats de Si. Ceci peut être attribué aux fortes liaisons chimiques Si-C créées à l'interface [39]. On remarque qu'effectivement l'énergie du flux ionique permet la densification du film en provoquant des modifications structurales. Le contrôle de l'énergie du flux ionique est effectué en agissant sur la tension d'autopolarisation développée au niveau du porte substrat. Ce bombardement ionique va créer des sites favorables à la croissance du film et rend la densité des espèces actives plus importante au niveau du porte substrat [40, 27] ce qui permet d'avoir des vitesses de dépôt plus importantes, résultats des interactions se produisant à la lisière du porte substrat. Aux faibles énergies, un dépôt de nature polymérique est obtenu. Ceci est dû certainement à une faible fragmentation des espèces en présence et par conséquent un dépôt se forme par la condensation abondante des particules de type CH_x ($x = 2-4$). Ce résultat a été prouvé par de nombreux auteurs [41,42,43]. Pour des énergies plus importantes, un dépôt de densités supérieures à 2 g / cm^3 est obtenu. En augmentant l'énergie du flux ionique une densification du film est possible, ce qui a été aussi prouvé par plusieurs auteurs [39, 43, 44]. En effet, le flux bombardant le substrat induit des modifications sur le plan structural en augmentant la mobilité des atomes ce qui leur permet d'occuper les sites et les lacunes en présence et de se réarranger de façon à former une structure dense et caractérisée par une meilleure adhérence [43]. Les particules formant ce flux énergétique qui viennent percuter la surface du substrat sont fragmentées, ce qui donne naissance à des densités ioniques et électroniques importantes, ces derniers sont accélérés à la lisière de la gaine de l'électrode porte substrat et contribuent à l'ionisation d'autres ions et molécules comme c'est confirmé par Kushner [45]. D'ailleurs, des pics intenses du radical CH sont remarqués à ces conditions expérimentales. Il apparaît donc que la vitesse de dépôt est

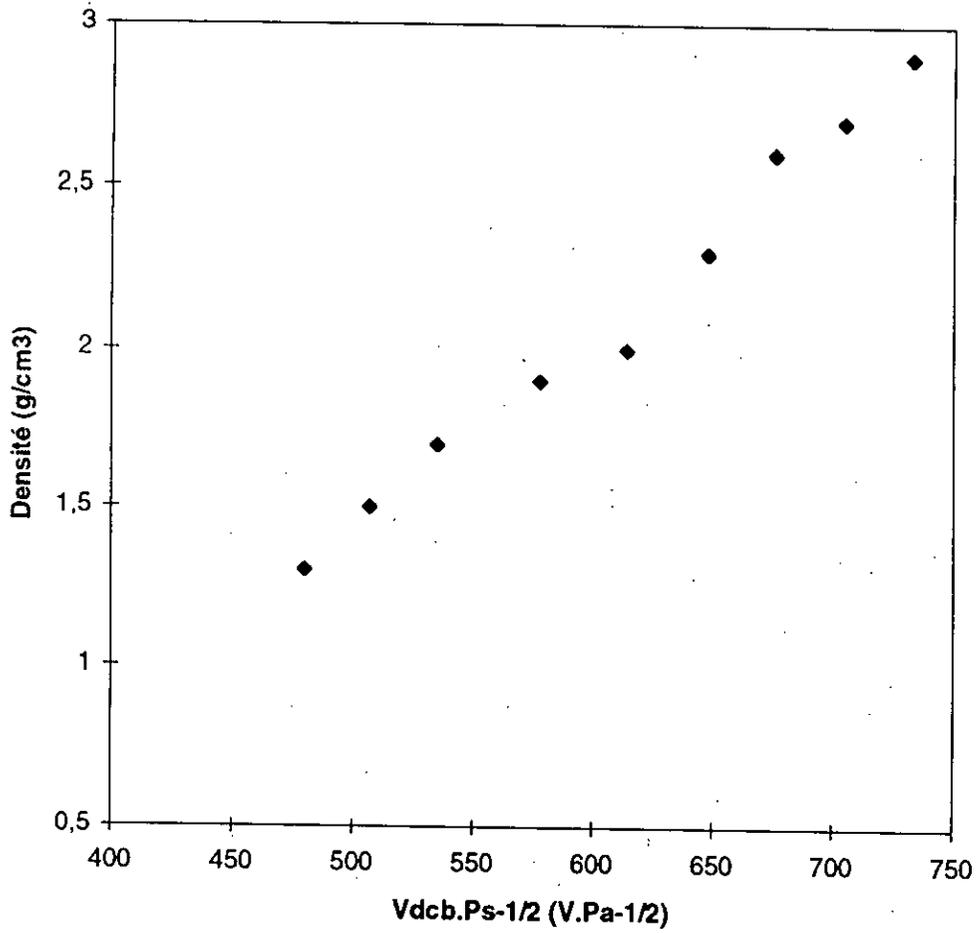


Figure IV.14 : Effet de la polarisation sur la densité du dépôt.

affectée par les procédés qui se manifestent au voisinage du substrat. Ceci a été l'objet d'un travail conduit par A.Pastol et Y.Catherine [46] en faisant une relation entre l'intensité du radical CH et la vitesse de dépôt. Cette dernière est affectée aussi par un processus de gravure qui se manifeste et activé par des éléments en présence en réagissant avec les espèces déposées. Le processus de dépôt est donc la compétition entre deux phénomènes, la condensation et l'ablation du film. Cette réaction de gravure concernant la phase graphitique est assurée d'une part par un plasma riche en hydrogène. Ceci a été largement discuté par Zhu et al [47]. Celui-ci joue un rôle important dans l'élimination de certains éléments indésirables en réagissant, par exemple, avec le carbone pour ne laisser que la structure diamantée en croissance [48,49]. D'autre part, les particules énergétiques arrivant au substrat peuvent dissocier certaines liaisons faibles C-H pour ne laisser que des liaisons fortes C-C et en même temps créer des sites de nucleation en provoquant une pulvérisation de l'hydrogène qui peut même exister au sein du film dans un état libre. De plus, cette énergie si elle est excessive provoque une pulvérisation qui domine le dépôt d'une phase diamantée et contribue au chauffage du substrat où la formation d'une phase graphitique est privilégiée [50]. En effet, cette phase est thermodynamiquement stable que la structure diamant, il est évident que le dépôt d'une telle structure est prédominant sous certaines conditions (exemple CVD) [47]. Le dépôt de a-C:H est alors la compétition entre le diamant et le graphite. La première se traduit par la présence en abondance de la liaison sp^3 , et la seconde par la domination de liaisons sp^2 , et entre les deux existe une structure DLC comprenant des proportions en sp^3 , sp^2 et sp^1 . Ce genre de films sont caractérisé par la présence de contraintes intenses de compression. Ces contraintes sont reliées à la formation de liaisons sp^3 qui est la traduction d'un changement de liaison C=C (1.34 Å) vers une liaison C-C (1.54 Å). Cette expansion s'accompagne par une variation en volume due à la différence des paramètres de maille et peut induire des contraintes de compression qui peuvent provoquer le détachement du dépôt.

IV.B.2.2. Influence de la pression sur la vitesse de dépôt

Polarisation par le bas $P_{ib}=60w$

La figure IV.15 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression. la polarisation de l'électrode porte substrat où l'électrode supérieure est à la masse, présente un cas de décharge très asymétrique. Dans ce cas le substrat est irradié par un flux de particules

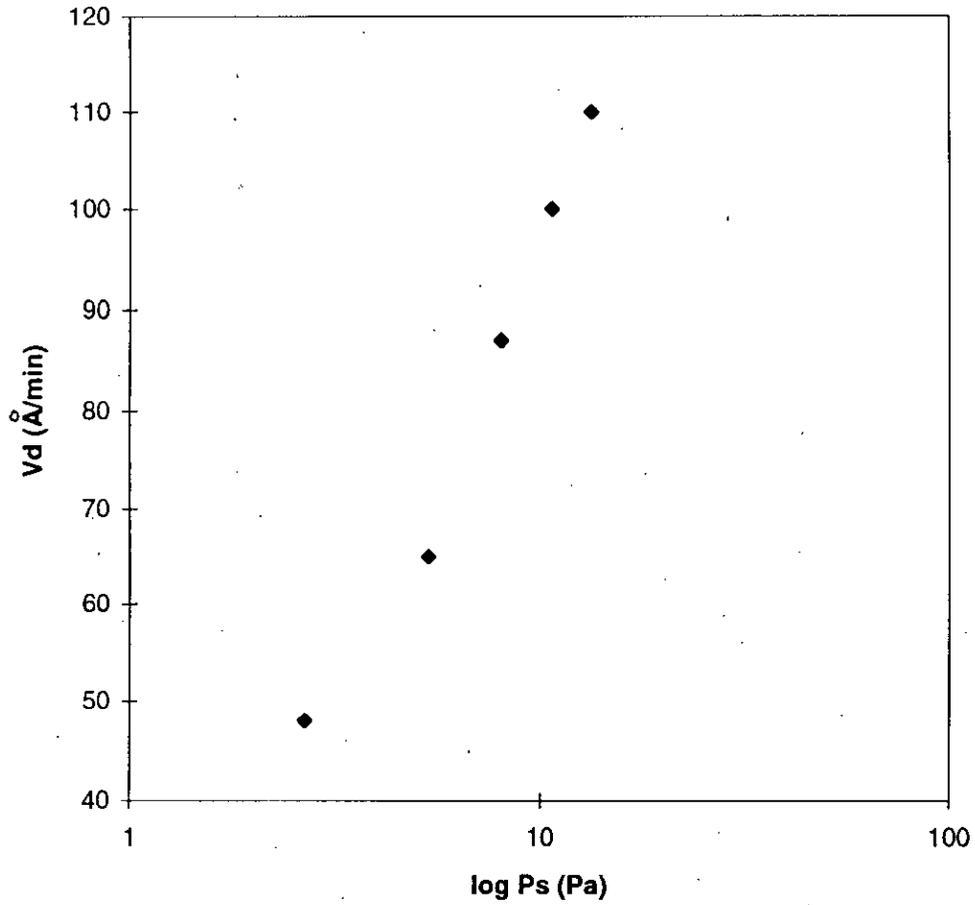


Figure IV.15 : Influence de la pression sur la vitesse de dépôt à $P_{ib} = 60W$.

permettant la densification des couches. Pour ces conditions expérimentales, la même explication ci-dessus peut être attribuée pour les couches denses de carbone obtenues.

IV.B.2.3. Influence de la nature du substrat

L'influence de la nature du substrat a également largement été discutée. Pour cela, le dépôt est effectué sur plusieurs types de substrats suivant l'application voulue et la nature du film recherchée. En effet, la nature du substrat a un effet remarquable sur la nature du dépôt et son adhérence. Ainsi, il apparaît qu'il est nécessaire d'utiliser des matériaux ayant des constantes de réseaux le plus proche possible de celle du matériau qu'on veut déposer ou alors utiliser des substrats qui peuvent former un composé avec le matériau de condensation. Alors, pour le dépôt de diamant, par exemple, il est préférable d'utiliser des substrats qui ont un réseau cristallin proche de celui du diamant (CFC), comme le $\text{Cu}\alpha$ ou un substrat qui peut former un carbure comme le silicium. Lorsque ces deux conditions ne sont pas remplies, l'obtention d'un dépôt de type DLC paraît très difficile c'est ce qui explique la dégradation du dépôt sur des substrats en verre ce qui n'est pas le cas pour le silicium. De plus, l'influence très prononcée de l'état de surface sur la vitesse de croissance des films a été observé par de nombreux auteurs. Par exemple, pour un film en diamant et selon les conditions de traitement préalable de la surface, celui-ci sera formé avec une bonne efficacité ou bien n'apparaîtra même pas. D'une façon générale, et pour obtenir des films denses, il est nécessaire de changer la morphologie de la surface de façon à générer des sites de nucleation [47,50]. D'ailleurs, les résultats de Bachman et autres [51] ont montré que la vitesse de dépôt est directement reliée à la nature du matériau et sa constante de réseau. Un autre paramètre relié au substrat est la température de la surface sur laquelle le film se forme. Plusieurs études [52-54] ont été faites pour mieux comprendre l'influence de ce paramètre sur la nature et les propriétés du dépôt. En fonction de la méthode de synthèse et des conditions expérimentales ce dernier peut être déposé à température ambiante ou en chauffant le substrat lorsque celui-ci est porté par une électrode chauffante ou dans le cas d'un bombardement ionique violent qui peut contribuer au chauffage. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un matériau dont le coefficient de dilatation est proche de celui du matériau déposé. Dans le cas contraire, des contraintes résiduelles vont délaminer le dépôt. F.Fabisiak et autres [55] ont mené une étude concernant l'influence de la température et ont confirmé que le dépôt obtenu à des faibles températures est de nature polymérique ou DLC ce qui est en accord avec nos résultats. En effet, plus la température

augmente et plus on aperçoit une diminution du rapport sp^3/sp^2 ce qui traduit l'existence en abondance de la phase graphitique [44]. La température du substrat est donc un paramètre à contrôler durant l'opération de dépôt, et même parfois on procède par un refroidissement de l'électrode polarisée pour éviter une surchauffe de celle-ci causée par un flux énergétique violent. En réalité, la température augmente la mobilité des monocouches formant le dépôt ce qui permet aux atomes de mieux s'incruster et occuper les vides et les sites à la surface, par conséquent un dépôt dense est obtenu. En plus, la température du substrat permet le dégazage des impuretés indésirables avant et durant la phase de dépôt, elle permet donc d'obtenir des films de meilleures puretés ce qui augmente la qualité du dépôt.

Références du chapitre IV

- [1] O.Kessi et al, J.Phys.D:Apply.Phys., **26** (1993) 1516, **29** (1996) 917.
- [2] V.A.Godyak et al, IEEE Trans.on plasma science., **19(4)** (1991) 660.
- [3] M.J.Kushner, L.Apply.Phys., **53(4)** (1982) 2939.
- [4] V.Andries et al, J.Vac.Sci.Technol., **A(7)** (1989) 2774.
- [5] L.W.Butterbaugh et al, L.Vac.sci.Technol., **A(8)** (1990) 923.
- [6] W.G.M.Vandenhoeck et al, J.Vac.Sci.Technol., **B(8)** (1987) 647.
- [7] B.Petit and J.Pelletier, Revue PPhys.Appl., **21** (1986) 377.
- [8] M.G.Pichot, Microelectron.Eng., **3** ((1985) 411.
- [9] J.Pelletier et al, Europhys.Lett., **4** (1987) 1049.
- [10] J.Pelletier et al, J.Phys.D: Appl.Phys., **19** (1986) 795.
- [11] Y.Arnal et al, Appl.Phys.lett., **45** (1984) 132.
- [12] J.Perrin, Thèse d'Etat Paris 1983.
- [13] B.Singh and J.H.Thomas, Apply.Phys.Lett., **60** (1992) 2335.
- [14] J.W.Coburn and E.Kay, J.Appl.Phys., **43** (1972) 4965.



- [15] K.Köhler et al, J.Appl.Phys., **57** (1985) 59.
- [16] K.Köhler et al, J.Appl.Phys., **58** (1985) 3350.
- [17] P.M.Meijer and W.J.Goedheer, IEEE Tras.Plasma Sci., **19** (1991) 170.
- [18] O.Matsumoto et al, Proc 7th I.S.P.C, Eindhoven, (1985) 39.
- [19] J.Wagner et al, Apply.Phys.Lett.,**48(2)** (1986) 106.
- [20] L.P.Andersson et al, Thin solid films.,**63** (1979) 155.
- [21] B.Dischler and G.Brandt, Industrie Diamanten Rundschau., **18** (1984) 249.
- [22] J.Kammermaier and G.Rittmayer, Proc.7th I.S.P.C, Eindhoven, (1985) 1244.
- [23] J.Kammermaier et al, Proc.6th I.S.P.C, Montreal, (1984) 249.
- [24] K.Kobayaschi et al, Thin Solid Films., **158** (1988) 233.
- [25] J.Wagner et al, J.Apply.Phys., **62** (1987) 485.
- [26] J.L.Flouttard, Thèse de doctorat, Toulouse, (1989).
- [27] C.Wild et al, J.Vac.Sci.Technol., **45(41)** (1987) 2227.
- [28] K.Tsuji and K.Hirokawa, Applied Surface Science., **59** (1992) 31.
- [29] K.Kobayaschi et al, J.Apply.Phys., **59(3)** (1986) 910.
- [30] C.V.Deshpandey and R.F.Bunshah, J.Vac.Sci.Technol., **A7(3)** (1989) 2294.
- [31] F.Tochikubo et al, J.Apply.Phys., **71(5)** (1992) 2143.
- [32] O.Matsumoto et al, Thin solid films., **128** (1985) 341.
- [33] L.F.Thompson et K.G.Maylan, J.Apply.Polym.Sci., **16** (1972) 2317.
- [34] G.Simolinsky et M.J.Vasile, J.Macromol.Sci., **A10(3)** (1976) 473.
- [35] P.Couders and Y.Catherine, Thin solid Films., **146** (1987) 93.
- [36] Y.Catherine et P.Couderc, Thin.Solid.Films., **144** (1986) 2.
- [37] Y.Catherine et al, IEEE Trans on Plasma Science ., **18(6)** (1990) 923.
- [38] A.Bubbenzer et al, J.Appl.Phys., **54** (1983) 4590.
- [39] G.J.Vendentop et al, Physical.Review.B., **41(5)** (1990) 3200.
- [40] H.Sugai et al, Apply.Phys.Lett., **56(26)** (1990) 2616.
- [41] T.J.Moravec and T.W.Orent, J.Vac.Sci.Technol., **18** (1981) 226.
- [42] Z.Shin.Xin and C.Ru.Guang, Journal of non Cristallin Solid., **112** (1989) 161.
- [43] L.Martinu et al, J.Vac.Sci.Technol., **A12(4)** (1994) 1360.
- [44] R.F.Bunshah, IEEE Trasaction on plasma science., **18(6)** (1990) 846.
- [45] M.J.Kushner, 1986 IEEE Trans.Plasma.Sci., **PS-14**.188-96.
- [46] A.Pastol and Y.Catherine, J.Phys.D:Apply.Phys., **23** (1990) 799.
- [47] W.Zhu et al, J.Vac.Sci.Technol., **A7(3)** (1989) 2315.

- [48] B.V.Spitsyn et al, J.Cryst.Growth., **52** (1982) 219.
- [49] O.Matsumoto et T.Katagiri, Thin Solid Films., **146** (1987) 283.
- [50] Dépôt et gravure chimique par plasma, CIP91, p333.
- [51] P.K.Bachmann et al, Proceeding of the diamond technology initiative symposium., **T20** (1988).
- [52] R.W.Hoffman, In physics of non metallic thin films, NATO, Advanced study institute series (Plenum, NY, 1970) **VolB-14**.
- [53] K.L.Chopra, Thin Films Phenomena (McGraw Hill, NY, 1969).
- [54] E.T.Prince, J;Apply.Phys., **70(9)** (1991) 4903.
- [55] K.Fabisiak et al, J.Phys.D:Apply.Phys., **21** (1988) 995.

CHAPITRE V.

ANALYSE DES FILMS DEPOSES

V.1. Introduction

L'élaboration d'un matériau est toujours suivie par une série d'analyses qui déterminent la qualité, la nature et les propriétés du matériau. La maîtrise des techniques de dépôt est souvent optimisée d'après des analyses faites et par conséquent les propriétés des matériaux deviennent contrôlables. En effet, la densité du matériau ne permet pas seule d'identifier sa nature, mais peut être significative. Pour cela, d'autres analyses sont utilisées pour une telle détermination. Alors, on a procédé par une analyse par diffraction des rayons X pour déterminer la structure et les phases en présence par identification des pics diffractés. Le microscope électronique à balayage nous permet de voir la texture microscopique du matériau ainsi que la morphologie et la taille des particules entrant dans la formation de la structure. Et en fin, une troisième analyse a été faite appelée spectroscopie des électrons auger qui est une technique d'analyse des surfaces et nous permet de détecter les éléments chimiques présents à la surface du substrat. Malheureusement, cette technique ne nous permet pas d'avoir une idée sur les liaisons chimiques présentes au sein du dépôt.

V.2. Analyse des films par diffraction des rayons X (XRD)

V.2.1. Analyse des substrats avant dépôt

Les travaux de dépôt des couches minces ont été réalisés sur des substrats en verre et en silicium dont les propriétés sont présentées au chapitre III. Avant de faire les analyses sur les dépôts, il est plus commode de connaître la texture de la surface des substrats avant leur traitements pour pouvoir identifier et différencier les plans qui diffractent et correspondant au dépôt. Pour cela, des substrats en silicium ont été choisis comme référence. Les figures V.1 et V.2 présentent les spectres d'analyses par diffraction des rayons X. On remarque qu'il existe effectivement deux textures des substrats en silicium présentées par les deux pics diffractés par les deux plans $\langle 400 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ correspondants respectivement aux angles 69.09° et 28.53° . Quant aux pics correspondants aux angles 33.09° , 61.78° et 69.3° de la figure V.1 sont des diffractions dues aux phases existantes causées par les impuretés en inclusion avec le silicium.

V.2.2. Analyse des films déposés

La série des échantillons choisis pour ces analyses est présentée par le tableau V.1 avec les résultats expérimentaux. Pour la détermination de la microstructure des films minces de carbone hydrogéné, plusieurs analyses sont faites et peuvent nous donner beaucoup de renseignement sur la concentration en sp^3 , sp^2 ainsi que des informations concernant l'homogénéité de la structure. En effet, seule la concentration des liaisons sp^3 et sp^2 entrant

N°	Vdch (V)	Vdcb (V)	Ps (torr)	Densité (g / cm ³)
1	160	120	60	2
2	0	260	20	2.9
3	180	140	60	1.8
4	0	410	60	2
5	0	240	40	2.9
6	210	160	60	2.6

Tableau V.I : Série des échantillons analysés

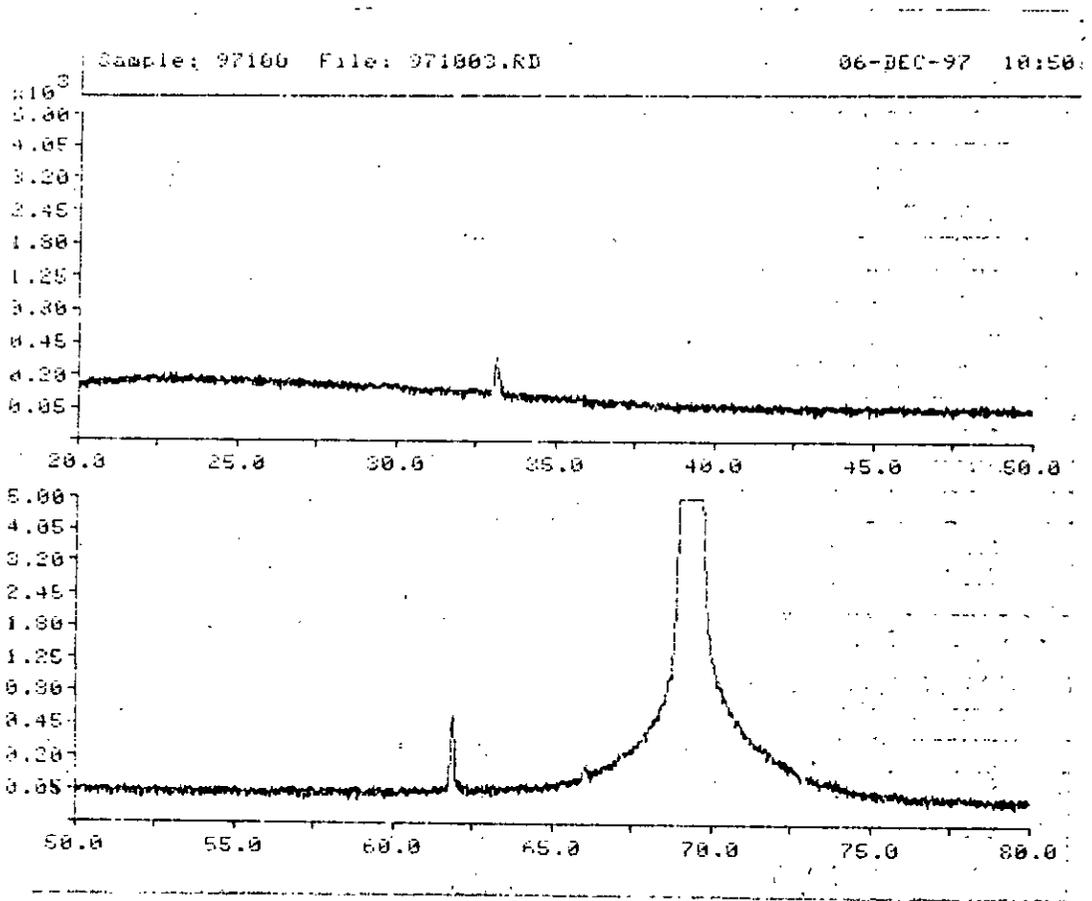


Figure V.1 : Spectre de diffraction des rayons X d'un substrat en silicium de texture $\langle 400 \rangle$.

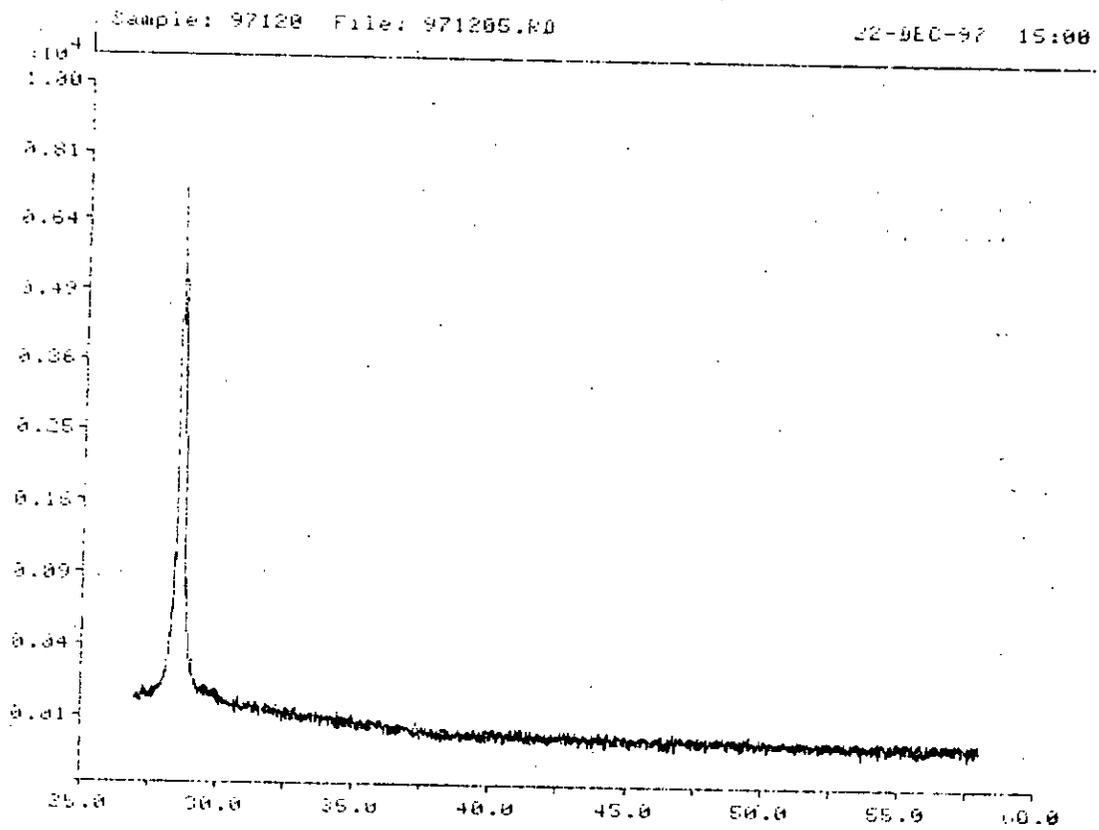


Figure V.2 : Spectre de diffraction des rayons X d'un substrat en silicium de texture $\langle 111 \rangle$.

dans la formation du film ne suffit pas. Une analyse par diffraction X permet de confirmer la texture du dépôt. Les figures V.3 et V.4 présentent la même allure que celle des figures V.1 et V.2, ce qui veut dire qu'aucune phase cristalline n'est en présence. Le dépôt est en totalité amorphe et composé en majorité de carbone et d'hydrogène. On note que les densités des films déposés et analysés varient entre 1.5 et 2.9 g.cm⁻³, c'est à dire que ces couches peuvent être de nature polymérique, graphitique ou de carbone amorphe hydrogéné dur appelé DLC comme le confirment certains auteurs [1 - 6]. Cependant, dans la matrice du carbone amorphe hydrogéné dur, on peut trouver des phases cristallines correspondantes au graphite ou au diamant mais leur concentration sont très faibles par rapport à la structure amorphe et ne peuvent pas être détectées. Dans la figure V.5, on distingue l'apparition d'un pic correspondant à un angle de diffraction égale à 38.22° et une distance réticulaire des plans cristallographiques $d_{hkl} = 2.35 \text{ \AA}$. Les phases correspondantes à ce pic sont le carbure de silicium SiC et le α -SiC. La meilleure adhérence des films sur des substrats en silicium résulte donc de la formation de la liaison Si-C du fait que la plus part des réactions se font facilement avec le silicium, ce qui rend l'interface substrat-film plus rigide où des contraintes internes intenses ne peuvent pas délaminer le film. Ce même résultat a été aussi trouvé par Vendentop [7]. Ce genre de films de carbone hydrogéné sont souvent durs et leurs duretés varient entre 2000 et 3000 HV comme c'est confirmé par L.P.Andersson et autres [8,9].

V.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscope électronique à balayage des films de carbone pur ou de carbone hydrogéné révèlent la présence de trois morphologies constituant le matériau déposé [10-13]. Suivant les conditions expérimentales et la préparation préalable de la surface du substrat [14], la morphologie des films de carbone varie d'une microstructure formée de cristaux dont la taille est d'environ 10 à 30 nm à une autre structure polycristalline formée de particules de forme carrée, arrondis ou triangulaire dont la taille est d'environ 1µm. Une troisième structure intermédiaire formée de cristaux de tailles allant de 10 nm à 1 µm.

Les figures V.6 et V.7 correspondantes respectivement aux échantillons 1 et 2 présentent deux structures formées de cristaux de tailles différentes. En effet la structure fine dépend essentiellement de la densité de nucleation qui dépend elle même de l'état de surface du substrat [14]. Elle est fonction également de l'énergie du flux ionique bombardant le substrat et qui augmente la densité de nucleation comme c'est confirmé par Uzan-Saguy [15]. D'après les résultats obtenus concernant les échantillons 1 et 2 dont les densités respectives sont 2 et 2.9 g.cm⁻³, il est difficile de différencier et faire la distinction entre la structure DLC et le diamant à cause de la taille des particules qui est petite. Cette constatation a été trouvée par Messier et al [16] qui estiment cette taille égale ou inférieure à 0.2 µm.

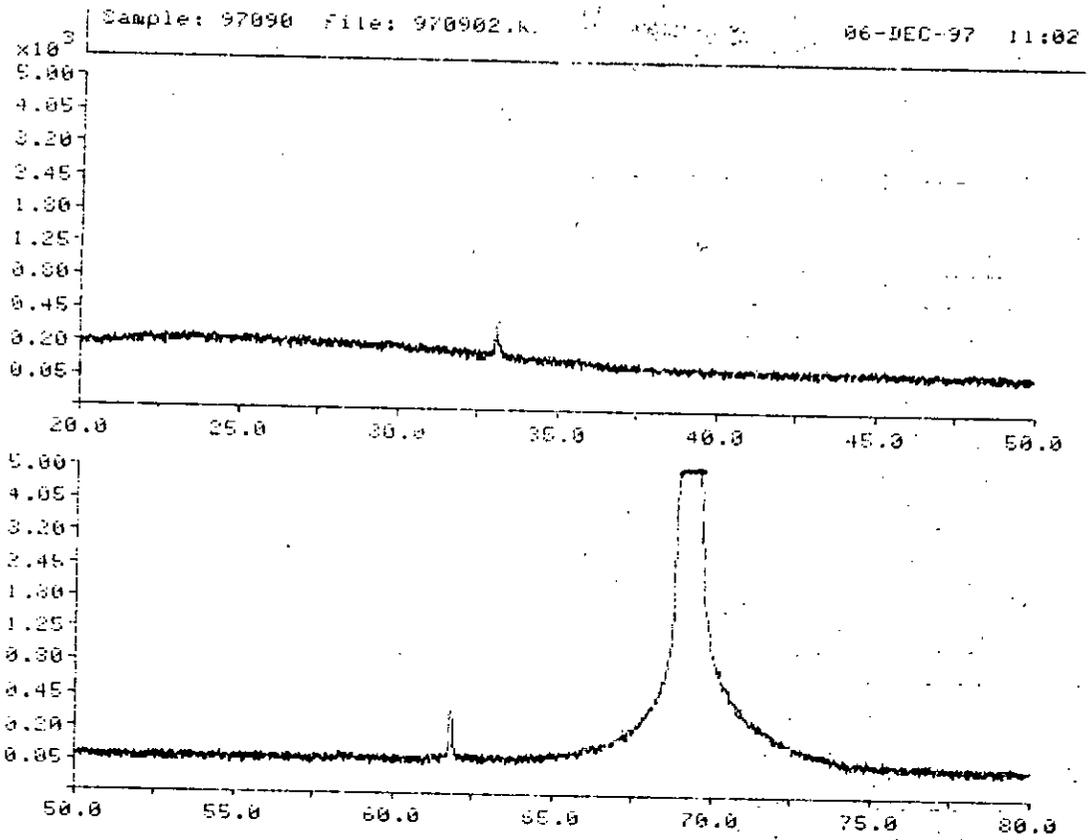


Figure V.3 : Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt de carbone amorphe hydrogéné.

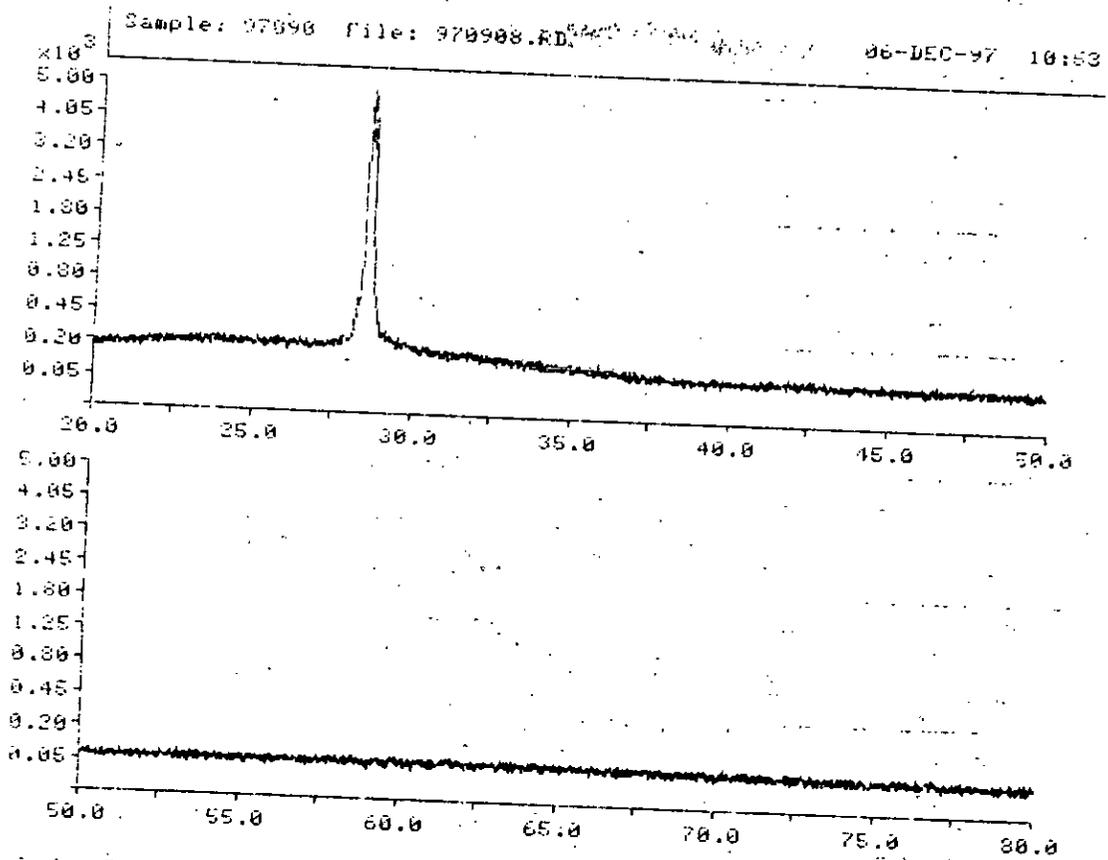


Figure V.4 : Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt de carbone amorphe hydrogéné.

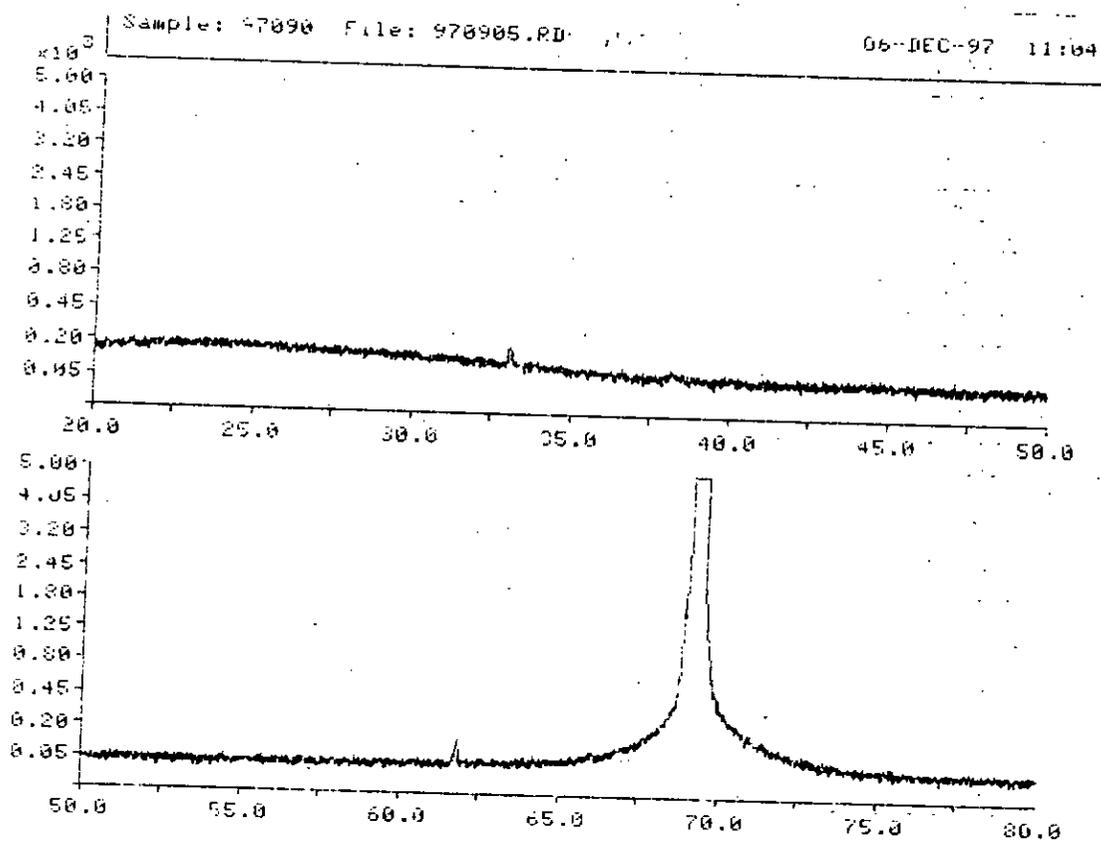


Figure V.5 : Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt de carbone amorphe hydrogéné.

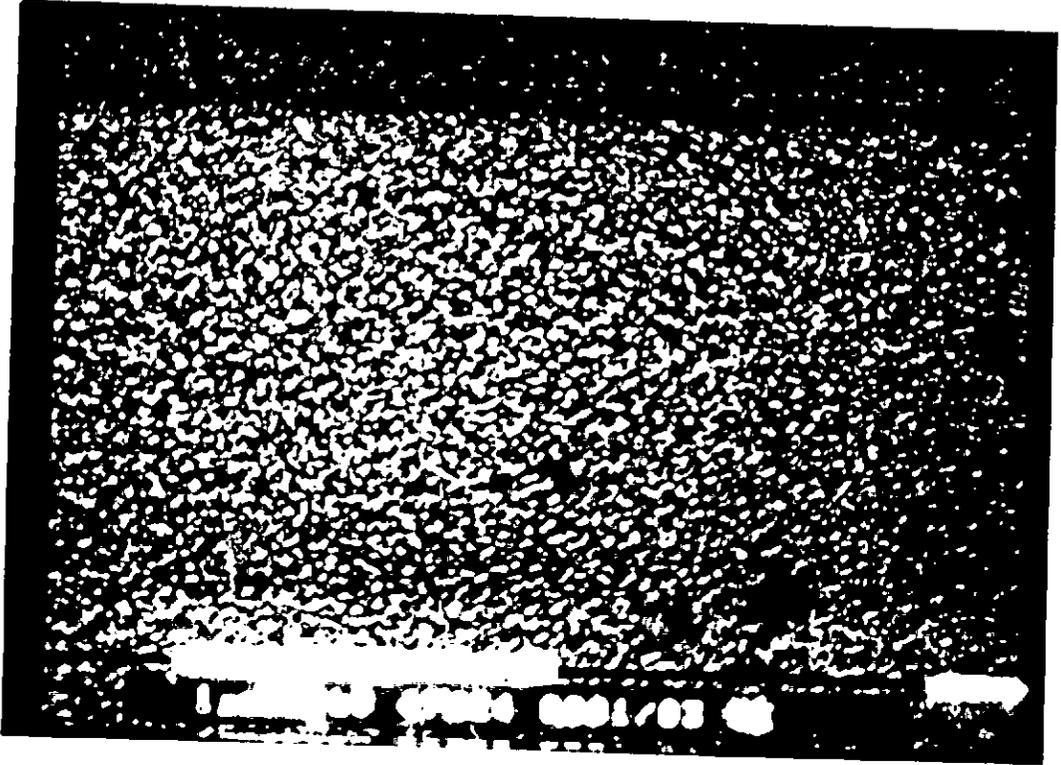


Figure V.6 : Représentation par microscope électronique à balayage d' un dépôt de carbone amorphe hydrogéné (Echantillon n° 1)

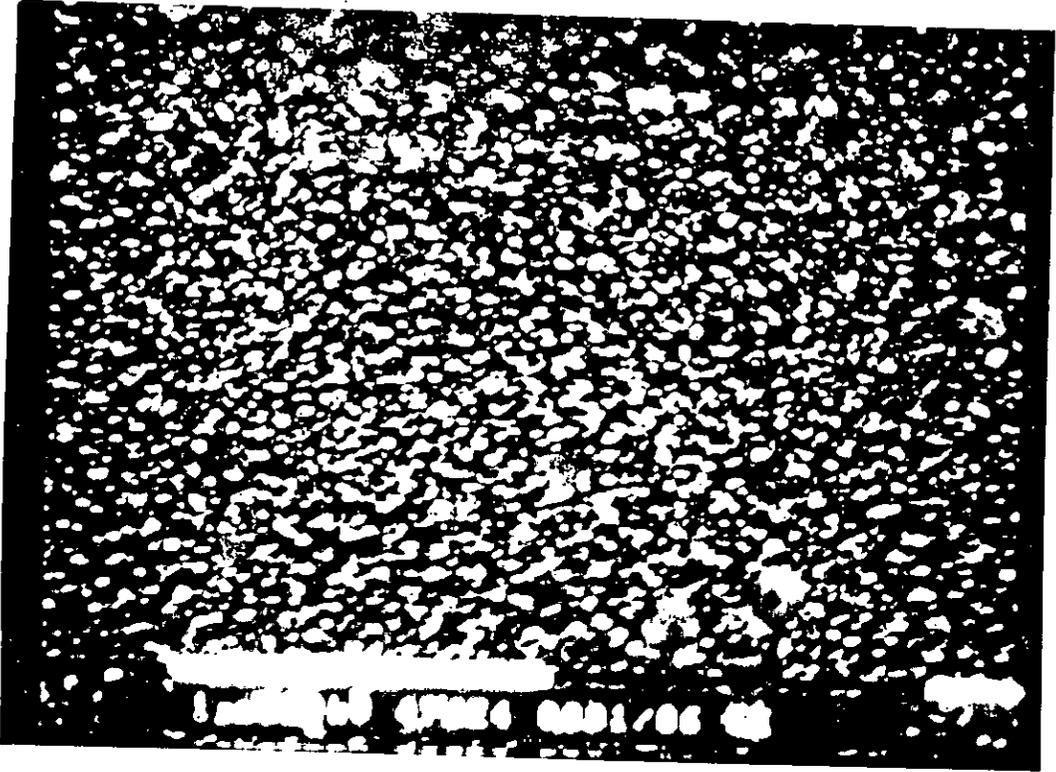


Figure V.7 : Représentation par microscope électronique à balayage d' un dépôt de carbone amorphe hydrogéné (Echantillon n° 2)

La figure V.8 présente une structure de carbone amorphe hydrogéné ($\rho = 1.8 \text{ g.cm}^{-3}$, échantillon N° 3) où on aperçoit un cristallite de taille environ $0.25 \mu\text{m}$ qui s'est formé dans la matrice de carbone constituée de particules fines. On pense que ce cristallite est un diamant qui s'est cristallisé suite à la formation d'une phase intermédiaire résultant d'une sursaturation en carbone à la surface du substrat tel que le graphite, DLC et $\beta\text{-SiC}$ comme s'est vérifié par plusieurs études [17,18]. La figure V.9 (échantillon n° 6) présente un agrégat de cristallites de formes différentes et de tailles variant entre 3 et $5 \mu\text{m}$. A ces conditions expérimentales, on assiste à un flux ionique bombardant le substrat où les ions arrivant sont fragmentés en engendrant une sursaturation en carbone et une quantité d'hydrogène qui facilite la gravure de la phase graphitique. Cette sursaturation facilite la cristallisation de ces cristallites. Sous de telles conditions, il est évident d'obtenir des films denses, ce qui est en accord avec plusieurs études [19, 20]. En effet, sous une tension $V_{\text{dcb}} = 160 \text{ V}$, le dépôt est soumis à une irradiation ionique, là où les ions sont fragmentés en engendrant une sursaturation en carbone et une quantité d'hydrogène qui facilite la gravure de la phase graphitique. Cette sursaturation facilite la cristallisation de ces cristallites.

V.4. Analyse des films déposés par spectroscopie des électrons auger

V.4.1. Principe

De façon générale, les pics des électrons Auger apparaissent dans un spectre d'électrons secondaires d'un solide excité soit avec des électrons énergétiques (quelques KeV), des rayons X, des ions ou des photons. La figure V.10 représente un spectre de densité d'énergie d'électrons secondaires, d'une surface soumise à un faisceau d'électrons monocinétique d'énergie E_p . On distingue trois régions :

- Un pic étroit (I) correspondant à l'énergie incidente E'_p , dû aux électrons primaires rétrodiffusés élastiquement par la cible.
- Une région intermédiaire (II) où se trouvent les électrons Auger.
- Un pic très large (III) dû aux électrons secondaires vrais:

l'électron primaire produit des ionisations et libère des électrons secondaires qui à leur tour peuvent, par un effet de cascade, produire de nouvelles ionisations.

La spectroscopie des électrons Auger se limite à l'analyse de la distribution en énergie des électrons Auger émis dans la zone II.

Le processus d'émission Auger, dont le mécanisme a été découvert par P.Auger (1925), résulte d'une désexcitation électronique non radiative qui se déroule en plusieurs étapes (fig. V.11) :

- sous l'impact d'un électron primaire énergétique, un électron d'une couche interne X est éjecté du solide créant ainsi une lacune électronique.

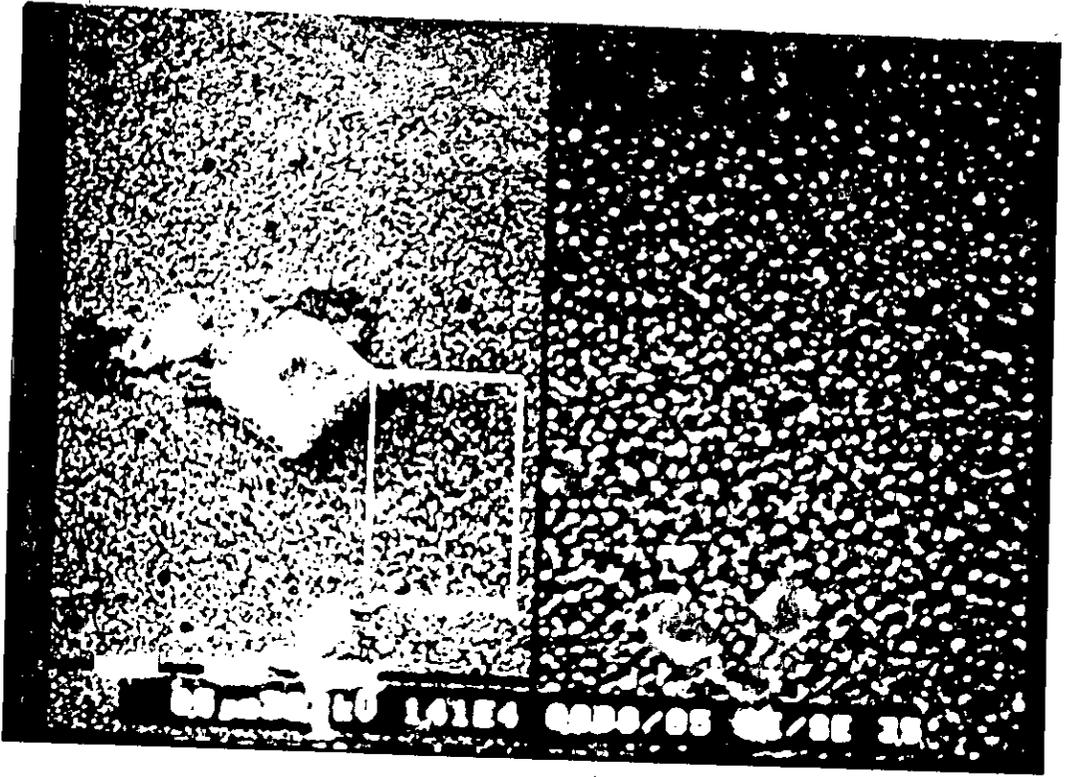


Figure V.8 : Représentation par microscope électronique à balayage d' un dépôt de carbone amorphe hydrogéné (Echantillon n° 3)

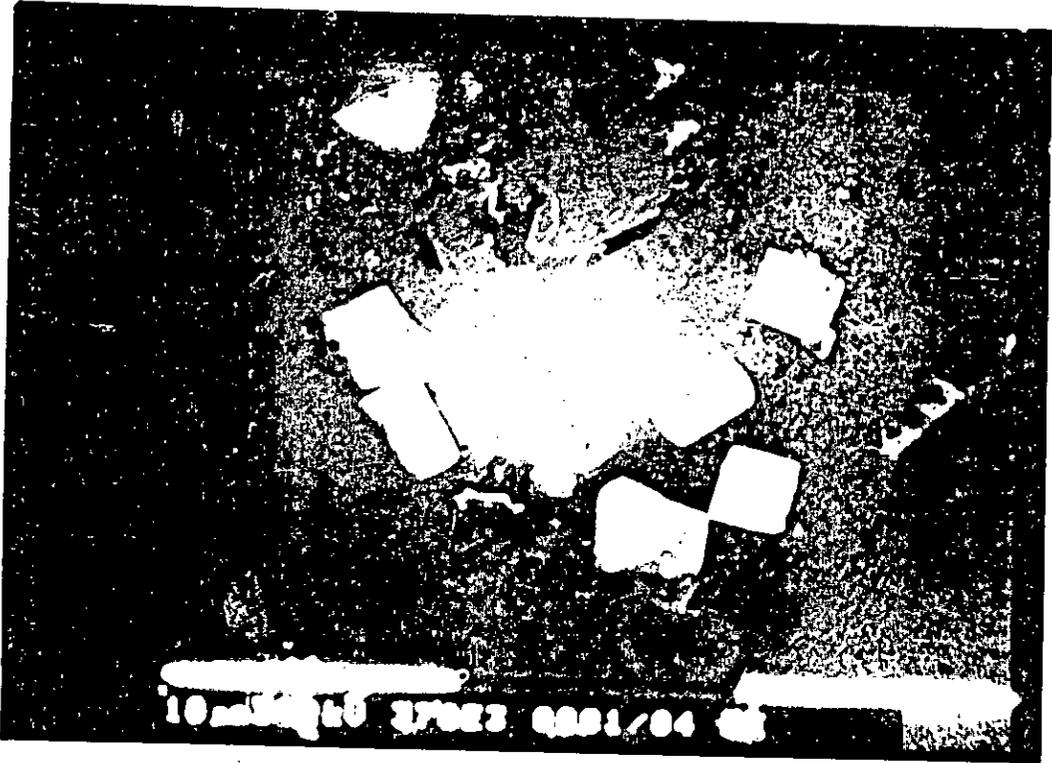


Figure V.9 : Représentation par microscope électronique à balayage d'un dépôt de carbone amorphe hydrogéné (Echantillon n° 6)

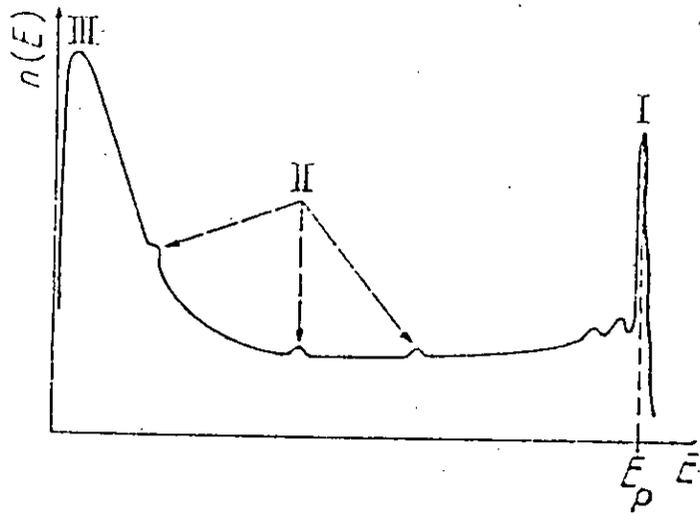


Figure V.10 : Densité spectrale des énergies des électrons secondaires.

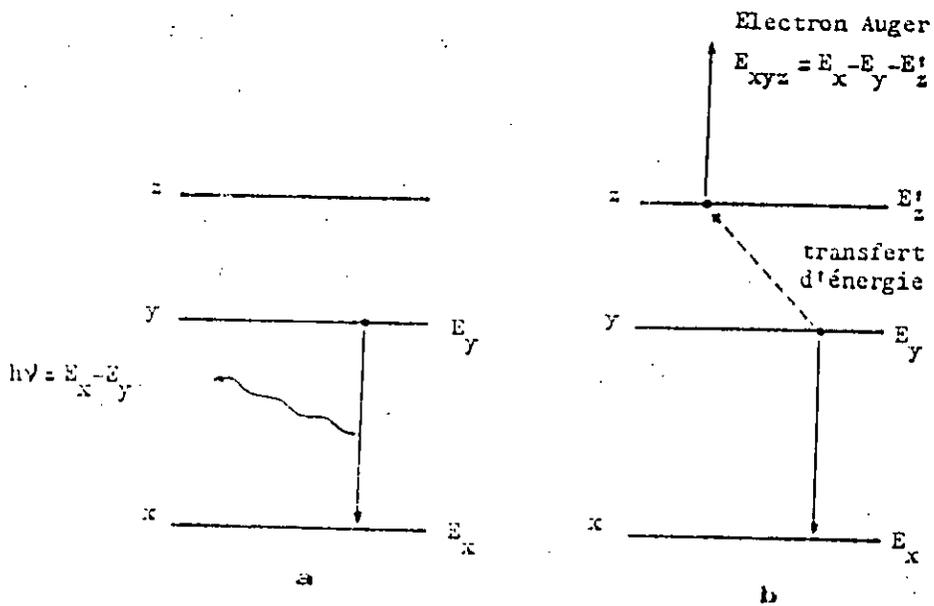


Figure V.11 : Processus Auger.

a/ émission d'un photon.

b/ émission d'un électron Auger.

- cette lacune est comblée par un électron d'une couche supérieure Y.
- l'énergie ainsi libérée peut être émise sous forme d'un photon (désexcitation radiative) (fig. V.11a) ou d'un électron secondaire Auger si cette énergie est suffisante pour que l'électron soit éjecté (fig. V.11b).

La spectroscopie des électrons Auger est une analyse de surface. Ce caractère est essentiellement dû au faible libre parcours moyen de ces électrons dans le solide. Les électrons primaires ont un pouvoir de pénétration de l'ordre de la dizaine de nm. Pour ce qui est des électrons Auger, dont l'énergie est inférieure à celle des électrons primaires, il n'y aura que ceux créés tout près de la surface qui vont pouvoir échapper et être analysés.

V.4.2. Résultats expérimentaux

L'analyse par spectroscopie des électrons Auger nous a permis de mettre en évidence les différents éléments constituant le dépôt en majeure partie ou sous forme d'impuretés. Les profils de concentrations atomiques, grâce à l'utilisation simultanée du décapage ionique et de l'analyse Auger nous conduit à la détermination de la largeur d'interface. Cette largeur nous renseigne sur la qualité du dépôt. La figure V.12 (échantillon N°3) montre un spectre qui met en évidence la présence de soufre (152 eV), de carbone (258 eV), de l'azote (380eV), de l'oxygène (503eV) et de la silice SiO (76eV). Ces éléments peuvent provenir soit du matériau constituant le réacteur, soit directement de la décharge. Ainsi, les traces d'oxygène de l'azote ou de l'argon proviennent du vide résiduel. L'analyse semi-qualitative, sur une gamme d'énergie allant de 0 à 1000 eV, faite en utilisant les formules de Seah [21] nous conduit à des rapports de concentrations chimiques respectivement pour les éléments SiO, S, C, N et O de l'ordre de 0.1, 0.06, 0.69, 0.034 et 0.1. En effet, les concentrations relatives des différents éléments en présence sont données par la formule suivante :

$$X_A = \frac{I_A / I_A^\infty}{\sum_i (I_i / I_i^\infty)} \quad (V.1)$$

Etant donné les conditions expérimentales avec lesquelles ont été effectuées les opérations de dépôt (Ps < 0.1 torr), les concentrations atomiques des différents impuretés sont faibles. L'apparition d'un pic à 76eV caractéristique de la silice veut dire que le silicium déposé a été préalablement pulvérisé, chose qui est indésirable dans les opérations de dépôt. Cette pulvérisation est due certainement à un flux ionique violent qui bombarde le substrat. Ce même spectre aussi un pic caractéristique du graphite (231eV). Mais l'allure de ce pic montre

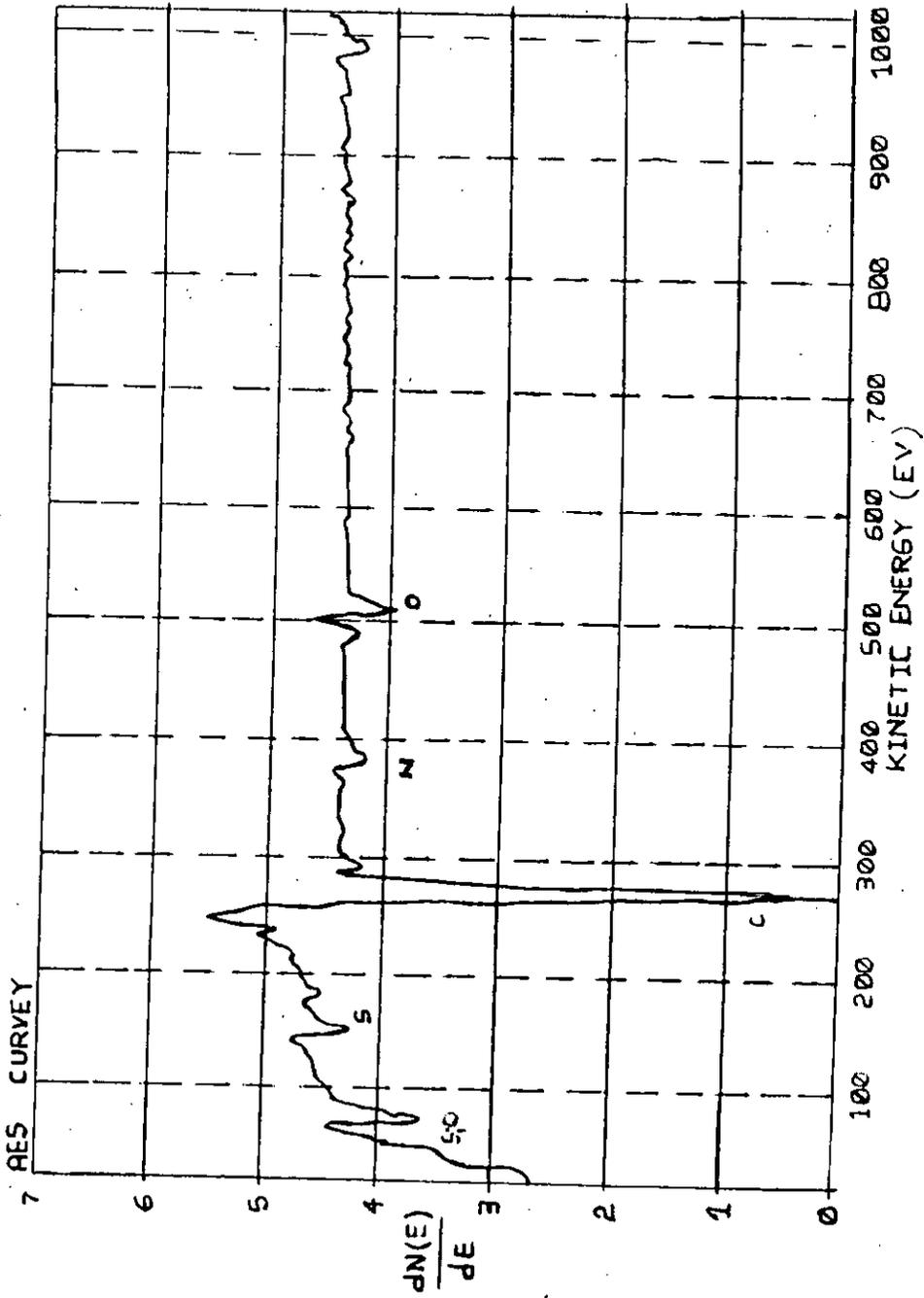


Figure V.12 : Spectre Auger d'un dépôt de carbone hydrogéné après décapage par la faisceau d'argon Ar^+ .

qu'il est caractéristique du diamant d'après Choi [22]. Ceci est évident, car sous un bombardement ionique une densification du film est très probable comme c'est détaillé au chapitre IV.

Un décapage progressif du dépôt des différents échantillons montre des vitesses de pulvérisation différentes, ce qui prouve qu'il s'agit de plusieurs structures dont les compositions sont différentes. La vitesse de pulvérisation dépend donc de la composition de la structure constituant le dépôt. Ce résultat a été aussi trouvé par Garcia [19]. Les figures V.13 (échantillon N°4) et V.14 (échantillon N°5) illustrent bien cette hypothèse et montrent des épaisseurs d'interfaces qui sont de l'ordre de 330 Å et 90 Å. La présence du silicium avec le carbone conduit automatiquement à la formation de carbure de silicium SiC sous forme de couches. Sander et autres [20] ont montré d'après une étude que des couches de SiC plus épaissées améliorent la dureté du dépôt de carbone amorphe hydrogéné, alors qu'une interface abrupt est caractéristique d'un dépôt meilleure où on a moins d'éléments en insertion avec le carbone.

Références du chapitre V

- [1] C.Weissmantel et al, Thin Solid Films., **96** (1982) 31.
- [2] Angus et al, " Ion beam deposition of amorphous carbon films with diamondlike properties " In metastable material formation by ion implantation. S.T.Picraux and W.J.Choyke., Edt. Elsevier, Amsterdam, (1982) 433.
- [3] M.P.Nadler et al, Thin Solid Films., **916** (1984) 241.
- [4] J.Fink et al, Physical Review B., **30**(1984) 4713.
- [5] Y.Ichinose et F.Shimokawa., Optical properties of amorphous carbon films produced by CVD of propane. Presented at the 16th Biennial conf.on Carbon, San Diego, July (1983) 287.
- [6] DWesner et al, Phys.Rev.B., **28** (1983) 2152.
- [7] G.J.Vendentop et al, Phys.Rev.B., **41(5)** (1990) 3200.
- [8] L.P.Andersson et al, Thin Solid Films., **63** (1979) 155.
- [9] L.P.Andersson, Thin Solid Films., **86** (1981) 193.

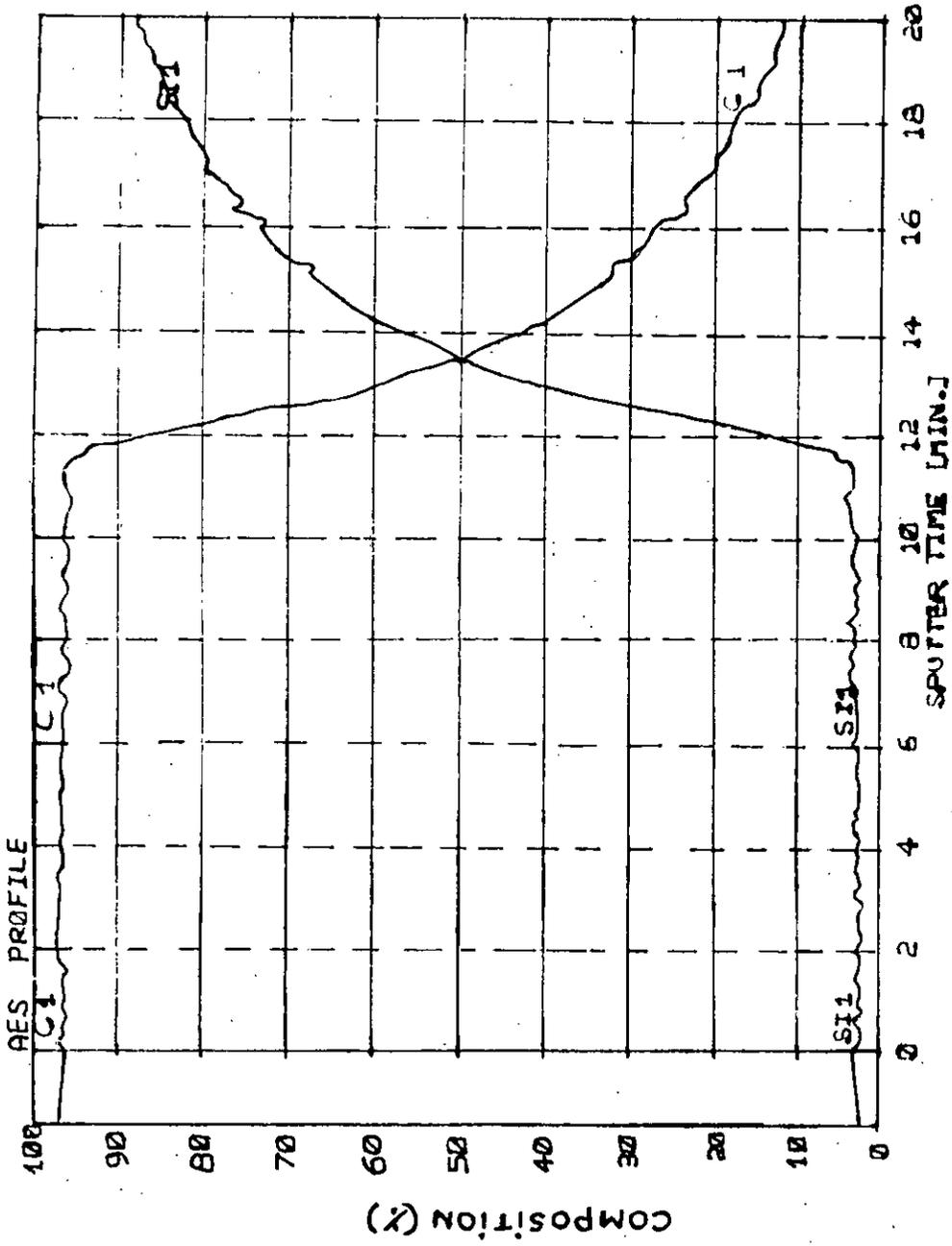


Figure V.13 : Evolution des concentrations de Si et C en fonction du temps d'exposition à un faisceau d'ions d'argon Ar+.

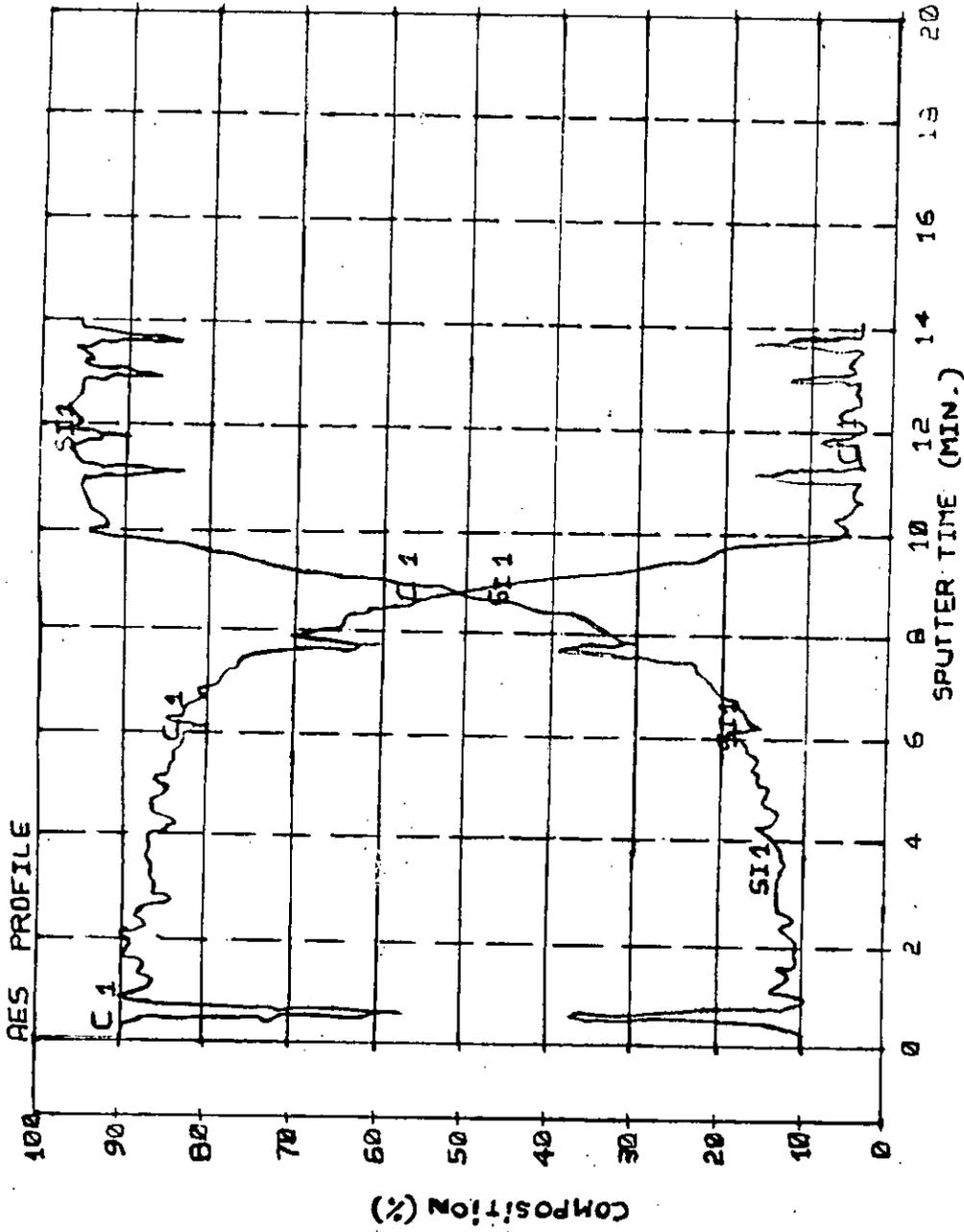


Figure V.14 : Evolution des concentrations de Si et C en fonction du temps d'exposition à un faisceau d'ions d'argon Ar⁺.

- [11] R.Messier, J.Vac.Sci.Technol., **A4** (1986) 490.
- [12] J.A.Thornton, Annu.Rev.Mat.Sci., **7** (1977) 239.
- [13] A.Van der Drift, Philips.Res.Rep., **22** (1967) 288.
- [14] Dépôt et gravure chimique par plasma, CIP91, p365.
- [15] C.Uzan-Saguy et al, Apply.Phys.Lett., **67** (1995) 1194.
- [16] R.Messier et al, Thin Solid Films., **153** (1987) 1.
- [17] W.Zhu et al, J.Vac.Sci.Technol., **A7(3)** (1989) 2315.
- [18] P.Mahalingam et al, J.Apply.Phys., **81(4)** (1997) 1966.
- [19] M.V.Garcia-Cuenca et al, Thin Solid Films., **205** (1991) 43.
- [20] P.Sander et al, J.Vac.Sci.Technol., **B7** (1989) 517.
- [21] M.P.Seah, Surf.Sci., **32** (1972) 703.
- [22] S.Y.Choi, Thin Solid Films., **20**(1991) 204.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'étude est consacrée à la caractérisation d'un réacteur triode à confinement multipolaire, excité à 13.56 Mhz, en vue d'application pour le dépôt de $a : C-H$ à partir d'un plasma de CH_4 . Le diagnostic et les mesures des paramètres macroscopiques de la décharge sont nécessaires pour l'optimisation d'un procédé.

En ce qui concerne la décharge, les performances de notre réacteur, avec l'électrode du haut de forme originale et son utilisation en mode triode synchronisé, présentent certains avantages:

- l'indépendance entre la création du plasma et l'énergie des ions bombardant le substrat,
- l'augmentation de la densité de courant ionique d'un facteur 3, par rapport à une électrode plate standard,
- la possibilité de travailler à des pressions faibles de l'ordre de 10 mtorr, sans pertes en densité de courant, comme c'est le cas avec une électrode plate.

L'optimisation de ce type de réacteur pour une exploitation industrielle doit répondre à des critères parmi lesquels, outre la capacité de traitement, la recherche d'uniformité, l'absence de défauts induits, de résidus et de contamination particulière et enfin la reproductibilité.

Nous avons obtenu des couches de densité variant entre 1 et 2.9 g/cm^3 . Le dépôt sur l'électrode à la masse est de nature polymérique.

L'énergie des ions bombardant le substrat augmente la densité des couches. Nos vitesses de dépôt de quelques dizaines à quelques centaines d'angstrums, correspondent à celles données dans la littérature pour les réacteurs diode. L'indépendance de la polrisation du substrat par rapport à la création du plasma, nous permet en même temps de contrôler la cinétique du dépôt et les propriétés de la couche.

Nos moyens d'analyses des couches sont insuffisants pour une caractérisation complète de notre réacteur. Nous avons montré ses avantages pour la décharge, mais il est très difficile de les mettre en valeur pour le dépôt, car il faut trouver une corrélation entre les paramètres de la décharge et la nature du dépôt, surtout du point de vue liaisons chimiques. L'analyse par spectroscopie infra-rouge (FTIR) nous aurait permis de connaître le type de groupe de liaisons CH_x et la quantité d'hydrogène présente à la surface.

Symboles et conventions

A_c	Aire de l'électrode RF
A_m	Aire de l'électrode reliée à la masse
E	Champ électrique
E_i	Energie des électrons ou des ions
f_{pi}	Fréquence plasma ionique ($= \omega_{pi}/2\pi$)
f_{pe}	Fréquence plasma électronique ($= \omega_{pe}/2\pi$)
$g_i(E)$	Fonction de distribution en énergie des ions arrivant sur l'électrode
kT_e	Température électronique
l_s	Épaisseur de la gaine RF cathodique à l'électrode RF
l_g	Épaisseur de la gaine RF anodique à l'électrode à la masse
n_i	Concentration ionique
n_e	Concentration électronique
m_e	Masse d'un électron
m_i	Masse d'un ion
p	Pression
q	Charge élémentaire
Rx^+	Densité des radicaux positifs
Rx^-	Densité des radicaux négatifs
R_0	Densité des radicaux neutres
T_i	Température ionique
T_e	Température électronique
T_0	Température des neutres
V_{dc}	Tension d'autopolarisation
V_p	Potentiel plasma
V_f	Potentiel flottant
V_{rf}	Tension crête RF appliquée
V_s	ddp aux bornes de la gaine
α	Coefficient d'ionisation des molécules par impact électronique (1 ^{er} coef. de Townsend)
γ	Coefficient d'émission d'électrons secondaires sous impact d'ions (2 ^e coef. de Townsend)
ϵ_0	Permittivité du vide
μ_i	Mobilité des ions
ϕ_i	Flux ionique
ϕ_0	Flux total

RESUME

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude de dépôt de couches minces de carbone amorphe hydrogéné a-C:H dans un réacteur triode synchronisé excité à 13.56 Mhz.

Afin de comprendre et contrôler les phénomènes qui se passent lors du dépôt, il est nécessaire d'aborder deux étapes. La première (chapitre I) consiste en l'étude de la décharge luminescente excitée à 13.56 Mhz et la seconde (chapitre II), en l'étude des mécanismes physico-chimiques ayant lieu lors de l'interaction plasma-surface ainsi que le rôle des espèces donnant naissance à un dépôt de couches minces allant d'un polymère à un dépôt de carbone amorphe hydrogéné dur.

Le chapitre III est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés lors de la caractérisation de la décharge et le dépôt.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation du réacteur en mode diode et triode et la présentation des résultats expérimentaux. En effet, ce type de réacteur triode, en plus de l'électrode multitube utilisée pour améliorer la densité du plasma, dispose certains avantages, on citera essentiellement l'indépendance entre la création du plasma et l'énergie des ions bombardant le substrat, ce qui nous permet de contrôler les caractéristiques du dépôt. Le dépôt sur deux types de substrats nous a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du substrat sur la nature du dépôt.

Mots clés :

Dépôt.

Carbone amorphe hydrogéné a-C:H.

Plasma de CH₄.

Décharge RF (13.56 Mhz).

Réacteur triode.

Réacteur diode.