



HAL
open science

Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O₂/HMDSO à basse pression

Marjorie Goujon

► **To cite this version:**

Marjorie Goujon. Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O₂/HMDSO à basse pression. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2004. Français. NNT: 2004INPL050N . tel-01749750

HAL Id: tel-01749750

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749750>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136 036 712 7

INSTITUT POLYTECHNIQUE DE LORRAINE



Ecole des Mines de Nancy
Laboratoire de Science et Génie des Surface
(Unité Mixte de Recherche 7570)

Année 2004

N° attribué par la bibliothèque
0411MPLP5191

Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O₂/HMDSO à basse pression

Thèse

présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour obtenir le titre de

Docteur de l'INPL

Ecole doctorale : Energie, Mécanique, MAériaux
Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux
Spécialité : Plasmas et couches minces

soutenue publiquement par

GOUJON MARJORIE

le 9 septembre 2004 devant la commission d'examen

Composition du jury

Rapporteurs	Mme. Agnès GRANIER	Directeur de recherche CNRS, IMN, université de Nantes
	M. Gérard GOUSSET	Directeur de recherche CNRS, université Paris Sud
Examineurs	M. Patrick CHOQUET	IRSID-ARCELOR
	M. Michel FABRY	Professeur, université H. Poincaré, Nancy I
	M. Henri MICHEL	Ingénieur de recherche INPL, ENSMN-INPL
Directeur de thèse	M. Thierry BELMONTE	Chargé de recherche CNRS, ENSMN-INPL



*"Un être humain est une partie du tout que nous appelons "Univers",
une partie limitée dans l'espace et le temps.
Il expérimente lui-même ses pensées et ses sentiments
comme quelque chose de séparé du reste-
une sorte d'illusion d'optique de la conscience.
Cette illusion est pour nous une forme de prison,
nous limitant à nos désirs personnels
et à l'affection pour les quelques personnes vraiment proches de nous.
Notre tâche doit être de nous libérer de cette prison
en élargissant notre cercle de compassion,
pour embrasser dans leur beauté toutes les créatures vivantes
et l'ensemble de la nature."*

Albert Einstein,

*A Chipie, Calcetin, Kiki, Caramel, Brume...
A tous nos frères à poils, plumes, écailles...*

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) situé à l'école des Mines de Nancy, ainsi qu'au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) de l'Université Henri Poincaré de Nancy, sur un sujet proposé par l'Institut de Recherche Sidérurgique (IRSID) du groupe ARCELOR. Cet organisme a contribué au financement de ma thèse et mérite, à ce titre, une mention particulière.

Je tiens ensuite à remercier vivement les directeurs et membres des différents laboratoires pour m'avoir accueillie au sein de leur unité de recherche.

Monsieur Henri MICHEL, outre ses fonctions de directeur du LSGS, m'a fait l'honneur de présider le jury ; qu'il en soit sincèrement remercié.

Madame Agnès GRANIER et Monsieur Gérard GOUSSET ont accepté de porter un regard expert sur mon travail ; qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Ma reconnaissance s'adresse également aux autres membres du jury, Messieurs Michel FABRY et Patrick CHOQUET.

Je souhaite exprimer ma gratitude sans faille à mon directeur de thèse, Thierry BELMONTE, pour son encadrement ; pour avoir su me guider, m'expliquer, m'intéresser et me donner goût à ce métier, pour ses qualités humaines et scientifiques, pour n'être jamais à cours d'idées ni d'humour. Parce que les quelques années qui s'achèvent, resteront parmi les moments les plus importants de ma construction, merci de m'avoir dirigée dans cette voie.

Pour le temps et la patience qu'il a consacrés à m'initier aux joies et aux déboires de l'expérience, à faire mon apprentissage dans le domaine des tournevis et autres clés de 13 et pour m'avoir encouragée à me salir les mains à force de montages et démontages, j'exprime ma reconnaissance à Gérard HENRION.

Je souhaite également remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé lors de mon monitorat qui m'a permis de "m'échapper" quelques moments de ma thèse et qui a été riche d'enseignements... Ugo Ancarani et Christophe Champion, pour les TD et TP partagés, parfois difficiles, mais tellement reposants et souvent amusants.

Un grand merci à tous les doctorants et stagiaires, en commençant par ceux que j'ai connus par le biais du CIES Lorraine : David, Christophe(s), Jérôme... avec lesquels j'ai partagé des moments surréalistes à user nos jeans, et en particulier Anne, qui s'est avérée être une amie fidèle depuis mon début sur les bancs de la Fac, pour nos moments de mutuel réconfort et surtout pour s'être comprises. Ceux du LPMIA : Fred, Michel, Tarek, David et Flore, aux côtés desquels j'ai débuté ce dur "labeur".

Enfin, à tous les doctorants et stagiaires du LSGS que j'ai été amenée à côtoyer tous les jours, particulièrement mes voisins de bureau : Sandrine, Virginie, Cédric, Rodrigo, Alain..., pour nos discussions parfois étonnantes, tous les bons moments de "franche rigolade" ainsi que pour les moments plus difficiles, où nous avons partagé nos angoisses de doctorant.

Parce que ma thèse n'est pas uniquement l'aboutissement de trois ans de travail, ni même l'aboutissement de huit ans d'études, je tiens à dire merci à tous les acteurs principaux de ma vie de petite fille et de femme, sans lesquels je ne serais pas là aujourd'hui.

A mes amis d'enfance : Géraldine et Julie, pour toutes ces années d'amitié fidèle, pour nos rêves et "chamailleries" de petites filles, d'adolescentes ; Julien, pour le courage dont il a fait preuve et qui me conforte dans l'idée de ne pas oublier mes passions et mes rêves.

A Gérard, qui a eu bien du courage à me supporter pendant ma rédaction, qui m'a soutenue dans les diverses épreuves de ces dernières années, et cela malgré ma mauvaise humeur, mon découragement parfois, ma fatigue...

A mon papi, toujours avec moi ; pour sa curiosité, sa gourmandise, ses divers apprentissages, pour son humour surtout, pour m'avoir emmenée "rôiller" dans toute la ville de Metz, pour m'avoir appris à voir le côté positif en chaque chose, aussi tragique soit-elle.

A ma mamie, pour sa douceur, ses gâteaux qui ont bercé mon enfance, pour être un modèle de féminité, d'indépendance...

A mon père, pour l'intérêt qu'il manifeste pour ce que je fais, pour ce que je suis, pour son soutien, pour notre entente actuelle, puisse t-elle ne jamais être remise en cause.

A ma grande sœur, pour m'avoir si bien protégée, pour s'être toujours occupé et préoccupé de moi, pour notre entente parfaite, pour son amour sans faille, pour ne jamais être seule...

A Elise, ce petit bout de femme, qui, à force de mimiques, me reconforte dans des moments parfois bien difficiles.

Pour finir, à la personne que je dois remercier pour tant de choses, qu'une thèse entière devrait y être consacrée... ma mère, pour tout son amour...

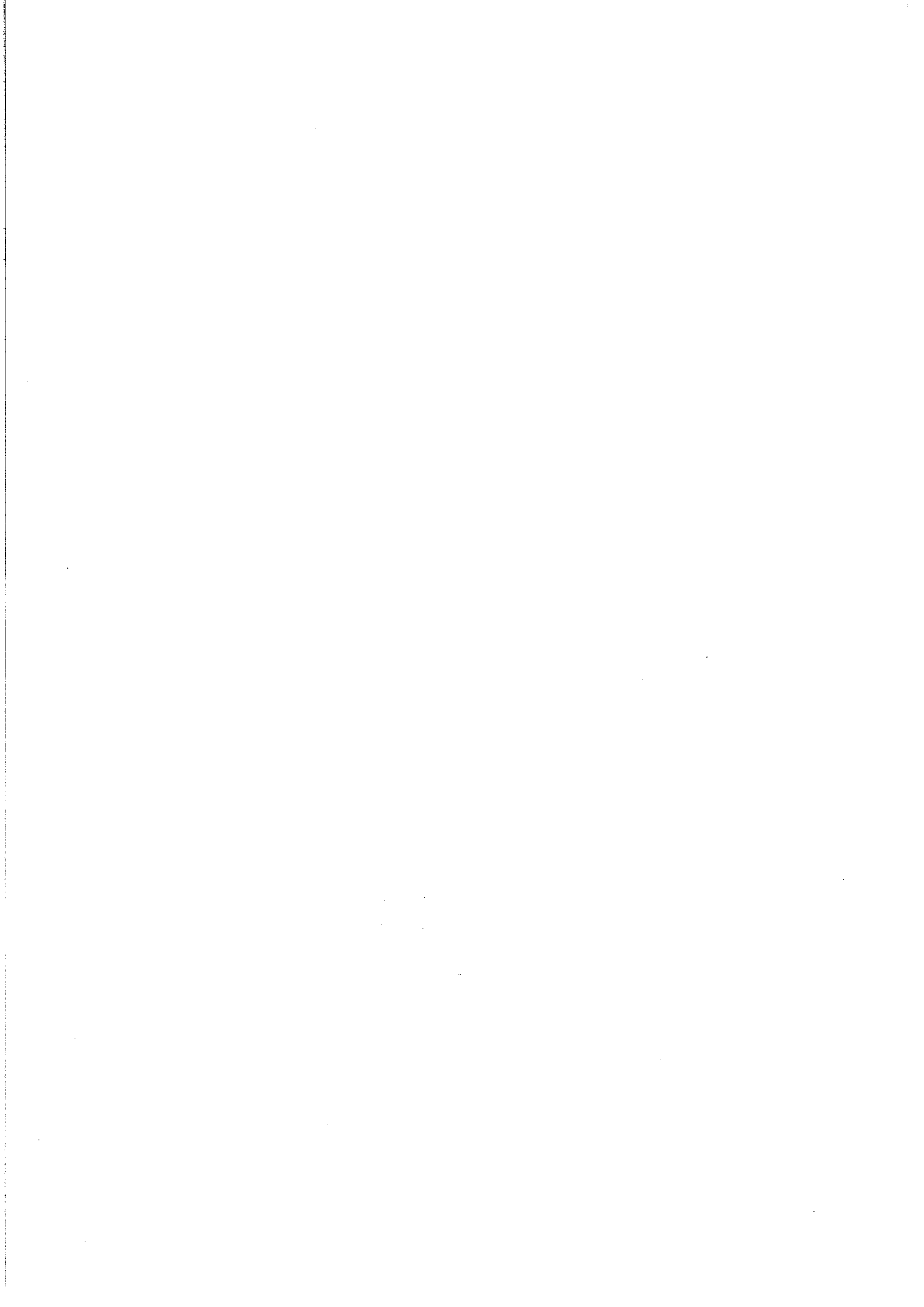
Merci maman de m'avoir laissée libre de mes choix, d'être là, même en silence, d'avoir fait de moi une femme forte, indépendante, libre...



SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	1
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	7
1. Procédés de dépôt	9
2. Cas des plasmas O₂/HMDSO	14
2.1 Caractéristiques de la molécule d'hexaméthylsiloxane	14
2.2 Etude expérimentale	16
2.3 Modélisation	35
<i>Chapitre II : Modélisation de la décharge</i>	43
1. Equations de transport et hypothèses	46
1.1 Moments de l'équation de Boltzmann	46
1.2 Equations de transport des électrons	48
1.3 Equations de transport des ions	50
1.4 Equation de Poisson	51
2. Conditions aux limites - Conditions initiales	51
3. Méthode numérique	52
4. Données pour l'oxygène	54
5. Résultats et première validation du modèle fluide en radio-fréquence	57
5.1 Résultats du modèle fluide en radio-fréquence	57
5.2 Première validation du modèle en radio-fréquence	66
5.3 Résultats du modèle en fonction de la fréquence	69
<i>Chapitre III : Etude expérimentale</i>	77
1. Dispositifs expérimentaux	79
1.1. Réacteur RF	79
1.2. Spectroscopie d'émission optique	80
1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	81
2. Etude du plasma	83
2.1. Etude par spectroscopie d'émission optique	84
2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	87
3. Etude de la phase solide	99
3.1. Etude des films déposés	99
3.2. Corrélations plasma/dépôt	110

<i>Chapitre IV : Modèle de cinétique chimique</i>	<i>115</i>
1. Hypothèses sur la fragmentation du monomère et les processus de recombinaisons	117
2. Bilan des équations de réaction prises en compte dans le modèle	119
3. Modèle cinétique	122
3.1. Conditions initiales	123
3.2. Le modèle	123
4. Résultats obtenus	124
<i>Conclusion</i>	<i>141</i>
<i>Annexes</i>	<i>147</i>
A. Méthodes numériques utilisées dans le modèle fluide	149
B. Méthodes d'exploitation des caractéristiques de sonde	151
<i>Références bibliographiques</i>	<i>155</i>



Introduction



Toute interaction avec un solide, quel que soit le phénomène physique mis en jeu, passe obligatoirement par la discontinuité que représente sa surface. Les propriétés de cette surface (mécaniques, thermiques, chimiques, électriques, optiques ...) vont donc déterminer en grande partie la réponse du matériau aux sollicitations extérieures. Ainsi, si l'on veut améliorer les propriétés d'un matériau ou lui conférer des caractéristiques particulières, il est souvent suffisant (et plus avantageux) de ne modifier qu'une faible épaisseur de sa surface.

D'une manière générale, cette modification de surface peut être réalisée sous deux formes distinctes.

L'une consiste à modifier les caractéristiques physico-chimiques du matériau sur une épaisseur sous-jacente à la surface, par un traitement thermo-chimique (cémentation, oxydation, nitruration, ...) dont l'intérêt en métallurgie réside dans l'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques (résistance à l'usure, à la corrosion, frottement ...) des pièces traitées. Le principe de ces traitements consiste à faire diffuser des atomes en surface du matériau jusqu'à obtenir une couche de composés métal-métalloïde de quelques micromètres d'épaisseur.

La seconde forme de modification des propriétés de surface consiste à recouvrir la surface de l'objet par une couche d'un matériau possédant les propriétés requises. Il s'agit alors de dépôts de couches minces qui peuvent être élaborés par voie électrolytique, chimique ou physique, certains de ces procédés pouvant être réalisés ou assistés par plasmas. On parle alors de dépôt physique en phase vapeur (PVD = Physical Vapour Deposition) ou de dépôt chimique en phase vapeur assisté (ou amélioré) par plasma (PA(E)CVD = Plasma Assisted (Enhanced) Chemical Vapour Deposition).

Dans cette dernière catégorie de procédés, le plasma sert à apporter l'énergie nécessaire à la création d'espèces réactives par dissociation des constituants initiaux du mélange gazeux et les précurseurs du dépôt sont issus des interactions chimiques entre les différents radicaux, atomes et molécules alors présents dans la décharge. Par comparaison aux procédés CVD dans lesquels l'énergie "d'activation" est thermique, les techniques assistées par plasma permettent de travailler à plus basse température, la dissociation des molécules étant réalisée essentiellement par collisions avec les électrons du plasma. De plus, ces interactions électroniques conduisent à un degré d'excitation et d'ionisation du gaz plus important qu'en CVD classique, rendant ainsi l'atmosphère de traitement potentiellement plus réactive.

Ces procédés PACVD offrent ainsi des potentialités d'application dans de nombreux domaines tels que la microélectronique, l'industrie automobile ou encore l'agroalimentaire. En métallurgie, ils peuvent trouver des applications dans le traitement de tôle au défilé. Dans ce cadre, ils offrent en effet de nouvelles possibilités pour déposer de nouveaux films barrières anticorrosion ou de nouveaux films primaires d'adhérence se substituant aux traitements de conversion de type chromatisation ou phosphatation réalisés dans des bains liquides dont l'utilisation est de plus en plus incompatible avec l'évolution des normes internationales en matière d'environnement (en particulier pour ce qui concerne la présence de Cr VI). Les films à base d'oxydes de silicium possèdent un fort potentiel pour ce type d'application. En effet, ces couches minces sont déjà largement utilisées comme barrières de diffusion à l'oxygène et à l'eau (films plastiques pour l'emballage alimentaire, membranes de séparation gazeuse, ...) et l'intérêt de ces produits comme primaires d'adhérence et également important pour l'accrochage de vernis, de peintures ou d'adhésifs sur des surfaces métalliques.

Cependant, les propriétés d'emploi de ces films dépendent de leurs propriétés chimiques qui sont elles-mêmes fonction des conditions d'élaboration.

Que les films soient de nature plutôt minérale, proche de la silice (SiO_2), ou parfaitement organique de type polysiloxane ($\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) leur caractère isolant électrique, interdit l'utilisation de sources plasma à courant continu. Aussi, les premières études de ce procédé de dépôt de films d'oxyde de silicium sur acier ont été réalisées par ARCELOR à l'aide d'un réacteur PACVD de type diode fonctionnant avec un générateur moyenne fréquence pouvant revêtir au défilé des tôles d'acier de petites dimensions (format A4) à la vitesse maximale de 1 cm/s. Des films minces (épaisseur < 50 nm) d'oxyde de silicium ont été réalisés avec cette installation à partir de mélange gazeux constitués d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), et d'oxygène.

Parmi les nombreux composés organosiliciés, l'HMDSO, de formule développée $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, a été choisi comme source de silicium car les films élaborés à partir de ce précurseur possèdent des propriétés conformes à celles recherchées. De plus, ce composé organique possède une tension de vapeur élevée (45 Torr soit 600 Pa à dans les conditions normales de température et de pression) ce qui facilite son introduction dans le réacteur sous forme gazeuse.

Sur le plan des produits élaborés, les premiers résultats de tests de corrosion et d'adhérence de peinture réalisés sur ces films ont confirmé que ceux-ci sont de très bons candidats pour se substituer aux traitements de phosphatation et de chromatisation. Sur le plan procédé, les travaux réalisés sur cette installation ont permis de mettre en évidence le rôle des principaux paramètres macroscopiques gérant le procédé (pression, puissance, débit, distance interélectrodes) sur l'évolution des vitesses de dépôt. Ils ont également montré l'influence importante de la géométrie du réacteur, en particulier pour ce qui concerne les rampes d'introduction des gaz et le pompage, sur l'homogénéité du flux gazeux par rapport à la tôle traitée, et donc sur l'homogénéité en épaisseur et en composition des dépôts.

L'extrapolation de l'installation prototype à l'échelle pilote mise en oeuvre par ARCELOR, et la définition d'un cahier des charges d'un réacteur PACVD industriel et de ses conditions de fonctionnement, n'est pas accessible simplement par l'expérimentation. En effet, compte tenu de l'inter-dépendance des nombreux paramètres à prendre en considération pour obtenir à la fois des films possédant les propriétés requises, homogènes sur toute la surface des substrats et les vitesses de dépôt souhaitées (correspondant au dépôt d'un film mince sur une bande défilant à la vitesse de 100 m/mn), une approche purement expérimentale est longue et coûteuse. En revanche, la modélisation de tout ou partie du procédé, associée à une approche expérimentale, doit permettre de mieux cibler et prévoir les éléments indispensables à l'extrapolation vers une échelle industrielle grâce au caractère prédictif que l'on peut attendre de la simulation numérique.

Ce travail est consacré à l'étude, numérique et expérimentale, d'un procédé PACVD de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium, réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, le Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 et l'IRSID du groupe ARCELOR.

La modélisation complète du procédé doit prendre en considération les aspects inhérents à la décharge et qui sont à la base du transfert d'énergie entre le champ électrique et le gaz (comportement des particules chargées, évolution du champ électrique, phénomènes d'ionisation, ...). Ces aspects incluent notamment la chimie de la phase gazeuse qui conduit à la formation de nombreuses espèces, certaines d'entre elles ayant un rôle de précurseur du dépôt.

Une description complète du procédé de dépôt à partir de plasmas d'organosiliciés est aujourd'hui impossible et ce, pour plusieurs raisons :

- tout d'abord, la chimie de ces plasmas est extrêmement complexe et encore à l'étude. Les données disponibles sont rares.
- ensuite, certains résultats expérimentaux apparaissent encore comme contradictoires.
- enfin, les échelles de temps mises en oeuvre dans les différents phénomènes de base mis en jeu dans ce milieu varient sur plus de dix ordres de grandeur, ce qui dépasse la capacité de calcul dont nous disposons actuellement.

Aussi, nous avons choisi de concentrer notre travail de simulation numérique sur les transferts d'énergie dans les plasmas RF d'oxygène et sur la cinétique des neutres issus de l'HMDSO en condition de forte fragmentation, préférant limiter l'étude numérique pour compléter les résultats des simulations par des caractérisations expérimentales.

L'ensemble de nos travaux et résultats est rapporté dans ce mémoire structuré comme suit.

Dans un premier chapitre, nous passons tout d'abord en revue les différents procédés utilisés pour déposer des couches minces de silice. Nous présentons ensuite une synthèse bibliographique sur les différents résultats de la littérature d'un point de vue expérimentale, pour conclure sur une présentation des différents modèles existants permettant la description de la décharge et permettant de justifier notre choix en terme de modélisation.

Un modèle de décharge fluide monodimensionnel et transitoire est présenté au second chapitre. Nous avons limité cette étude au cas des décharges d'oxygène pur, n'étant pas en mesure, en l'état des connaissances actuelles, de décrire l'influence même d'une faible quantité d'HMDSO sur le comportement de la décharge.

Ce modèle a été développé de manière à pouvoir rendre compte du comportement du plasma de quelques centaines de kHz jusqu'aux radio-fréquences. En effet, si les procédés RF sont très étudiés, leur développement industriel passe par l'utilisation de générateurs moins coûteux fonctionnant classiquement entre 250 et 400 kHz. Dufait de la modification des mécanismes d'entretien de la décharge entre moyenne (0,3 à 3 MHz) et haute (3 à 30 MHz) fréquence, il était nécessaire de procéder à une description de la décharge capable de rendre compte de ce changement de mécanismes.

Une première étape dans la validation de ce modèle a été conduite à 13,56 MHz, fréquence à laquelle l'essentiel des résultats sur les croissances de films minces obtenus à partir de plasmas O₂/HMDSO sont disponibles. N'ayant pas pu disposer d'un générateur moyenne fréquence ajustable, aucune validation expérimentale de ce modèle n'a pu être effectuée en fonction de la fréquence. Toutefois, nous avons choisi de présenter les résultats issus des calculs dans la perspective d'une validation à venir.

La modélisation de la chimie du plasma O₂/HMDSO nécessite de faire un certain nombre d'hypothèses, en particulier concernant la dissociation du précurseur organique par impact électronique. En effet, aucune donnée n'est disponible à ce sujet dans la littérature scientifique. Aussi, nous avons entrepris une étude expérimentale visant à déterminer, selon les conditions de puissance et de dilution de l'HMDSO dans l'oxygène, les principales espèces issues de la dissociation du monomère et de l'interaction entre les différents radicaux formés.

Ces résultats expérimentaux présentés dans la troisième partie de ce document, sont

complétés par des analyses infrarouges des films élaborés. Des corrélations entre la composition du plasma et des films sont alors déduites.

A partir des résultats expérimentaux, des informations sont obtenues qui permettent de proposer des schémas de dissociation de la molécule d'HMDSO dans le plasma. Ces hypothèses sont à la base du modèle de cinétique chimique présenté dans le quatrième chapitre et dont les résultats sont discutés en liaison avec les mesures expérimentales.

La synthèse de ce travail ainsi que les perspectives ouvertes par nos études font office de conclusion à ce mémoire.

Chapitre I

Etude bibliographique

Les dépôts de silice sont mis en oeuvre dans de nombreux domaines. En microélectronique [Reg96, Tem94, Fal91, Bor02], ils sont utilisés pour leurs propriétés d'isolant électrique (oxyde de grille de transistor, couches diélectriques). Dans l'agroalimentaire, ils servent à la réalisation de films barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'eau sur les films d'emballage [Ina83, Agr96]. En métallurgie, ils constituent d'excellents revêtements anticorrosion et des primaires d'adhérence permettant l'accrochage de vernis ou de peintures [Sch98, Vau00]. En optique, ils apparaissent dans la fabrication de miroirs de Bragg ou de couches anti-réflexion pour la lithographie [Wan99, Wan00]. Enfin, on les retrouve dans la réalisation de membranes séparatrices de gaz [Li99].

Bien que les premiers procédés de dépôt de silice à la pression atmosphérique soient apparus récemment [Saw95, Bab98, Foe03, Pfu04, Mar04], nous ne nous intéresserons dans ce travail qu'aux technologies de dépôt sous vide.

Nous allons dans cette partie bibliographique présenter les procédés utilisés pour déposer de la silice et les différents précurseurs du silicium utilisés. Puis nous nous intéresserons plus spécifiquement aux plasmas O₂/hexaméthylsiloxane. Nous établirons une revue des principaux résultats de caractérisation conduits sur ces milieux complexes et sur les revêtements qu'ils produisent. Cette seconde partie s'achèvera par une présentation des différentes approches de modélisation illustrant les démarches retenues dans le traitement de problèmes physiques comparables à celui abordé dans ce travail.

1. Procédés de dépôt

Bien que les dépôts de silice puissent être réalisés par des procédés de dépôt physique en plasma magnétron [Kis95, How97, Gup03], la plupart des films de SiO₂ sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD¹) éventuellement assisté par plasma (PECVD²). Dans le premier cas, la fragmentation du précurseur du silicium est réalisée par décomposition thermique dans une enceinte chauffée alors qu'en PECVD, ce sont les électrons et les espèces actives du plasma qu'ils produisent, qui conduisent aux espèces à l'origine de la croissance des films déposés.

Le schéma de principe d'un réacteur PECVD est représenté sur la figure 1. Le mélange gazeux est introduit dans l'enceinte sous vide. Les différentes espèces actives (atomes, monomères et radicaux) viennent réagir à la surface du substrat dont la température est généralement contrôlée.

Ce qui différencie entre eux les réacteurs PECVD tient essentiellement à la manière de générer le plasma. Le caractère isolant de SiO₂ impose de travailler avec des sources moyenne ou haute fréquence.

Nous allons brièvement présenter les différents réacteurs micro-ondes et RF, utilisés pour le dépôt de silice.

La plupart des réacteurs micro-ondes sont alimentés par un guide d'ondes dans lequel se propage une onde à 2,45 GHz. Selon la géométrie et les dimensions du réacteur, le transfert d'énergie des micro-ondes vers le mélange gazeux se fait soit par une onde de surface qui se développe le long du tube diélectrique dans le cas d'un simple cylindre de quartz [Vau00,

¹ Chemical Vapor Deposition

² Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Ben99], soit par une cavité résonante [Dep01, Lam03] dont la géométrie peut permettre l'établissement de différents modes.

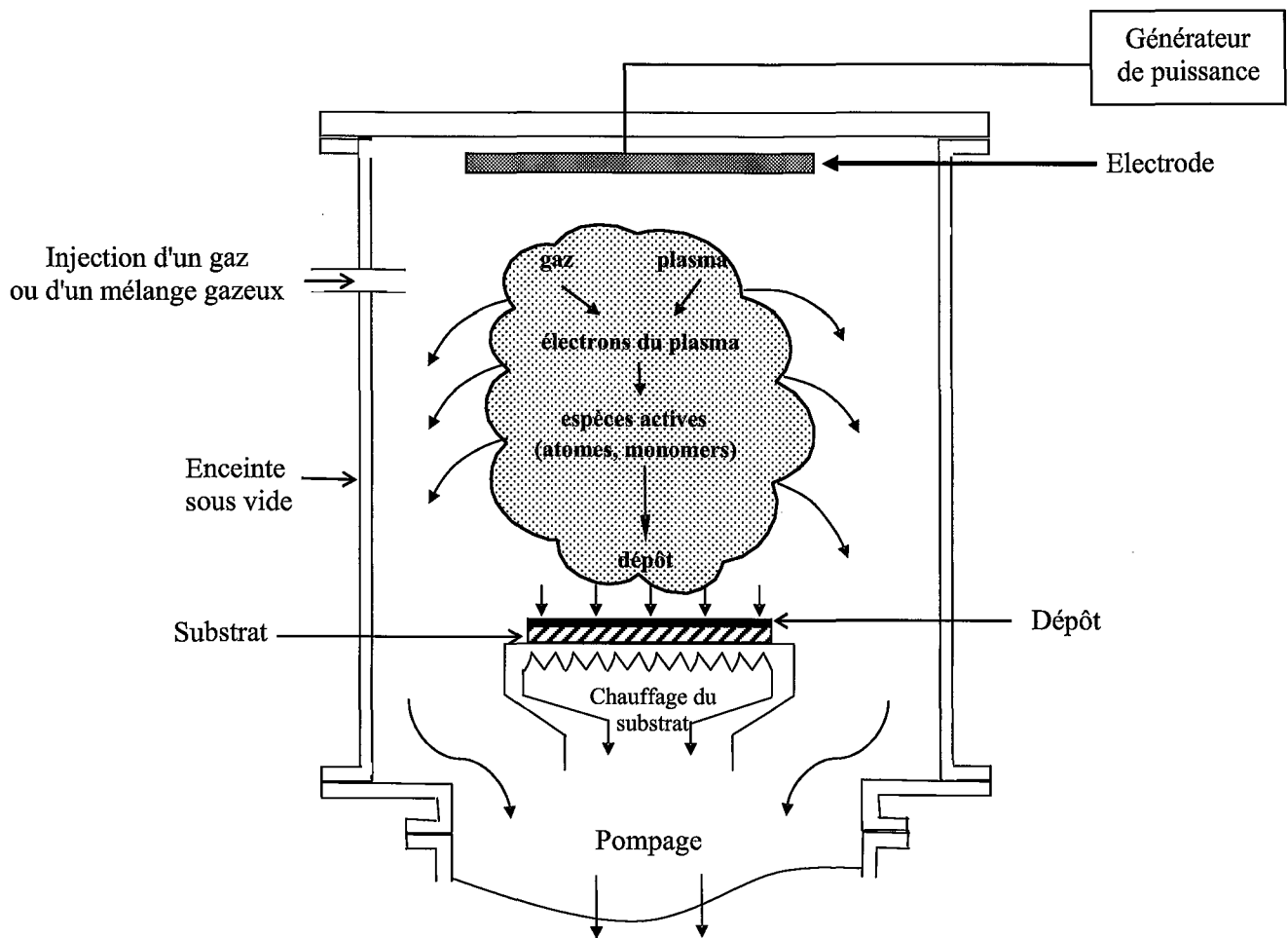


Figure 1 : Représentation schématique d'un procédé PECVD d'après [Rot01b]

Dans un réacteur à résonance cyclotron électronique (ECR), le plasma est généré dans une région où règne un gradient de champ magnétique présentant une zone où l'intensité du champ prend une valeur telle que la fréquence de giration des électrons est en résonance avec la fréquence de l'onde injectée (figure 2). Ainsi, pour des micro-ondes à 2,45 GHz, l'intensité du champ magnétique permettant la résonance est de 875 G. Ce qui nécessite de basses pressions (< mTorr).

Les plasmas utilisant un champ magnétique sont caractérisés par une densité électronique importante ; le plasma de diffusion possède alors une densité d'espèces actives et un taux d'ionisation élevés, en raison de la réduction des pertes aux parois obtenue grâce au confinement magnétique.

Dans le cas du système ECR, les ions et les électrons suivent les lignes de champ, et le substrat est soumis à un bombardement énergétique non uniforme, dû au gradient de champ magnétique. Afin d'obtenir une bonne homogénéité du plasma, on associe au système ECR, une répartition multidipolaire du champ magnétique (procédé DECR (figure 3)) [Ray97a, Ray97b, Ray99, Tem94].

Des antennes, situées en face de chaque aimant de confinement, transmettent l'énergie micro-ondes, et de ce fait, créent autant de zones ECR qu'il y a d'aimants de confinement. Les électrons sont ainsi piégés par les lignes de champ et le plasma qui diffuse vers le centre est alors homogène.

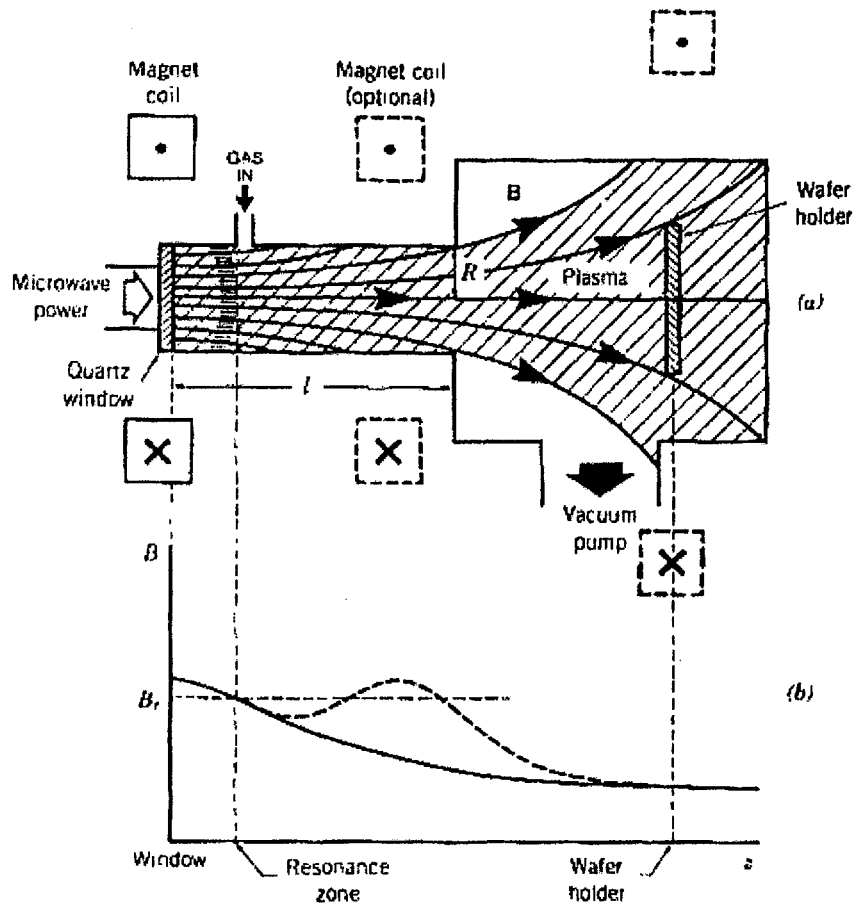


Figure 2: Représentation schématique d'un plasma ECR [Lie94]

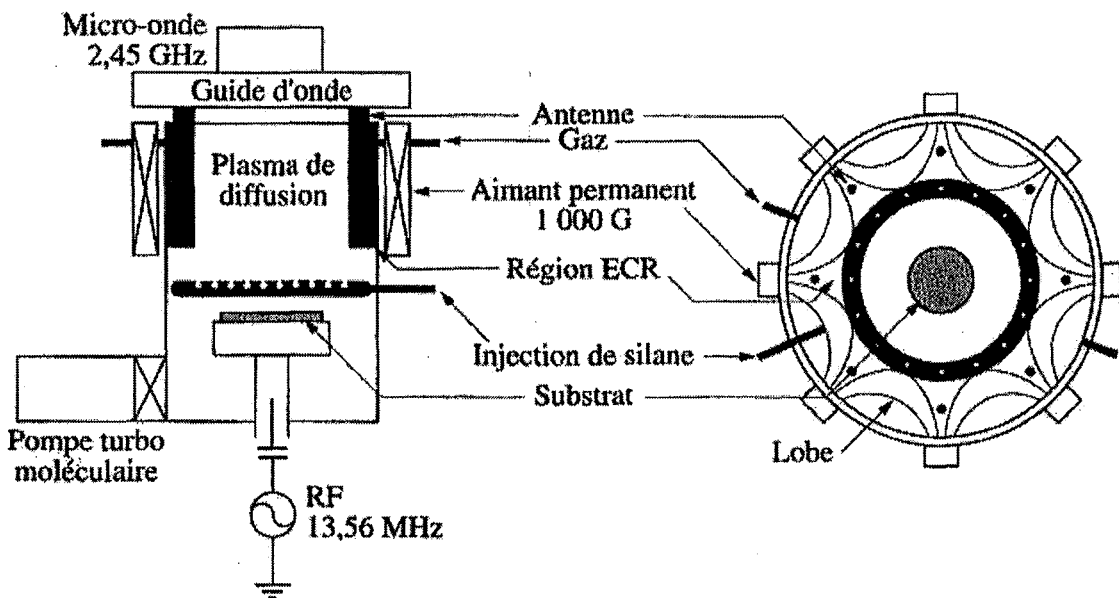


Figure 3: Représentation schématique d'un dispositif de dépôt DECR [Des02]

En ce qui concerne les réacteurs RF, il existe deux modes de couplage du signal RF avec le plasma. Tout d'abord le couplage inductif (figure 4) [Ban03, Muk72] permet un transfert de l'énergie transmise aux électrons par le champ électrique axial créé grâce à un courant circulant dans une bobine disposée à l'extérieur de l'enceinte de confinement du mélange gazeux. Ensuite, le couplage capacitif permet un transfert de l'énergie RF au plasma par le champ électrique créé entre deux électrodes.

Sur la partie supérieure du réacteur RF à couplage inductif (figure 4), se trouve un enroulement de spirales inductives, séparé du plasma par une plaque isolante, le plus souvent une plaque de quartz. Dans certains cas, pour augmenter la densité du plasma et assurer une meilleure uniformité de celui-ci, des structures multipolaires peuvent être ajoutées de chaque côté du réacteur. La polarisation éventuelle du substrat permet de contrôler l'énergie des ions qui affectent la surface.

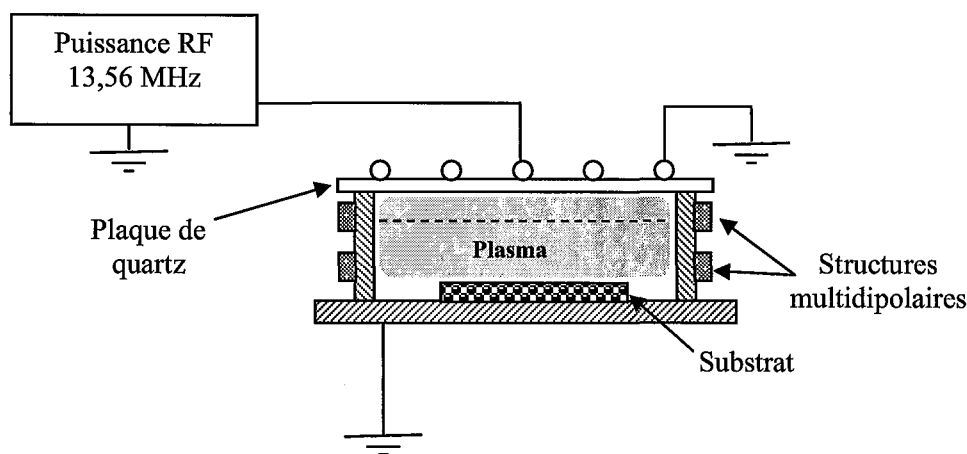


Figure 4 : Représentation schématique d'un réacteur RF à couplage inductif

Une variante des réacteurs RF à couplage inductif consiste à superposer au champ électrique RF un champ magnétique axial pour créer une structure appelée hélicon dans laquelle le traitement se fait, comme dans un plasma ECR, à partir du plasma de diffusion [Gra97, Nic98, Val99a, Val99b, Aum00a, Aum00b, Bor02, Gra03, Ban03, Gir94].

Cependant, le réacteur le plus utilisé pour le dépôt de silice reste le réacteur RF à couplage capacitif [Bou90, Sah93, Ebi93, Kim97, Lam97, Hol98a, Hyo00, Mag01, Zaj01, Cre01, Cre02, Röp02, Rou02, Fra03] dans lequel le plasma est généré entre deux électrodes planes et parallèles (qui peuvent être extérieures au réacteur) et dont l'une au moins est reliée au générateur RF, via un système d'adaptation d'impédance qui est constitué d'un circuit LC, introduisant une capacité de blocage sur l'électrode active. Ce type de réacteur faisant l'objet de notre étude, nous le décrirons plus en détails par la suite.

Les gaz qui ont été les plus utilisés pour les dépôts de silice par PECVD sont le silane en mélange avec N_2O [Ran79] ou O_2 [Hol98a, Ros93, Cha02, Gir94, Reg96], et les précurseurs organosiliciés (présentés dans le tableau 1) dilués dans de l'oxygène. Ces derniers, utilisés pour leur simplicité d'emploi et de stockage, font l'objet de nombreuses études actuelles. Contrairement aux cas des plasmas à base de silane, les processus de dissociation et de recombinaison des plasmas d'organosiliciés, complexes par leur structure et leur nombre d'atomes, sont encore mal connus.

<i>Précurseur</i>	<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse (g.mol⁻¹)</i>
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane	O(Si(CH ₃) ₃) ₂	162
TMS	Tétraméthylsilane	Si(CH ₃) ₄	88
TMEOS	Triméthyléthoxysilane	Si(OC ₂ H ₅)(CH ₃) ₃	118
DMDEOS	Diméthyl-diéthoxysilane	Si(OC ₂ H ₅) ₂ (CH ₃) ₂	163
TOMS	Triéthoxyméthylsilane	Si(OC ₂ H ₅) ₃ (CH ₃)	208
TEOS	Tétraéthoxysilane	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208
TMOS	Tétraméthoxysilane	Si(OCH ₃) ₄	152
OMCTSO	Octaméthylcyclotétrasiloxane	((CH ₃) ₂ SiO) ₄	296
HMCTSO	Hexaméthylcyclotrisiloxane	((CH ₃) ₂ SiO) ₃	222

Tableau 1 : Précurseurs organosiliciés les plus couramment utilisés pour le dépôt de silice.

On peut classer les précurseurs listés dans le tableau 1 en plusieurs groupes. Le premier ne contient que l'HMDSO qui est le seul à posséder la liaison Si-O-Si. Le second est l'ensemble des précurseurs obtenus à partir du TMS, en remplaçant un ou plusieurs groupements méthyle par autant de groupement (OCH₃) ou (OC₂H₅). Le troisième et dernier groupe rassemble les précurseurs cycliques comme l'OMCTSO [Rou02, Che04] et l'hexaméthylcyclotrisiloxane (HMCTSO).

On trouve dans la littérature de nombreuses études concernant les décharges de mélange O₂/TMOS [Ban03, Tes02] et O₂/TMS [Tes02], mais les deux principaux précurseurs utilisés et étudiés actuellement sont le TEOS [Ray90, Gan97, Bab98, Nic98, Val99a, Val99b, Kim00a, Low02, Bou03] et l'HMDSO [Bou90, Sah93, Ebi93, Kim97, Sho98, Ray97a, Ray97b, Lam97, Ben99, Vau00, Wal00, Mag01, Zaj01, Cre01, Bor02, Röp02, Gra03, Ale97, Ray99, Rou02, Fra03, Scw98, Li99].

Ces molécules organiques se différencient, au regard du procédé PECVD, par les différentes liaisons chimiques dont elles sont constituées et par les énergies de liaison correspondantes. En particulier, le TMS est la seule molécule à ne pas contenir d'oxygène (donc pas de liaison Si-O), alors que l'HMDSO, est le seul précurseur à contenir un groupement Si-O-Si.

Cette caractéristique de la molécule HMDSO entraîne une décomposition moins importante dans les mêmes conditions de puissance et de pression, que les autres monomères [Ray99] et conduit probablement à la présence, dans la phase gazeuse, non seulement d'atomes de Si mais également de groupements SiO, ces deux espèces jouant un rôle important dans la cinétique de dépôt.

2. Cas des plasmas O₂/HMDSO

2.1 Caractéristiques de la molécule d'hexaméthylidisiloxane

Comme nous l'avons précédemment évoqué, la principale caractéristique de la molécule d'hexaméthylidisiloxane (figure 5) est la liaison Si-O-Si.

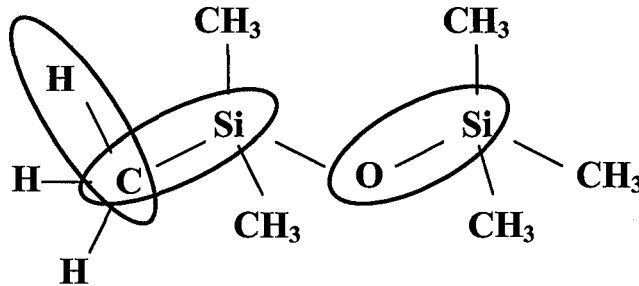


Figure 5 : Représentation schématique de la molécule d'hexaméthylidisiloxane

Les énergies des différentes liaisons de cette molécule sont les suivantes [Hes65]:

Si-O : 8,3 eV (800 kJ/mole) Si-C : 4,7 eV (453 kJ/mole) C-H : 3,5 eV (337 kJ/mole)

Les principaux avantages de l'utilisation de l'HMDSO sont, son faible coût, sa stabilité chimique, ainsi que sa pression de vapeur élevée à température ambiante. La pression de vapeur peut être déterminée par la loi d'Antoine [Sco61] :

$$\log_{10}(P(\text{bar})) = A - (B / (T + C))$$

qui, dans le cas de l'HMDSO s'écrit en unités SI : $\log_{10}(P) = 3,90199 - (1203,916 / (T - 64,673))$ [Sco61] (figure 6).

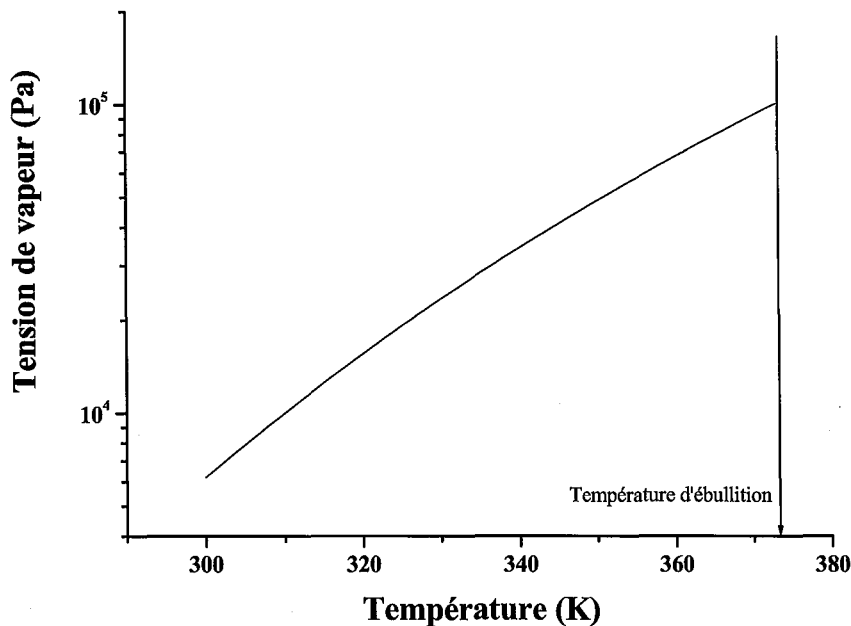


Figure 6 : Evolution de la tension de vapeur de l'HMDSO en fonction de la température

A la température ambiante la pression de vapeur de l'HMDSO est de 45 Torr (600 Pa) (figure 6) alors que celle de TEOS, d'avantage utilisé en microélectronique, est de 4 Torr [Au00].

Une autre particularité de l'HMDSO est le fait que les films déposés à partir de ce précurseur ont de meilleures propriétés de barrière à la diffusion d'eau que ceux élaborés à partir de TEOS, en raison de la présence de liaisons Si-H dans les films, liaisons présentes en plasma d'HMDSO [Val99b].

Malgré de nombreuses études réalisées sur ce précurseur, les sections efficaces et les constantes de réaction sont encore mal connues. On dispose néanmoins des sections efficaces totale (figure 7) et différentielle d'ionisation par impact électronique, déterminées à l'aide de mesures par spectrométrie de masse [Bas98].

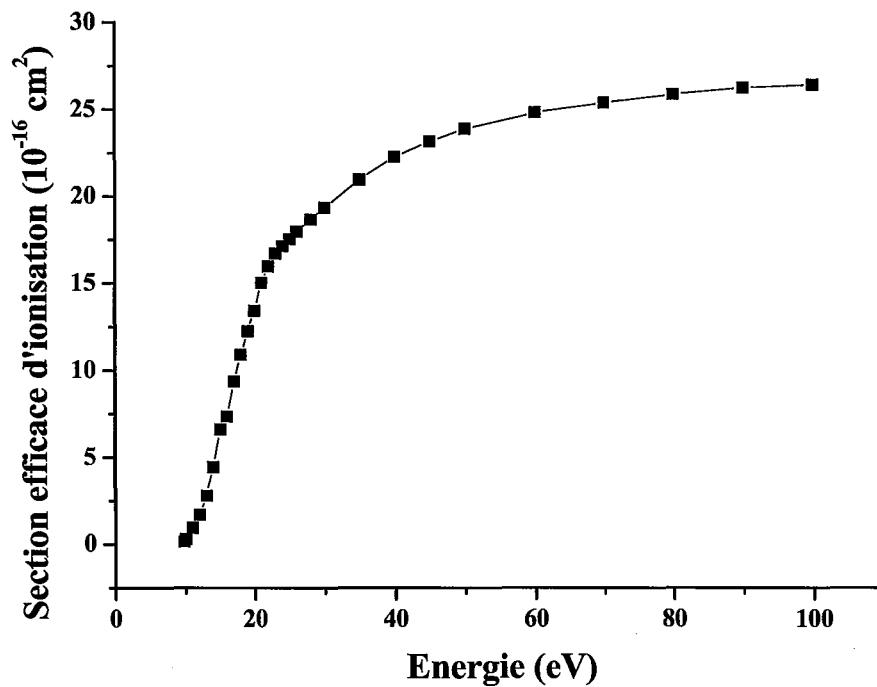
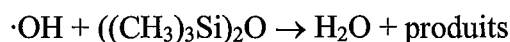


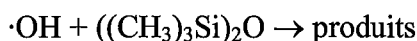
Figure 7 : Section efficace totale d'ionisation de l'HMDSO en fonction de l'énergie des électrons, d'après [Bas98]

Kudrle et al. [Kud03] ont déterminé la constante de réaction entre HMDSO et O en travaillant en post-décharge. La constante $k = (2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a été obtenue, pour une température de 300 K, en étudiant la perte d'atome d'oxygène par spectroscopie de résonance électronique paramagnétique.

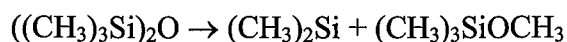
On trouve également les constantes cinétiques des réactions suivantes :



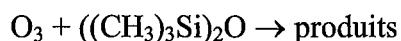
qui est de $(1,38 \pm 0,365) 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ à 297 K [Atk91],



qui est de $(1,32 \pm 0,0531) 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ à 297 K [Mar97],



qui est de $3,98 \times 10^{12} e^{-186244 (\pm 3733 \text{ J/mole})/RT} \text{ s}^{-1}$ pour T comprise entre 664 et 724 K [Dav87], et enfin



qui est de $7,01 \times 10^{-21} (\text{cm}^3/\text{s})$ à 297 K [Atk91].

2.2 Etude expérimentale

Le contrôle de la composition du film déposé et de la vitesse de croissance ne peut s'envisager qu'à partir d'une connaissance aboutie des différentes espèces présentes dans la phase gazeuse et de leur cinétique chimique, celles-ci étant à la base de la formation des précurseurs du dépôt. L'accès à cette connaissance de la phase gazeuse est rendu possible grâce à l'expérimentation d'une part et à la modélisation d'autre part. Dans cet objectif, de nombreux travaux ont été réalisés au cours des dernières décennies visant à déterminer les précurseurs de dépôts en fonction des paramètres macroscopiques du procédé tels que la pression, la puissance injectée ou encore la composition du mélange plasmagène.

D'un point de vue expérimental, les auteurs combinent diverses méthodes de diagnostics (absorption infrarouge, fluorescence induite par laser (LIF), spectroscopie d'émission optique (SEO), sondes de Langmuir, spectrométrie de masse...), ces techniques d'investigation permettant d'obtenir des renseignements sur la composition de tels plasmas. On peut ainsi avoir accès à des paramètres comme la température et la densité électronique, les concentrations des espèces présentes dans la décharge, et à leurs évolutions selon les conditions de dépôt. L'ensemble de ces données apporte alors des informations sur les processus de dissociation et de recombinaison se produisant au sein de la phase gazeuse et conduisant à la production des espèces à l'origine du dépôt.

Cependant, les conclusions de ces travaux présentent un certain nombre de désaccords entre eux. Aussi, nous allons résumer ces travaux afin de mettre en évidence les points de divergence qu'ils soulèvent et situer le cadre de notre étude.

Nous commencerons cette synthèse par les résultats obtenus à partir de spectroscopie d'émission optique. Cette méthode non intrusive est parmi les plus utilisées et permet d'obtenir dans certaines conditions, les évolutions des concentrations (relatives) des différentes espèces radiatives en fonction des paramètres plasma. Dans le cadre de cette synthèse, nous porterons une attention particulière à l'influence de la puissance injectée et de la dilution de l'organométallique dans l'oxygène sur les résultats spectroscopiques. Nous évoquerons ensuite des résultats obtenus par spectrométrie d'absorption infrarouge et par spectrométrie de masse.

2.2.1. Spectroscopie d'émission optique

Les principales espèces détectées en plasma de mélange oxygène/HMDSO sont listées dans le tableau 2 [Gou04, Lam97, Cre02].

A partir de mesures spectroscopiques, le groupe de R. d'Agostino [Lam97] a pu établir :

- un modèle semi-quantitatif de dépôt, qui prend en compte la cinétique du dépôt et celle de la composition du film.

- un paramètre de contrôle du procédé (le rapport des intensités de raies de CH et Ar) qui peut être utilisé pour contrôler la teneur en carbone dans le film et optimiser le procédé de dépôt.

Pour leurs études, Lamendola et al. [Lam97] ont utilisé une décharge RF capacitive asymétrique fonctionnant avec une densité de puissance injectée de 2 W/cm² sous une pression comprise entre 50 et 100mTorr. Le rapport O₂/HMDSO varie de 0 à 20 avec un débit total de 18 sccm³.

<i>Espèce</i>	<i>Transition</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>	
CO	(0,0)	451,1	
	(0,1)	483,5	
	B ¹ Σ-A ¹ Π (v,v')	(0,2)	519,8
	(0,3)	561,0	
	(0,4)	608,0	
	(0,5)	662,0	
OH	A ² Σ ⁺ (v=0)-X ² Π(v'=0)	306,4	
O	³ P - ⁵ S ₀	777	
	³ P - ³ S ₀	844	
H	H _β : H(n=4)→H(n=2)	486	
	H _α : H(n=3)→H(n=2)	656,3	
SiO	A ¹ Π-X ¹ Σ ⁺	241,3	
Si	³ P- ³ P ₀	251,6	
CH	A ² Δ-X ² Π	431,4	
C	¹ S- ¹ P ₀	247,8	

Tableau 2 : Principales transitions optiques observées dans les plasmas O₂/HMDSO [Gou04, Lam97, Cre02]

Une première conclusion énoncée par ces auteurs établit que la quantité d'HMDSO n'a pas d'influence sur la distribution en énergie des électrons et que seule la densité électronique est affectée par la teneur en organométallique. Cela a pour conséquence que l'évolution de l'intensité des raies d'émission (intensité normalisée à une raie d'argon ou d'hélium introduit en faible quantité) en fonction du rapport O₂/HMDSO (figures 8 et 9) est bien représentative de l'évolution de la concentration des espèces considérées.

³ sccm = standard cubic centimeter per minute = cm³/mn conditions normales de température et de pression.

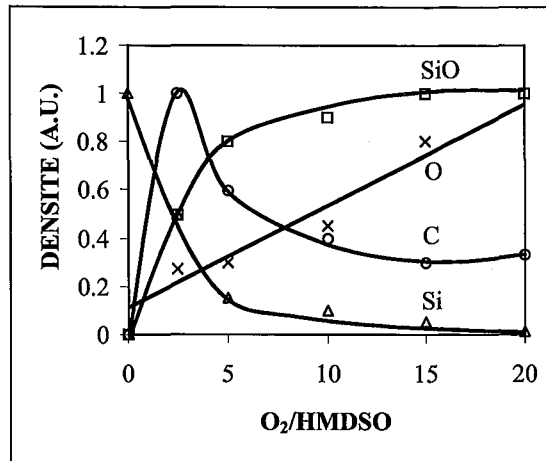


Figure 8 : Evolution de la densité des espèces émissives SiO, Si, C et O du plasma RF en fonction du rapport des débits O₂/HMDSO à 100 mTorr [Lam97].

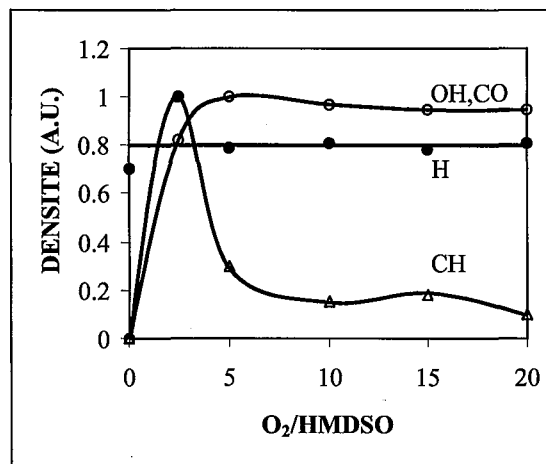


Figure 9 : Evolution de la densité des espèces émissives OH, CO, H et CH du plasma RF en fonction du rapport des débits O₂/HMDSO à 100 mTorr [Lam97].

Les informations les plus importantes obtenues grâce à l'analyse par SEO sont résumées ci-dessous :

- Si et H sont les seules espèces détectées dans un plasma d'HMDSO pur
- O augmente linéairement avec le rapport O₂/HMDSO (figure 8)
- La concentration relative de H est peu affectée par le taux de dilution (figure 9)
- Les concentrations relatives de OH, CO et SiO ont le même comportement ; elles augmentent rapidement pour atteindre un plateau au-delà d'un rapport O₂/HMDSO de 5.
- Le comportement des espèces qui contiennent du carbone, (C, CH) est caractérisé par un maximum à O₂/HMDSO=2, suivi d'une décroissance rapide
- La densité de Si décroît en fonction du rapport des débits (figure 8)
- Si et SiO ont un comportement opposé (figure 8)

La croissance rapide de CO et la décroissance de C et CH peuvent s'expliquer par le fait que les molécules CO et CO₂ sont formées par des réactions d'oxydation, soit directement avec de l'HMDSO, soit avec une autre espèce carbonée issue de la dissociation de l'HMDSO, et non par une réaction avec des surfaces, comme cela peut être le cas dans d'autres conditions.

La présence des seules espèces Si et H en plasma d'HMDSO pur, est caractéristique selon Lamendola et al. [Lam97], d'un régime de faible fragmentation. L'absence d'oxygène atomique ou moléculaire, réagissant aisément avec le précurseur organosilicié, et plus probablement la faible densité électronique, expliqueraient la faible fragmentation du monomère dans le cas de décharge d'HMDSO pur.

Des mesures de spectroscopie d'émission optique en plasma O₂/Ar ont été réalisées dans un réacteur où des composés organosiliciés ont été ultérieurement déposés. Les spectres ainsi obtenus sont caractérisés par l'absence du radical SiO. A partir des résultats de SEO en plasma O₂/Ar et des comportements opposés de SiO et de Si en plasma O₂/HMDSO, Lamendola et al. concluent que SiO est essentiellement produit par des réactions homogènes consommant les atomes de silicium. La production de SiO par réactions hétérogènes serait négligeable dans leurs conditions.

En parallèle à ces études de la phase gazeuse, ces auteurs ont réalisé des analyses XPS et FTIR des films déposés afin d'établir des corrélations entre les propriétés du dépôt et celles du plasma. L'évolution de la composition surfacique des revêtements en fonction du rapport O₂/HMDSO (figure 10) amène les auteurs aux conclusions suivantes :

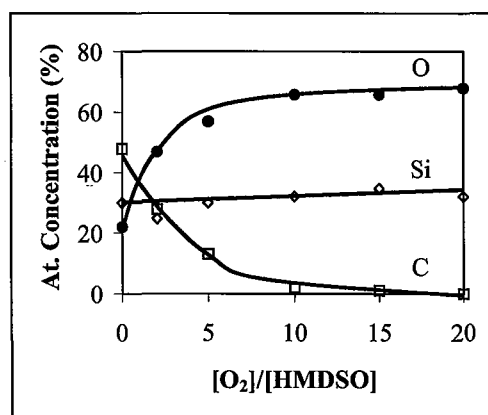


Figure 10 : Evolution de la composition surfacique des films élaborés en fonction du rapport O₂/HMDSO [Lam97].

L'augmentation de O est en accord avec celle de SiO reproduite sur la figure 8. La décroissance de la teneur en carbone dans le film pourrait ainsi être déduite de la diminution des pressions partielles des espèces carbonées dans le gaz (figures 8 et 9).

En régime de fragmentation élevée, l'influence des fragments complexes comme SiC_xH_y et SiC_xH_yO_z est négligeable. En effet, la phase gazeuse est essentiellement composée de SiO, OH, CO et d'autres produits d'oxydation comme CO₂, H₂O et éventuellement SiO₂. Par conséquent, il est également probable que les principaux précurseurs du revêtement soient SiO, voire SiO₂, les contributions de Si, CH et C étant quant à elles très faibles. Les films obtenus sont alors de type SiO₂.

Le mécanisme de dépôt le plus simple serait alors celui d'une condensation sur la surface des groupements les moins volatiles à la surface du matériau. La vitesse de dépôt pourrait alors s'exprimer par une relation du type :

$$R_d = K_i[\text{Si}] + K_i'[\text{CH}] + K_i''[\text{C}] + K_i'''[\text{SiC}_x\text{H}_y] + K_j[\text{SiO}] + K_j'[\text{SiO}_2] + K_j''[\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z]$$

Si l'on suppose que SiC_xH_y (respectivement SiO_2 et $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$) se comporte comme Si, C ou CH (respectivement SiO) qui ont un comportement similaire, on peut écrire :

$$[\text{CH}] = a[\text{Si}] ; [\text{C}] = b[\text{Si}] ; [\text{SiC}_x\text{H}_y] = c[\text{Si}] ; [\text{SiO}_2] = d[\text{SiO}] \text{ et } [\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z] = e[\text{SiO}]$$

On aboutit alors à l'expression :

$$R_d = K_1[\text{Si}] + K_2[\text{SiO}]$$

avec
$$K_1 = K_i + K_i' a + K_i'' b + K_i''' c \text{ et } K_2 = K_j + K_j' d + K_j'' e.$$

Soit encore:

$$R_d/[\text{Si}] = K_1 + K_2[\text{SiO}]/[\text{Si}]$$

Dans cette expression, R_d est la vitesse de dépôt "apparente". Pour tenir compte de l'évolution de la composition du polymère déposé qui n'est pas le même lorsque la quantité d'oxygène augmente, Lamendola et al. [Lam97] ont divisé la vitesse de dépôt apparente par la masse molaire moyenne de leur revêtement, déduite des analyses XPS, pour établir une corrélation entre leur modèle et leurs résultats expérimentaux. Ils définissent ainsi une vitesse de dépôt R par :

$$R = R_d/M$$

L'étude du rapport $R/[\text{Si}]$ en fonction du rapport des concentrations $[\text{SiO}]/[\text{Si}]$ montre bien une évolution linéaire (figure 11), ce qui indique que l'expression proposée de la vitesse de dépôt "apparente" est correcte et que le mécanisme de dépôt utilisé corrobore relativement bien les données expérimentales.

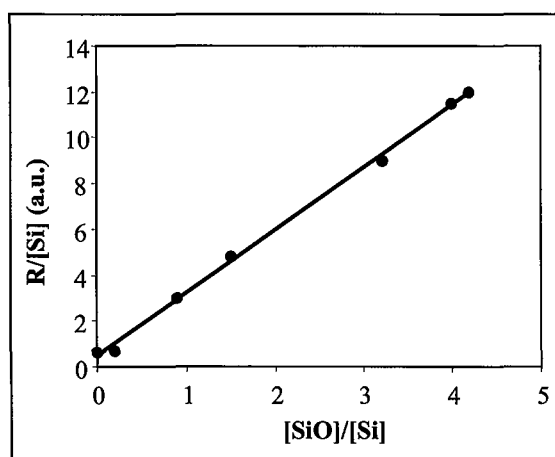


Figure 11 : Evolution du rapport $R/[\text{Si}]$ en fonction de $[\text{SiO}]/[\text{Si}]$ [Lam97].

Cependant, d'autres études ont montré des comportements qui se départent des conclusions de Lamendola et al. C'est le cas, en particulier, des travaux de K. Aumaille et al. [Aum00a] dont les résultats de mesures spectroscopiques reportés sur les figures 12 et 13 traduisent une influence différente de la teneur en HMDSO sur les densités relatives et l'évolution des espèces sondées. Toutefois, il faut prendre en considération le fait que

Aumaille et al. ont utilisé, pour réaliser leurs dépôts, un plasma de diffusion d'une décharge hélicon à plus basse pression (2 mTorr) que le plasma utilisé par Lamendola et al. (100 mTorr). Dans ces conditions expérimentales, les premiers auteurs montrent que pratiquement toutes les espèces observées ont une dépendance similaire à la concentration en organométallique. En effet, on note, pour chacune des densités, une valeur maximale atteinte pour 20 à 40 % d'HMDSO, cet optimum étant suivi d'une décroissance plus ou moins rapide et tendant vers zéro au fur et à mesure que la quantité d'HMDSO augmente. Les seules espèces ne suivant pas cette évolution sont H_2 , CH, Si, et SiO qui d'une part ne sont détectées qu'à partir d'une valeur seuil de la concentration en HMDSO (20% pour Si, H_2 et CH ; 40% pour SiO) et d'autre part voient leurs densités augmenter avec le pourcentage d'organométallique. Si cette évolution de CH et Si a également été notée par Lamendola et al. [Lam97], le comportement du radical SiO est totalement différent dans les deux études.

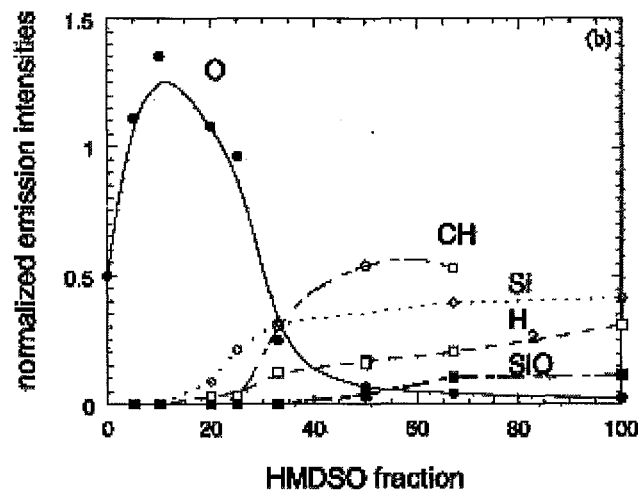


Figure 12 : Evolution des intensités de CH, O, H_2 , Si et SiO en fonction de la quantité d'HMDSO dans un plasma hélicon O_2 /HMDSO à 2 mTorr [Aum00a]

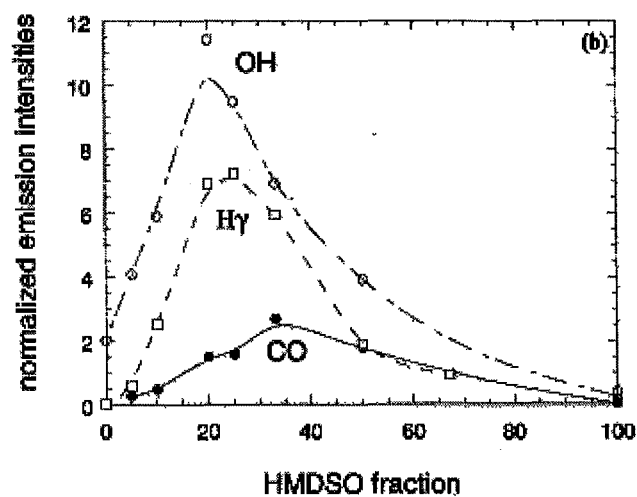


Figure 13 : Evolution des intensités de OH, H_γ et CO en fonction de la quantité d'HMDSO dans un plasma hélicon O_2 /HMDSO à 2 mTorr [Aum00a]

En complément de ces résultats spectroscopiques, Aumaille et al. ont utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) afin de caractériser les films déposés. De l'ensemble de leurs résultats, Aumaille et al. ont conclut à l'existence de deux régimes de dilution : le régime de forte dilution correspondant à un pourcentage volumique d'HMDSO < 33,33% et le régime de faible dilution ($\geq 33,33\%$).

Dans le premier cas le spectre d'émission optique est dominé par les fortes intensités issues des états radiatifs de CO, OH et H, et les films obtenus sont de type SiO₂.

Dans le deuxième cas, la présence de transitions d'états radiatifs de Si, SiO et SiH est observée, et les films sont de type SiO_xC_yH_z.

Les résultats de Aumaille et al. présentent des comportements analogues à ceux obtenus dans des études menées en plasma micro-ondes par d'autres auteurs [Vau00, Ben 99] à des pressions plus élevées (de 50 à 80 mTorr) et égales à celles fixées par Lamendola et al. Les résultats disponibles dans [Vau00, Ben 99] (figures 14 et 15) montrent des tendances similaires à celles observées par Aumaille et al., à l'exception des espèces Si et SiO dont l'évolution n'est hélas pas reportée dans ces publications.

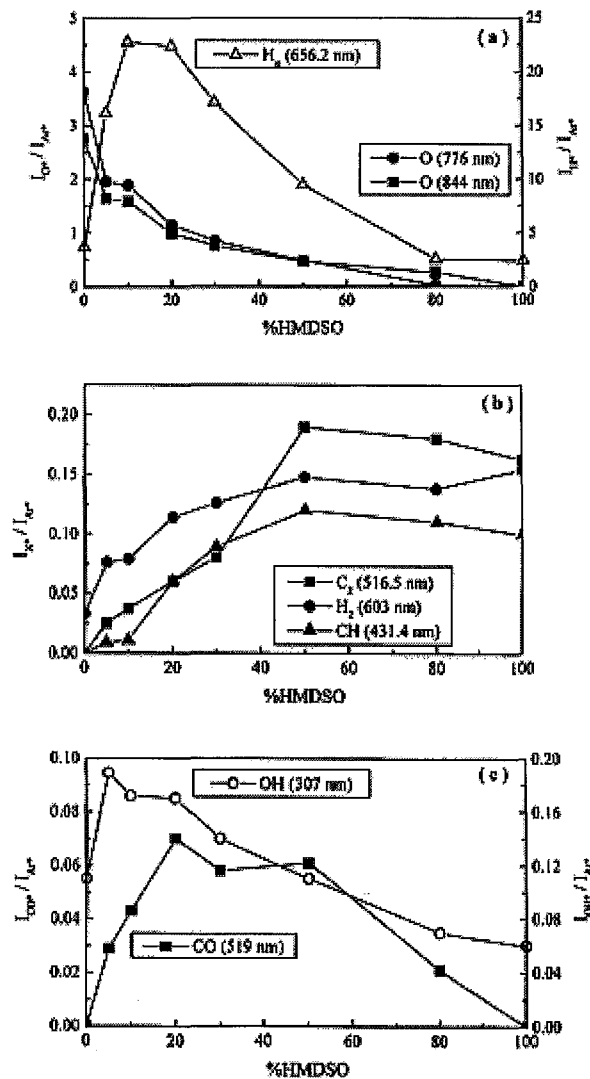


Figure 14 : Intensités d'émissions normalisées de quelques transitions radiatives en fonction du pourcentage d'HMDSO [Vau00].

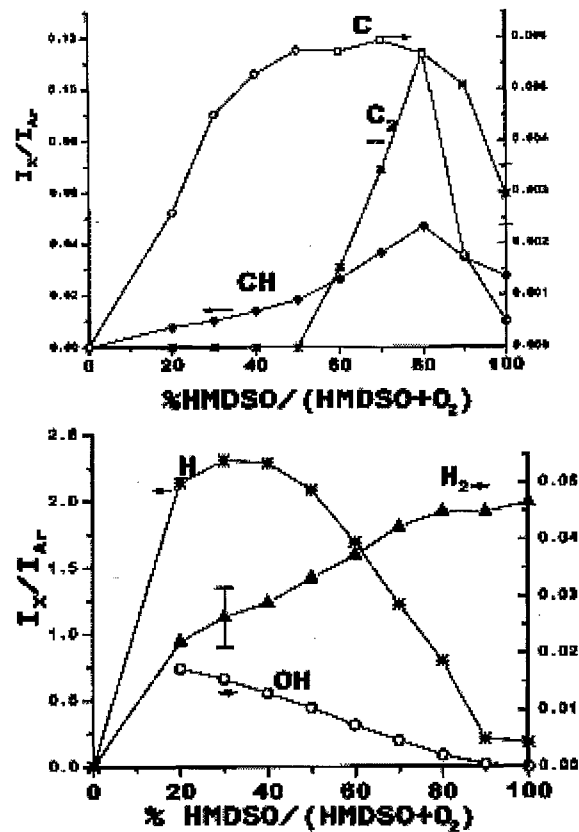


Figure 15 : Intensités d'émission normalisées de H, OH, H_2 , CH et C en fonction du rapport $HMDSO/(HMDSO+O_2)$ [Ben99]

Bien que ces différentes études spectroscopiques présentent des divergences sur le comportement des espèces en fonction de la teneur en HMDSO dans le mélange gazeux, tous ces auteurs s'accordent sur le rôle important joué par le radical SiO en tant que précurseur du dépôt. Toutefois, il apparaît clairement que les divergences observées sont, au moins en partie, dues au mode de génération du plasma, lequel conditionne, entre autres, la densité et la température électronique. Cependant, les différences observées dans l'ensemble des travaux conduits permettent difficilement de tirer des conclusions sur le mécanisme de dépôt. De même, bien que des corrélations soient avancées entre l'évolution des densités d'espèces et la nature des films déposés, ces corrélations nécessitent d'être confirmées.

Il est donc indispensable de compléter cette synthèse bibliographique en s'intéressant aux résultats obtenus par d'autres méthodes de diagnostics plasma comme l'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectrométrie de masse.

2.2.2. Absorption infrarouge à transformée de Fourier

Les principales bandes d'absorption présentes dans les plasmas $O_2/HMDSO$ sont répertoriées dans le tableau 3.

Dans une étude par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIRAS) menée dans un réacteur ECR, l'importance de la densité de puissance fournie au

plasma sur la fragmentation de la molécule HMDSO a été mise en évidence [Ray99]. En effet, pour des puissances supérieures à 100 W la fragmentation du monomère serait totale (figure 16).

<i>Espèce</i>	<i>Mode de vibration</i>	<i>Fréquence (cm⁻¹)</i>
H ₂ O	OH étirement	3800-3400
OH		3250
CH ₄	CH ₃ étirement	3018
CH ₃	C-H: étirement asym.	2966
CH ₃	C-H: étirement sym.	2913
CO ₂	étirement asym.	2340
	torsion	667
CO	étirement	2140
CO ₂ H ₂	C=O étirement	1783
COH ₂	C=O étirement	1745
H ₂ O	OH torsion	1800-1400
Si(CH ₃) _x	étirement sym.	1263
	Torsion	830
Si-O-Si	étirement asym.	1072
	torsion	830
Si-H		2160

Tableau 3 : Principales bandes d'absorption infrarouge observées dans un plasma de mélange O₂/HMDSO

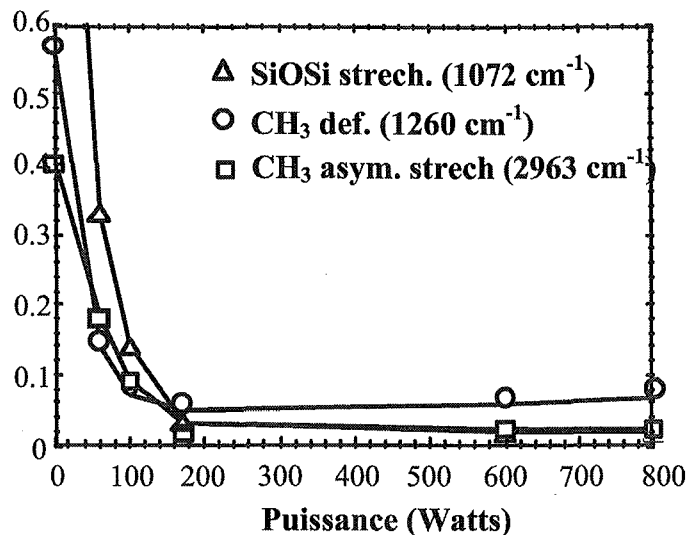


Figure 16 : Profil d'absorbance de pics caractéristiques de la molécule HMDSO en fonction de la puissance délivrée au plasma ECR [Ray99]

Dans cette même étude, les auteurs ont comparé différents précurseurs dont l'HMDSO, le TMS, le TMOS et le TEOS. Pour ce faire, ils ont comparé les spectres des différents plasmas d'organosiliciés purs (figure 17) et les spectres obtenus à partir des plasmas des différents précurseurs dilués dans l'oxygène. Ils en ont conclu que l'HMDSO se dissocie moins facilement en raison de la structure SiOSi qui a une énergie de liaison plus élevée que les liaisons des autres molécules ne possédant pas ce groupement. Ce qui différencie les spectres infrarouges des différents plasmas d'organosiliciés purs est l'absence de liaisons CO et CO₂ pour l'HMDSO et le TMS et la présence de la liaison Si-H dans le seul cas du plasma d'HMDSO pur.

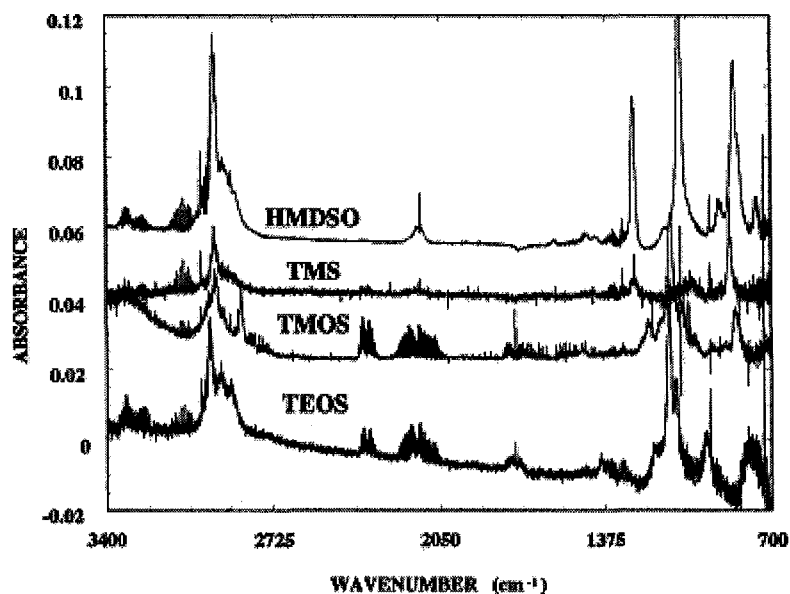


Figure 17 : Spectres d'absorption infrarouge des plasmas HMDSO, TMS, TMOS et TEOS, pour une pression de 0,32 Pa et une puissance de 50W [Ray99]

Les spectres de tous les plasmas d'organosiliciés dilués dans l'oxygène, montrent la présence de groupements CO et CO₂. Les auteurs en concluent que CO et CO₂ proviennent de la gravure du carbone par O₂ et de recombinaisons avec les parois. De plus, ils constatent une forte augmentation de la pression, ce qui confirmerait la forte dissociation. Pour conclure, les auteurs ont réalisé un traitement de gravure par un plasma d'oxygène pur de films SiO_xC_yH_z déjà déposés. Ils constatent la présence de liaisons CO, CO₂ et OH, ce qui leur permet de confirmer la gravure du carbone par l'oxygène et donc l'apparition des pics d'absorption de ces deux espèces en plasmas O₂/HMDSO et O₂/TMS.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude infrarouge des plasmas O₂/HMDSO en fonction de la composition du mélange gazeux et de la puissance injectée.

C'est le cas de Createore et al. [Cre01, Cre02], qui ont travaillé avec un réacteur RF à couplage capacitif, pour une puissance comprise entre 50 W et 300 W, une pression de 100 mTorr, un débit de O₂ compris entre 1 et 6,5 sccm et celui d'HMDSO entre 13,5 et 19 sccm de telle sorte que le débit total soit de 20 sccm.

Leur étude en fonction du taux de dilution (figure 18), montre la présence de produits comme CO₂, CO, CO₂H₂ et COH₂ dans le plasma. Createore et al. concluent à l'existence de réactions d'oxydation impliquant des radicaux hydrocarbonés CH_x (x = 1-3) et des produits de la fragmentation d'HMDSO. Les radicaux CH_x subissent d'autres réactions à l'origine de la création de CH₄, par recombinaison avec un atome d'hydrogène, et de C₂H₂, par recombinaison avec des radicaux CH.

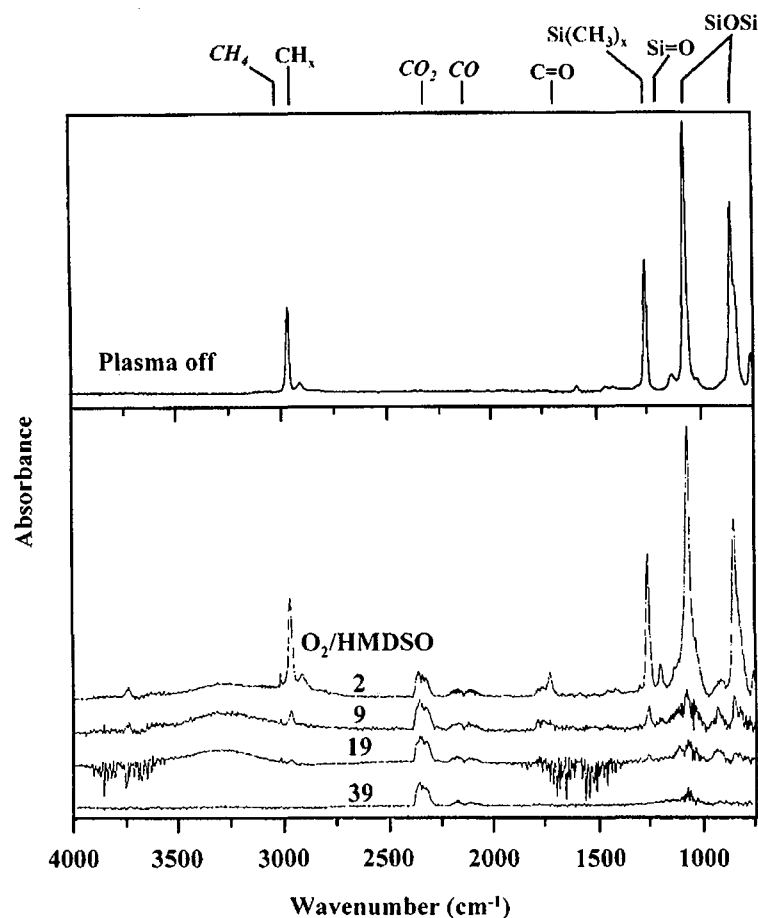


Figure 18 : Evolution du spectre IR d'un plasma O₂/HMDSO en fonction de la quantité d'HMDSO présente dans le mélange O₂/HMDSO [Cre02]

Après avoir mené des études par SEO, Createore et al. ont comparé le comportement de CO_2 obtenu par mesure d'absorption IR et celui de l'ion CO_2^+ détecté en SEO. En effet, ces auteurs n'ont détecté que la forme ionisée de la molécule CO_2 par SEO. Ils ont montré que les évolutions de CO_2 (mesurée par FTIRAS) et de CO_2^+ (SEO) étaient similaires, ce qui pourrait signifier que l'ion CO_2^{+*} est directement peuplé par impact électronique à partir de la molécule neutre selon : $\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^{+*} + e^-$

L'intensité d'émission de l'état radiatif de CO_2^{+*} obtenue par SEO donne donc une idée de la concentration en CO_2 en fonction de la composition gazeuse.

Les profils obtenus par les deux méthodes présentent un maximum, qui résulte probablement de réactions d'oxydation telles que : $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ contribuant à la formation de dioxyde de carbone.

Selon Createore et al., la contribution de la gravure des composés organiques du film par l'oxygène pour former du CO_2 est négligeable, ce qui est en contradiction avec de nombreux résultats de la littérature [Ray99, Aum00a], ce qui peut s'expliquer par la différence de pression.

Les mesures par FTIRAS en phase plasma (figure 18) en fonction du rapport des débits, montrent, dans cette étude, une décroissance des bandes d'absorption de CH_4 (3018 cm^{-1}), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$ (1209 cm^{-1}) et $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (1746 cm^{-1}) lorsque le rapport O_2/HMDSO augmente. Ces diminutions des bandes d'absorption confirment que les molécules hydrocarbonées et partiellement oxydées sont consommées par oxydation en plasma. Createore et al. notent également la présence de CO , CH_4 et CO_2 en plasma alors que ces liaisons n'existent pas lorsque le plasma est éteint.

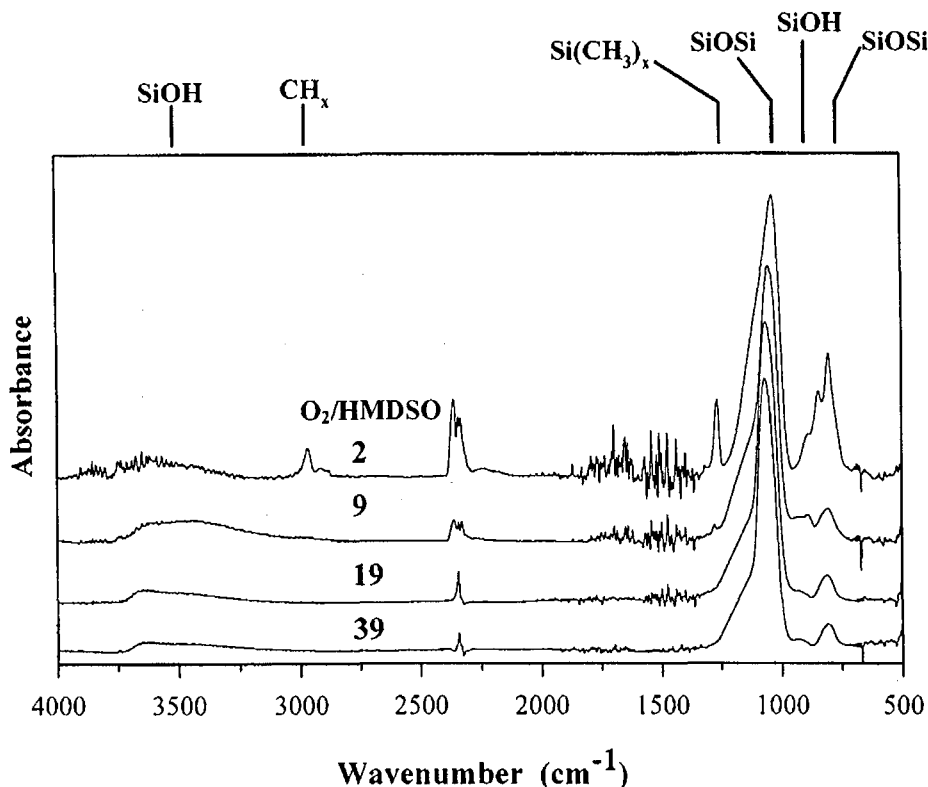


Figure 19 : Spectres d'absorption IR des films déposés en fonction du rapport O_2/HMDSO [Cre02]

Sur les spectres IR des films déposés (figure 19), on note la présence des bandes d'absorption de SiOSi (étirement asymétrique : 1070 cm^{-1} et torsion : 800 cm^{-1}), CH_x (étirement 2970 cm^{-1} et torsion 260 cm^{-1}) et la bande d'étirement de $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ($840, 885\text{ cm}^{-1}$), ce qui marque la présence de composés organiques dans le film. La présence de SiOH (torsion de OH à 3650 cm^{-1} et liaison H à 3450 cm^{-1}), qui a une influence néfaste sur les performances de barrière des films, a également été détectée.

A faible dilution ($2 \leq \text{O}_2/\text{HMDSO} \leq 9$) le spectre infrarouge est caractérisé par la présence de carbone, ce qui est en accord avec les résultats issus de la caractérisation de la phase plasma et corrobore ceux obtenus par Lamendola et al. [Lam97] ; en régime de faible dilution, les précurseurs de dépôt sont essentiellement SiC_xH_y et les radicaux CH_x , les films déposés étant de type $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Lorsque le rapport O_2/HMDSO augmente, on a davantage production de SiO et de CO_2 que de Si et de H et les films déposés sont de type SiO_2 .

Après avoir étudié l'effet de la dilution, Creatore et al. ont mis en évidence le rôle de la puissance injectée, pour un rapport $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 19$ et une puissance variant de 50 à 300 W.

Les densités de O, CO et CO_2^+ , obtenu par SEO augmentent pour atteindre un plateau pour des puissances supérieures à 200 W. La fragmentation du monomère et la production d'atomes d'oxygène augmentent lorsque la puissance augmente.

Les mesures infrarouges en phase plasma (figure 20) montrent la présence de carbone (1260 cm^{-1}) uniquement pour une puissance de 50 W. La présence de carbone issu de CH_4 et d'autres molécules stables en phase plasma, n'affecte pas la composition chimique du film déposé.

La bande de SiOH décroît avec l'augmentation de la puissance RF injectée, pour devenir négligeable dès 250 W.

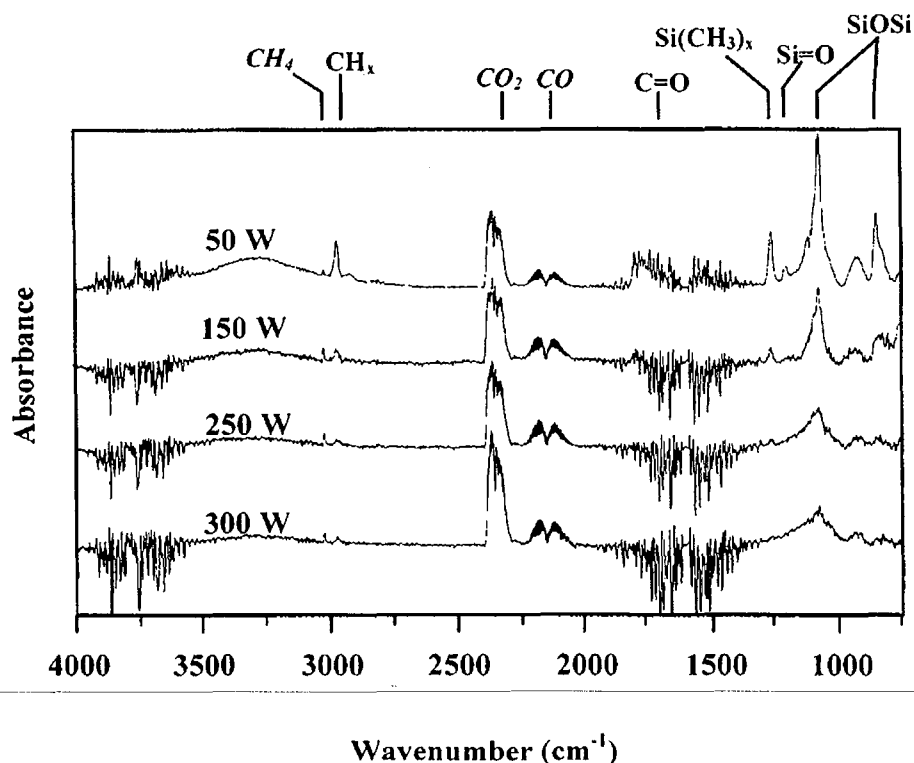


Figure 20 : Spectre infrarouge d'un plasma $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 19$ à 100 mTorr en fonction de la puissance RF injectée [Cre02]

Creatore et al. n'établissent pas de corrélation claire entre les rapports I_{OH}/I_{SiO} , des radicaux OH et SiO obtenus par SEO, et SiOH/SiOSi de ces radicaux en surface. Cela les amène à penser que SiOH, présent dans le film, ne provient pas d'interactions directes de la surface du revêtement avec les radicaux OH du plasma, mais plutôt de processus de polymérisation de radicaux possédant les groupements fonctionnels SiOH.

La concentration en SiOH dans les films, qui est directement corrélée avec celle de la phase plasma, peut être réduite en augmentant la puissance RF injectée. La présence de SiOH dans le film peut donc être contrôlée en suivant, par des méthodes *in-situ*, la bande d'absorption de SiOH dans la phase plasma.

Ces résultats d'absorption infrarouge sont à comparer avec d'autres résultats de la littérature, notamment ceux de D. Magni et al. [Mag01] (figure 21). Les expériences ont été faites dans un réacteur RF à couplage capacitif, à la température ambiante, pour une pression de 0,1 mbar et une puissance RF de 100 W. L'évolution des différentes espèces, déterminée à partir de ces spectres est représentée sur la figure 22.

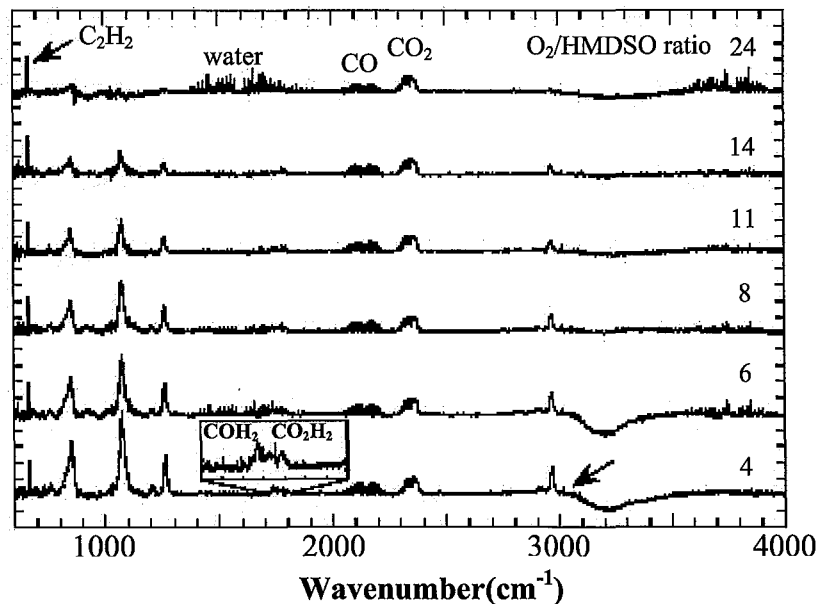


Figure 21 : Spectres d'absorption infrarouge d'un plasma d'HMDSO dilué dans l'oxygène pour différentes valeurs du rapport $O_2/HMDSO$ [Mag01]

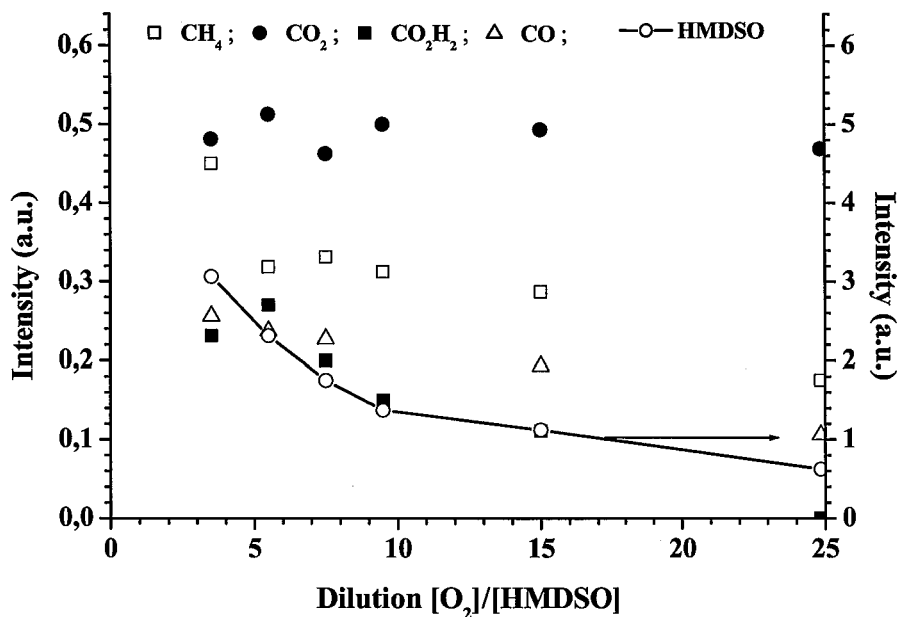


Figure 22: Intensité des bandes d'absorption [Mag01]

La diminution des pics d'absorption de CO, CH₄, COH₂ et CO₂H₂, avec l'augmentation de la dilution de l'HMDSO, suit le comportement de l'évolution de la pression partielle d'HMDSO, ce qui indique, selon Magni et al. que ces espèces proviennent de réactions homogènes.

Le carbone contenu dans ces espèces provient de réactions homogènes du radical CH₃ dans le plasma.

Si on résume les résultats obtenus par Magni et al :

- CH₃ est le précurseur de deux réactions possibles: la formation d'acétylène, et en présence d'O₂, l'oxydation des radicaux CH_x, avec $0 \leq x \leq 3$ qui produit COH₂, CO₂H₂, CO, CO₂ et de l'eau;
- CO₂ est le résultat de réaction hétérogène de l'oxygène avec le carbone présent en surface;
- La fragmentation partielle de la molécule d'HMDSO dans le plasma implique la présence de radicaux carbonés, qui selon les auteurs, sont à l'origine de la croissance du film sur les électrodes. Le carbone est gravé par l'oxygène ce qui explique la production hétérogène de la molécule de CO₂ dans le plasma. Ceci implique que l'addition d'oxygène peut être utilisée pour contrôler la proportion de carbone dans le dépôt.

Ces auteurs ont schématisé leurs résultats par la figure 23.

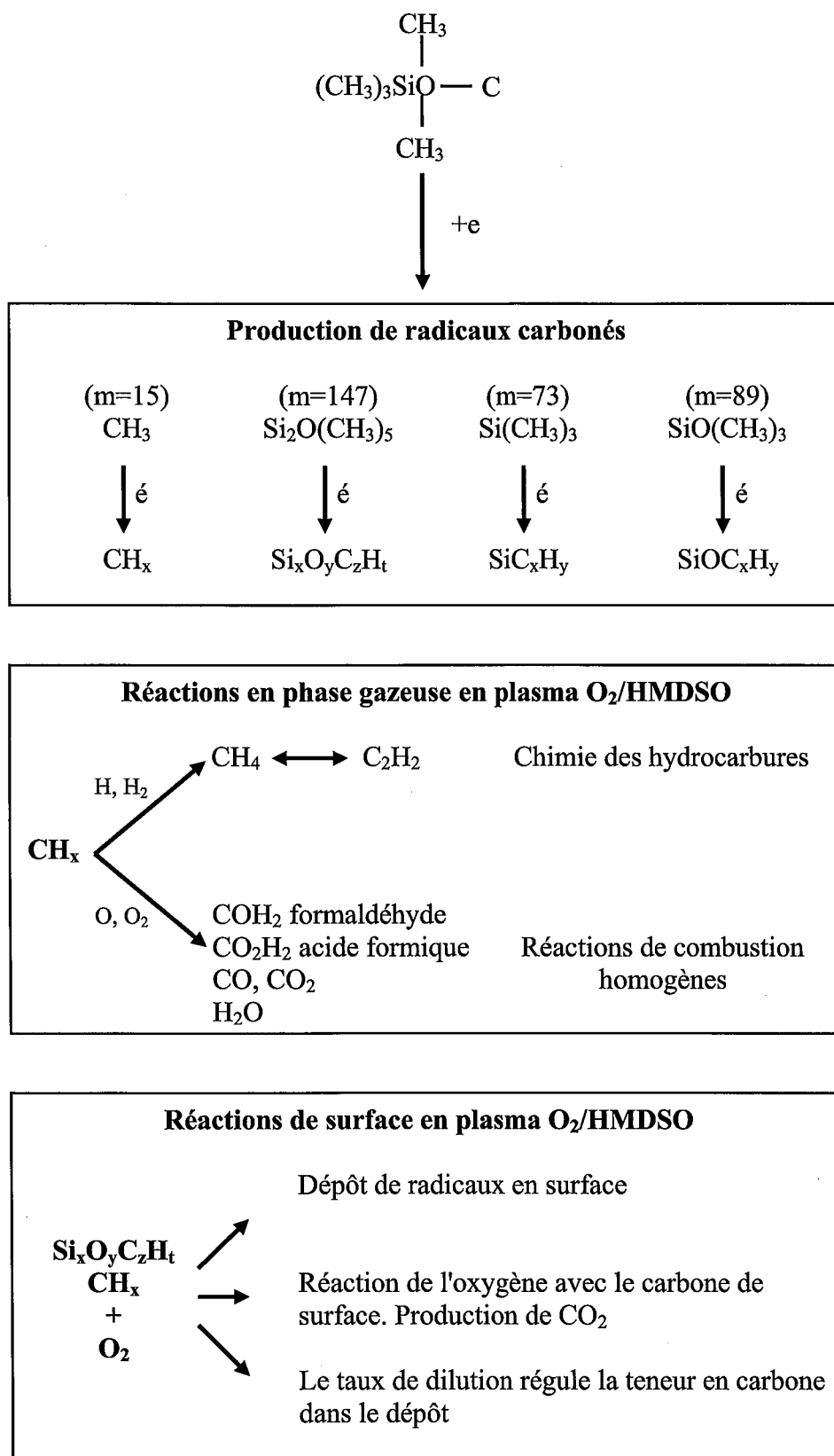


Figure 23: Diagramme schématique des espèces les plus abondantes en plasma d'HMDSO

Dans cette même étude, des mesures de spectrométrie de masse ont été réalisées afin de compléter les résultats déjà obtenus.

2.2.3. Spectrométrie de masse

Les figures 24 et 25 représentent les spectres de masse des neutres à 70 eV pour des rapports de pressions partielles $O_2/HMDSO = 31$ et $O_2/HMDSO = 3,5$, dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment.

Les spectres sont normalisés à la masse 40 de l'argon (ajouté comme actinomètre).

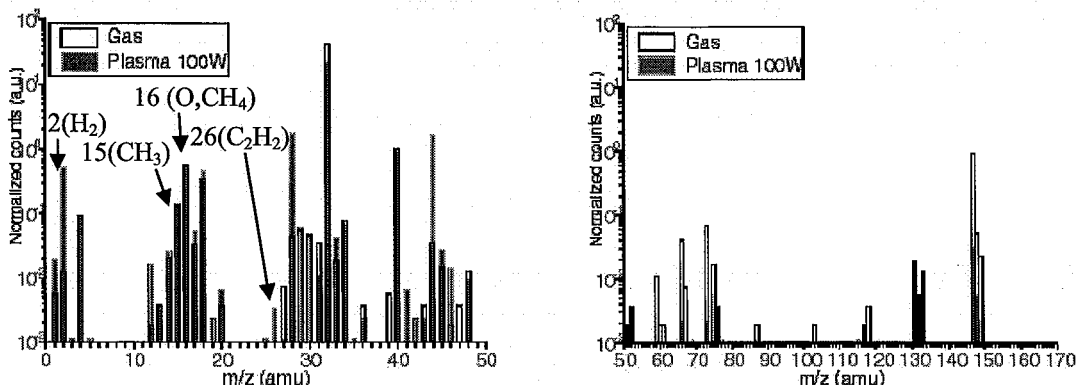


Figure 24 : Spectre de masse des neutres à 70 eV pour $O_2/HMDSO = 31$ [Mag01]

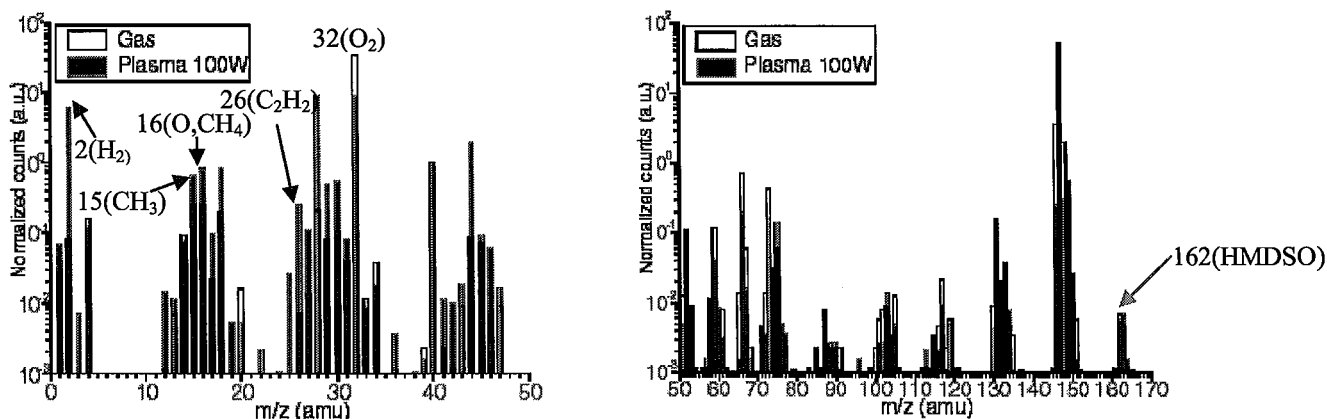


Figure 25: Spectre de masse des neutres à 70 eV pour $O_2/HMDSO = 3,5$ [Mag01]

En phase plasma, on constate une forte augmentation des intensités des pics aux unités de masse atomique (uma) 2 (H_2), 12 (C), 28 (CO ou C_2H_4), 44 (CO_2 ou SiO) et 46 (CO_2H_2). On observe sur les figures 24 et 25, une consommation de l'oxygène moléculaire O_2 (32 uma), ce qui indique une forte réaction en présence d'oxygène pour les deux conditions de dilution. Sur la figure 25, on note une augmentation des intensités des pics à 15 (CH_3), 16 (O ou CH_4), 17 (OH), 18 (H_2O), 26 (C_2H_2), 29 (COH , C_2H_5) et 30 (COH_2 , C_2H_6) uma en plasma, par rapport à la figure 24. Pour ces espèces, les pics à faible dilution sont plus intenses qu'à forte dilution. A faible dilution, la dissociation est donc plus importante qu'à forte dilution.

En ce qui concerne les valeurs de 50 à 170 uma, il n'y a pas création de nouvelles espèces ; au contraire, en plasma, on observe une diminution des intensités de certaines espèces, ce qui révèle une consommation de celles-ci. On peut néanmoins noter l'absence de pic à 162 (HMDSO) à forte dilution. En effet, Il y a si peu d'HMDSO à forte dilution, que le

pic à 162 uma, qui n'est l'ion principalement créé par ionisation du HMDSO dans la chambre d'ionisation, n'est pas visible.

Pour les intensités correspondant aux masses inférieures à 50 uma, avec plasma, la production d'espèces résulte des réactions d'oxydation ou des réactions entre précurseurs hydrocarbonés.

Dans l'HMDSO, les pics intenses sont ceux des radicaux neutres CH_3 et $\text{SiO}(\text{CH}_3)_3$.

Du fait qu'il n'y a pas de nouvelles espèces au-delà de 50 uma dans le plasma HMDSO/ O_2 , le radical neutre CH_3 subit soit des réactions de combustion avec l'oxygène soit des réactions avec d'autres précurseurs hydrocarbonés dans le plasma.

Si l'on s'intéresse au comportement des espèces neutres les plus abondantes en fonction de la dilution de l'HMDSO dans O_2 , on remarque (figure 26) que le comportement des espèces telles que H_2 , CO , H_2O , OH , CO_2H_2 suit celui de l'HMDSO. Ceci signifie que la source de carbone pour ces radicaux provient de la molécule HMDSO dissociée dans le plasma.

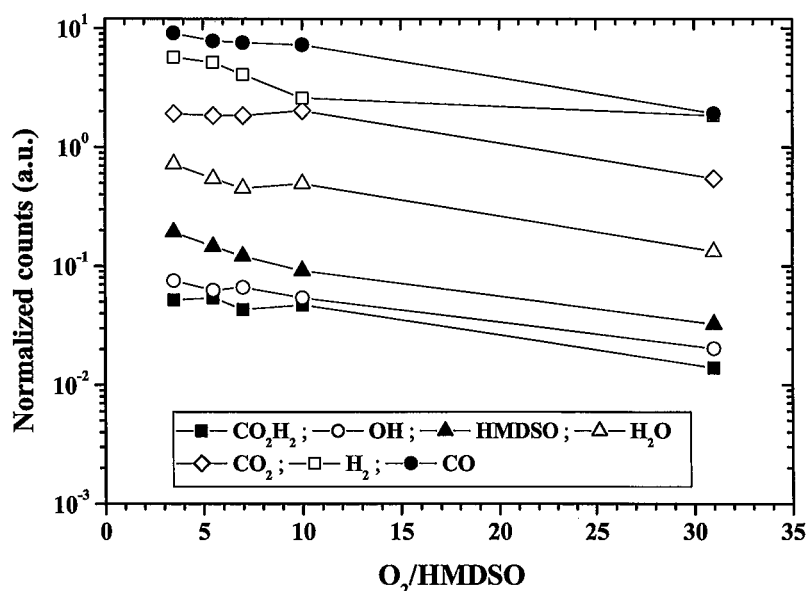


Figure 26 : Intensités normalisées à la masse 40 (Ar) des pics des espèces neutres en fonction du rapport O_2/HMDSO [Mag01]

On remarque toutefois une exception pour CO_2 , qui reste quasiment constant quelle que soit la dilution. Il existe donc une autre source de carbone qui, selon les auteurs, vient probablement des surfaces du réacteur.

Il s'ensuit que le dépôt de SiO_x , avec $1 \leq x \leq 2$ et un rapport $\text{C}/\text{Si} \ll 1$, obtenu dans des conditions de dilution similaires ($[\text{O}_2]/[\text{HMDSO}] = 30$), n'est pas dû, selon Magni et al. au dépôt d'espèces telles que SiO mais à la gravure du carbone sur les espèces $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_t$ précédemment déposées sur la surface.

Puisque l'espèce principale, qui contribue au dépôt, est alors carbonée en raison d'une fragmentation incomplète de la molécule HMDSO, la proportion d'oxygène dans le plasma déterminera la stœchiométrie du film déposé.

Sur la figure 27, le pic à 30 uma peut être attribuée à C_2H_6 ou COH_2 et l'uma 29 à C_2H_5 ou COH . Le pic à 26 uma, qui correspond à l'acétylène, présente un comportement identique à

celui des pics à 29 et 30 uma, ce qui laisse penser que ces pics correspondent plutôt aux hydrocarbures C_2H_6 et C_2H_5 .

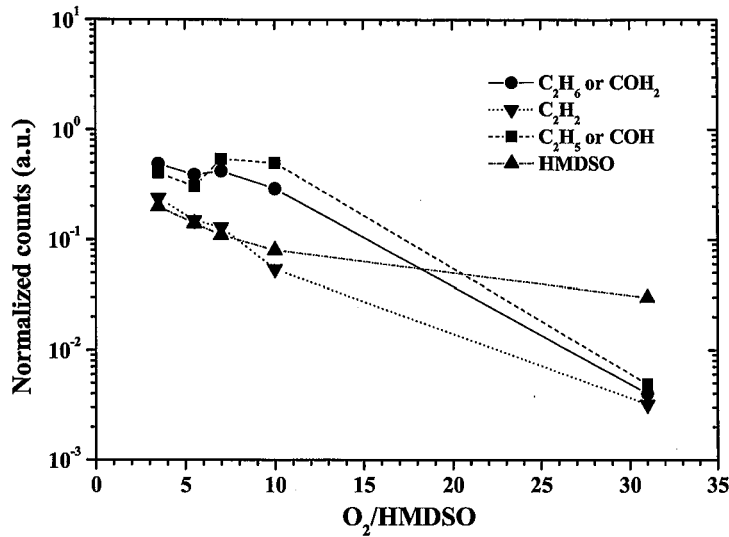


Figure 27: Intensités des uma pour les espèces neutres normalisées à celle de l'uma 40 (Ar^+) en fonction du rapport $O_2/HMDSO$ [Mag01]

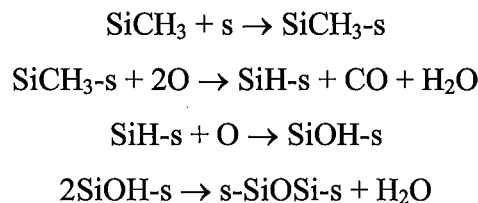
Pour ces dernières espèces, on remarque que les intensités diminuent plus rapidement que celle du monomère.

L'intensité du signal correspondant à la masse de l'acétylène, comparée aux intensités correspondant aux masses des espèces oxygénées (figure 26) révèle que les réactions des espèces hydrocarbonées évoluent de manière comparable dans le plasma HMDSO/ O_2 .

Cela est dû au fait que les produits d'oxydation dominants, comme CO , CO_2 , CO_2H_2 , l'eau et les hydrocarbures, ont le même précurseur, le radical CH_3 , dont l'oxydation inhibe les réactions entre espèces hydrocarbonées.

Concernant les mécanismes de dépôt et la formation des groupes radicalaires, nous pouvons à présent éliminer les espèces carbonées (C , $CH...$) dans un régime de dépôt de forte fragmentation. On les retrouve plutôt sous forme oxygénées (CO , CO_2 , $OH...$).

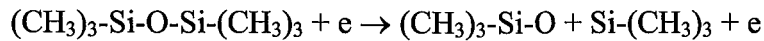
Dans sa thèse, Vallée [Val99b] propose le mécanisme suivant de formation de liaisons $SiOSi$:



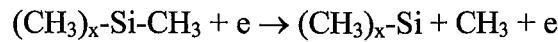
Toutefois, compte tenu de ce qui précède, il semble que ce mécanisme ne puisse intervenir qu'à de faibles teneurs en oxygène, ce qui est confirmé par M.T. Kim [Kim97]. A forte teneur en oxygène, SiO serait le principal précurseur du dépôt.

M. T. Kim [Kim97], qui a effectué des analyses FTIR propose, à faible teneur en oxygène, une fragmentation de HMDSO qui peut être résumée en 3 schémas différents:

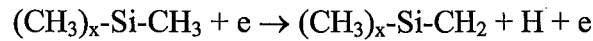
- Séparation des groupes principaux :



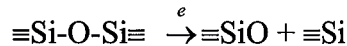
- Formation des radicaux méthyle :



- Formation des atomes d'hydrogène :

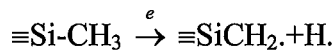
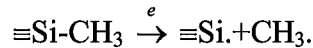


En effet M. T. Kim a conclu qu'une simple et directe réaction de dissociation de l'HMDSO par le biais de la rupture de Si-O-Si par impact électronique pouvait être décrite par:



Les radicaux $\equiv\text{SiO}$ et $\equiv\text{Si}$ peuvent ensuite être dissociés en d'autres espèces par impact électronique.

En ce qui concerne les radicaux Si-CH₃, il propose deux ruptures possibles:



Il est donc possible de faire des hypothèses sur la fragmentation de l'HMDSO pour former C, CH, Si, etc.

Les études rapportées dans la littérature scientifique mettent bien en évidence la complexité des plasmas O₂/HMDSO et des phénomènes qui ont lieu dans de telles décharges. En effet, les résultats, en particuliers ceux obtenus par SEO, montrent des comportements différents selon les auteurs. Les analyses FTIR de la phase plasma et des films montrent des évolutions davantage similaires. Différentes corrélations entre les propriétés du plasma et celles des films déposés, pour des pourcentages d'HMDSO variant de 5 à 100% sont donc disponibles.

Il est évident que ces différences traduisent le fait que la composition du plasma et des films déposés dépendent, entre autres, du mode d'excitation de la décharge. C'est ce qu'ont montré Zajckova et al. [Zaj03] en mettant en évidence les différences existantes entre les films déposés à partir d'un réacteur RF hélicon à couplage inductif (ICP) et ceux déposés à partir d'un plasma RF à couplage capacitif (CCP).

Ces auteurs ont réalisé des mesures XPS et FTIR des films réalisés à partir de plasmas riches en oxygène (O₂ (98%)/HMDSO (2%)), et en ont conclu que dans les deux cas les films ont des propriétés optiques et mécaniques similaires mais que leur composition chimique est différente. Les films déposés par ICP ne contiennent pas de carbone, peu d'hydrogène mais sont durs et ceux réalisés par CCP contenant du carbone, sont moins durs.

2.3 Modélisation

La modélisation d'un procédé PECVD doit prendre en compte différents aspects du procédé tels qu'ils peuvent être présentés schématiquement sur la figure 28. Il s'agit tout d'abord, en amont du plasma, de décrire les problèmes liés aux écoulements et au transport des réactants vers la zone de réaction. Puis, dans le plasma, il est nécessaire de modéliser le comportement des différentes espèces (électrons, ions, neutres, radicaux, ...) et la dissipation

de l'énergie. Outre l'aspect transport d'espèces, cette description de la décharge doit prendre également en compte les interactions de ces différentes espèces entre elles, créant ainsi de nouvelles espèces et le couplage avec le champ électrique. Dans un troisième temps, il faut s'attacher aux problèmes liés à la surface : interaction plasma-surface; adsorption et désorption des espèces réactives, diffusion (de surface, en volume), germination et croissance du film...

Chaque problématique nécessite l'élaboration d'un code numérique particulier, les différents modèles ainsi obtenus devant ensuite être couplés afin d'obtenir une description complète du procédé. Chacun des différents modèles donne accès à certaines grandeurs, qui sont des données d'entrée pour les autres modèles (figure 29).

La plupart des travaux de modélisation de procédés PECVD pour le dépôt de silice, se sont essentiellement attachés à décrire des plasmas de silane [Kus87, Kus88, Kus92, Kus93, Cau89a, Cau89b, Ble01, Ler98, Sal02]. Cependant, certains modèles ont été développés pour décrire des décharges utilisant des organosiliciés tels que le TEOS [Rha01, Kim00b, Sto93] et l'HMDSO [Sch89, Kim97].

Afin de mieux comprendre la démarche à adopter, nous présenterons tout d'abord les modèles élaborés dans le cas des plasmas de SiH_4 . Nous évoquerons ensuite les modèles traitant de TEOS et donnerons l'essentiel des travaux de modélisation concernant l'HMDSO.

Enfin, nous décrirons succinctement les différents types de modélisation utilisés pour rendre compte des phénomènes de la décharge.

Dans le cas des plasmas de silane, la modélisation de la cinétique de la décharge, de la chimie du plasma et des phénomènes de surface a été l'objet de nombreuses études.

Kushner [Kus87, Kus88, Kus92, Kus93] a ainsi modélisé des décharges RF à couplage capacitif muni d'électrodes planes et parallèles. La modélisation consiste en un couplage de deux simulations, la première décrivant la cinétique des électrons et la deuxième la chimie du plasma.

Le couplage se fait par l'intermédiaire des constantes de réactions par impact électronique. Elles sont calculées à partir d'une simulation Monte Carlo de la fonction de distribution en énergie des électrons dans le modèle de cinétique des électrons, modèle qui dépend de la chimie du plasma, et sont un paramètre d'entrée pour le modèle de chimie du plasma.

Le modèle de chimie du plasma, à une [Kus88] ou deux dimensions [Kus93], est constitué d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles décrivant le transport des différents radicaux et des ions. La technique numérique adoptée est une méthode aux différences finies dont l'intégration en temps se fait par une méthode de Runge-Kutta au troisième ordre. Le modèle obtenu donne accès aux densités des différentes espèces.

Les résultats du modèle 2D [Kus93] permettent une discussion sur les précurseurs possibles pour le dépôt de SiO_2 . En particulier, l'accent est mis sur la formation et le transport de SiH_2O et SiH_3O en fonction de certains paramètres, comme la composition du mélange gazeux. Ce modèle prend en compte les réactions d'excitation, de dissociation et d'ionisation électrons/neutres ainsi que les collisions inélastiques.

Les phénomènes de surface et plus particulièrement la croissance du film de SiO_2 déposé à partir de plasma de silane ont également été traités [Cau89a, Cau89b], notamment en utilisant une technique Monte Carlo afin de simuler l'impact et l'adsorption des radicaux et des ions de la phase gazeuse sur la surface et la croissance du film. Les processus tels que la pulvérisation par ions énergétiques, la diffusion et l'adsorption des radicaux sur la surface,

l'incorporation des radicaux dans le film, leur désorption et l'élimination de l'hydrogène sous forme Si-H, sont pris en compte dans le code numérique.

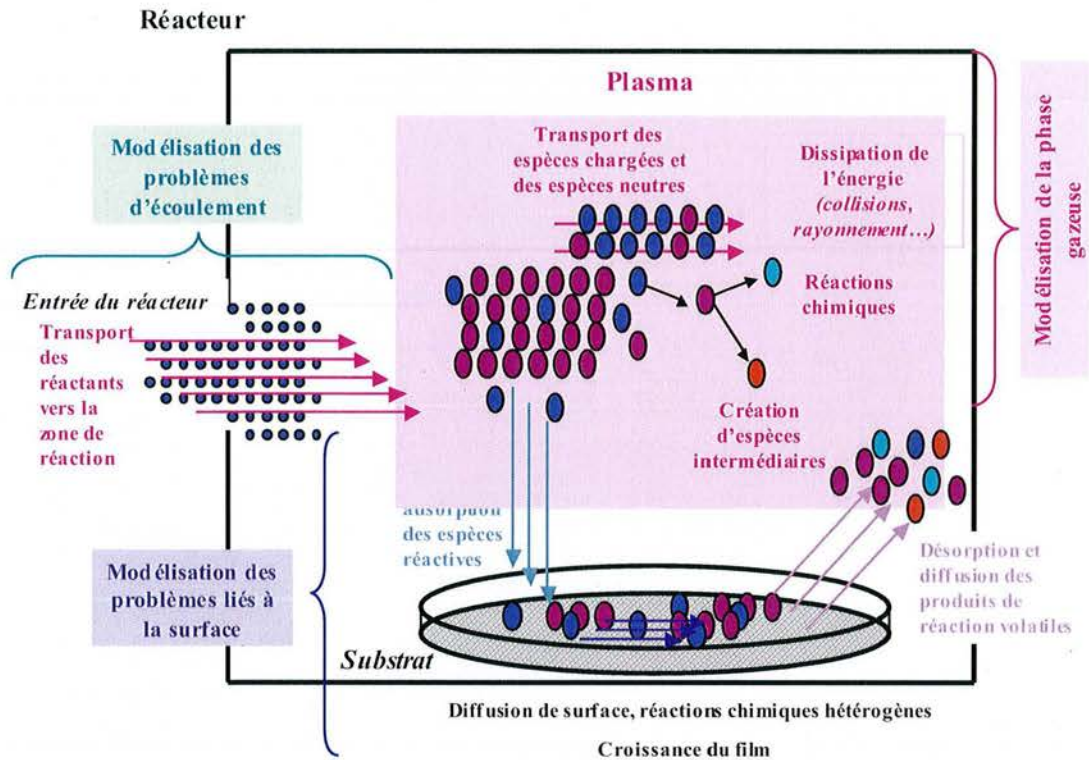


Figure 28 : Différents aspects liés à la modélisation d'un procédé de dépôt par plasma

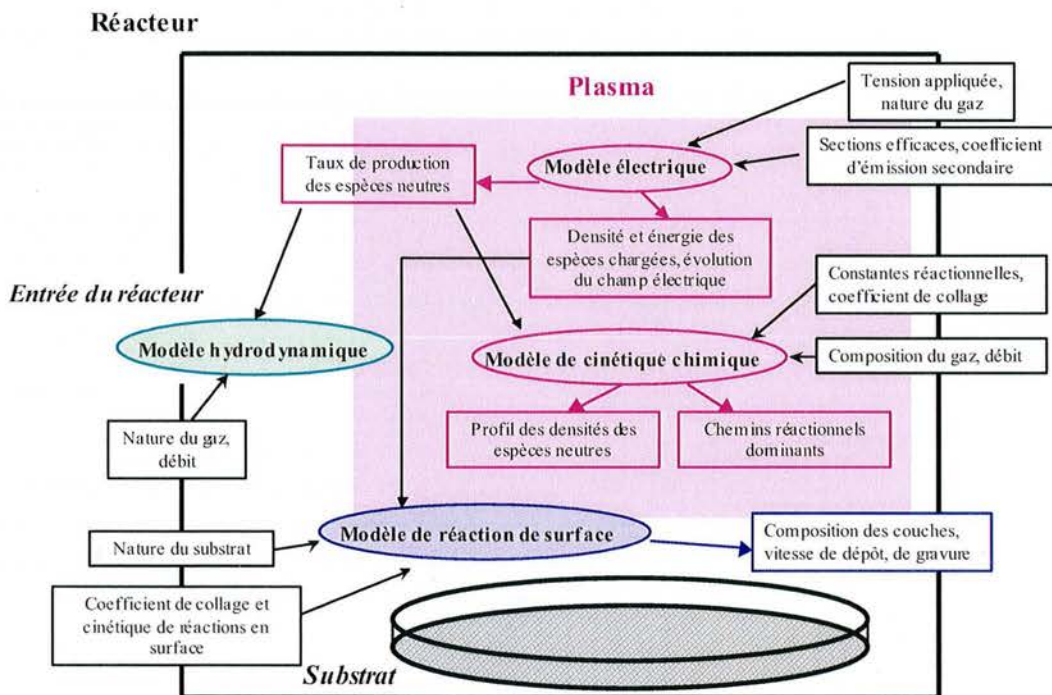


Figure 29 : Schéma synoptique des différents couplages entre les modèles nécessaires à une description complète d'un procédé PECVD

Le modèle réalisé est en mesure de prédire les propriétés de la surface, comme la quantité d'hydrogène, la vitesse de dépôt, la porosité et la rugosité du film. D'après les résultats obtenus, les propriétés des films dépendent de la fraction relative des radicaux dans le flux incident et la rugosité dépend du coefficient de collage des radicaux sur la surface ainsi que de la vitesse de dépôt. Une corrélation entre les lacunes du film et la teneur en hydrogène a aussi été mise en évidence.

Une autre approche, par un couplage entre un modèle fluide à une dimension et un code de Boltzmann, a été réalisée [Ble03] dans le cas de plasmas RF à couplage capacitif de silane, silane/hélium avec et sans ajout de faibles quantités de O₂ et N₂.

Les différentes espèces, électrons, ions, neutres, radicaux et espèces excitées, sont prises en compte par l'intermédiaire de 27 réactions électrons/neutres et 76 réactions chimiques ions/neutres et neutres/neutres.

Le modèle fluide est basé sur la résolution d'équations de bilan de conservation de la masse et de l'énergie pour chaque espèce, et de l'équation de Poisson. La méthode numérique adoptée est un schéma exponentiel de Sharfetter-Gummel avec une méthode implicite et un pas de temps de $9,2 \cdot 10^{-10}$ s.

Les coefficients de réactions électrons/neutres en fonction de l'énergie des électrons, sont obtenus par un code de résolution de l'équation de Boltzmann. Le couplage est fait de manière auto-cohérente ; le modèle fluide nécessite la connaissance de certains paramètres calculés par le code Boltzmann, et la composition gazeuse obtenue par le modèle fluide est indispensable au code Boltzmann.

D'autres modèles fluides traitant de plasma de silane ont été réalisés, en particulier des modèles à deux dimensions, développés dans le cas de plasma silane/hydrogène radiofréquence [Ler98, Sal02] pour le dépôt de a-Si:H. En plus du caractère électrique, la modélisation prend en compte les phénomènes thermique et chimique [Ler98]. La partie électrique permet de calculer les constantes de dissociation par impact électronique des molécules stables. Les profils de densité des radicaux dans le réacteur et la distribution radiale du coefficient de dépôt sur le substrat sont obtenus à partir du module décrivant la chimie du plasma, qui nécessite la connaissance des constantes de réaction, obtenus grâce à la modélisation électrique, du profil de température entre les deux électrodes, donné par le modèle thermique, et enfin, des coefficients cinétique issus de la littérature.

La partie électrique a été validée en comparant les résultats du modèle avec ceux obtenus par des mesures électriques et des mesures de spectroscopie d'émission, la partie chimique, par comparaison avec des résultats obtenus par LIF, par spectroscopie de masse et par des mesures de profilométrie.

Les dépôts de silice réalisés à partir de TEOS, utilisés principalement en microélectronique, ont fait l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales que de modélisation.

Pour un plasma de mélange O₂/TEOS, Raupp et al. [Rau92] ont développé un modèle de chimie couplé avec un modèle analytique de gaine, permettant de prédire le comportement de la vitesse de croissance en fonction de différents paramètres du procédé. Ce modèle prend en compte la production et la perte de O et O₂, mais néglige le rôle de TEOS et des produits issus de sa fragmentation. La production d'atomes d'oxygène apparaît comme étant le facteur limitant du processus de dépôt.

Stout et al. [Sto93] ont mis au point un modèle de chimie en insistant sur les processus de surface, dans le but d'expliquer les mécanismes de croissance du film de SiO₂. Pour cela, la simulation utilisée est de type Monte Carlo ; les précurseurs du dépôt assimilés à des particules sont dirigés vers le film en croissance puis s'adsorbent à la surface et diffusent de site en site jusqu'à être incorporés dans le film ou désorbés de la surface. Quatre processus de surface sont pris en compte : l'adsorption (ou le dépôt du précurseur), la diffusion de surface,

la désorption et la réaction avec les atomes d'oxygène. Les trois processus physiques sont l'incorporation de précurseurs du dépôt, la formation de lacunes et la pyrolyse.

Les réactions prises en compte sont la dissociation directe par impact électronique et l'oxydation.

A haute dilution de TEOS dans O_2 , les réactions d'oxydation sont considérées comme étant dominantes pour la production des précurseurs du dépôt, par rapport aux réactions ayant lieu par impact électronique. Les réactions entre O et les produits de la fragmentation de TEOS, à la surface, sont les principaux processus d'élimination du carbone. Les propriétés du film, ainsi que la vitesse de croissance et la teneur en carbone dans le film sont prévues peuvent être estimées par la modélisation.

Pour une meilleure description du plasma, il est nécessaire de coupler un modèle de surface avec un modèle de chimie de la phase gazeuse, en prenant en considération le TEOS. Ce couplage permet, entre autres, de déterminer les densités des produits issus de la fragmentation de TEOS et de l'oxygène atomique.

Ainsi, un modèle de cinétique de la phase gazeuse a été couplé à un modèle analytique de dépôt de SiO_2 , permettant l'obtention de la vitesse de dépôt en fonction des conditions de la décharge [Kim00].

Dans cette étude, la modélisation est basée sur la résolution du système d'équations de conservation pour les produits de fragmentation et pour l'oxygène atomique. Les paramètres, comme le coefficient de dissociation du précurseur, sont directement déduits de mesures expérimentales FTIR réalisées dans un réacteur RF à couplage capacitif équipé d'électrodes planes et parallèles.

Cependant, ce modèle ne permet pas de prédire la microstructure de SiO_2 , ni le taux de formation de lacunes ou la rugosité de la surface. Afin d'obtenir ces données, la solution est d'adopter une approche capable de décrire les phénomènes microscopiques et les interactions plasma-surface.

Une méthode de Monte Carlo est ainsi utilisée pour la réalisation d'un modèle de surface à trois dimensions basé sur l'étude de la croissance du film de SiO_2 [Rha01]. Les densités des neutres et des ions en fonction de la puissance, des flux de O_2 et de TEOS et de la pression, nécessaires dans le code de Monte Carlo, sont estimées en développant un modèle cinétique du plasma.

Nous terminerons cette synthèse bibliographique de la modélisation de procédés PECVD pour le dépôt de silice, par deux modèles traitant de décharge à base d'HMDSO.

Le premier consiste à modéliser la colonne positive d'une décharge luminescente DC d'argon avec un ajout d'hexaméthylsiloxane [Sch89]. Le champ électrique axial, le taux de production des ions par ionisation directe et Penning, les densités des métastables de l'argon et des électrons, sont calculés en fonction de la quantité d'HMDSO. Les taux de réactions pour les processus de collision électronique sont déterminés à l'aide de la fonction de distribution en énergie des électrons dans le plasma d'argon. Le modèle ainsi développé rend possible la confrontation des résultats obtenus avec ceux issus de mesures de sondes et par des techniques d'investigation expérimentales pour la formation de films minces dans la colonne positive de la décharge.

Enfin, un modèle simple décrivant le comportement des films polymères obtenus à partir d'une décharge RF d'HMDSO [Kim97] donne les concentrations des liaisons non cassées en fonction de la puissance injectée dans le plasma. Seule la dissociation par collision inélastique est prise en compte ; la recombinaison des composés issus de la dissociation est négligée.

Le choix d'un modèle, que ce soit un modèle de chimie, de surface et de cinétique ou le couplage entre deux de ces modèles, est complexe et dépend de ce que l'on recherche.

Pour justifier ce choix, et en particulier celui que nous avons fait, il faut prendre en compte les mécanismes principaux qui entrent en jeu dans le procédé PECVD et plus particulièrement les mécanismes de la décharge.

Dans un plasma, les gaines qui se forment au niveau des électrodes, jouent un rôle fondamental puisqu'elles permettent l'entretien de la décharge et contribuent au bilan énergétique des électrons. En effet, le champ électrique de gaine accélère les électrons et leur permet ainsi de gagner suffisamment d'énergie pour ioniser, contribuant de ce fait de façon très importante au bilan énergétique global.

La modélisation de la décharge passe donc dans un premier temps par la description de la forte corrélation entre le champ électrique et les phénomènes de transport des particules chargées, ce qui implique de développer un modèle électrique, permettant d'obtenir la production des espèces actives, c'est-à-dire des termes sources pour le modèle de chimie.

Il existe plusieurs façons de traiter numériquement le couplage entre les phénomènes de transport et le champ électrique, ce qui correspond aux différents modèles électriques existants : le modèle fluide, le modèle microscopique et le modèle hybride.

Le modèle macroscopique dit "fluide" prend en compte le couplage du transport des espèces chargées et du champ électrique.

Au lieu de décrire le transport des espèces chargées à partir des fonctions de distribution des vitesses, on fait le choix d'une description moins détaillée en utilisant des grandeurs moyennes. Les équations de transport sont alors les trois premiers moments de l'équation de Boltzmann.

Cependant, ce système d'équations n'est pas fermé. Pour être en mesure de le résoudre, il est nécessaire de faire des hypothèses de fermeture, par exemple sur le flux de chaleur ou sur la fonction de distribution des vitesses qui est inconnue, mais à partir de laquelle sont obtenues les grandeurs moyennes comme par exemple, les fréquences moyennes de collision.

Les approximations les plus couramment utilisées sont [Boe91] :

- L'Approximation de l'Energie Moyenne Locale (AEML) [Sal02], pour laquelle on suppose que les fréquences de collision et les autres grandeurs moyennes ne dépendent de la fonction de distribution locale que par l'intermédiaire de l'énergie moyenne locale des particules.
- L'Approximation du Champ électrique Local (ACL), qui concerne l'évaluation des coefficients de transport (mobilité, coefficient de diffusion, fréquences moyennes de collisions). Les propriétés de transport des particules ne dépendent que de l'intensité du champ électrique local. Le gain d'énergie des particules sous l'effet du champ électrique est compensé localement (dans l'espace et dans le temps) par les pertes dues aux collisions. On considère ainsi que la vitesse moyenne est reliée au champ électrique réduit E/P par l'intermédiaire d'une relation connue, relation qui n'est valable que si les électrons ont atteint un état d'équilibre pour lequel la vitesse moyenne est égale à la vitesse de dérive [Bel90].
- L'approximation du modèle à Deux Groupes d'Electrons (DGE) [Bel90, Boe96, Gui98].

Dans ce dernier cas, on traite séparément les électrons qui forment le corps de la fonction de distribution électronique de ceux émis par les électrodes sous l'effet du bombardement ionique et accélérés par le champ électrique qui forment la queue de la

fonction de distribution. Ces derniers sont, le plus souvent, traités sous forme d'un faisceau monoénergétique [Gui97].

Il est également possible de traiter le problème de façon *microscopique*. On résout alors simultanément l'équation de Poisson et les équations de Boltzmann pour les ions et les électrons. L'équation de Boltzmann ne pouvant se résoudre par des méthodes de différences finies ou d'éléments finis, ces modèles utilisent des méthodes particulières (PIC MCC) [Sch99, Lon00, Yan00, You03]

Cette approche consiste à suivre les trajectoires individuelles, dans l'espace des phases, d'un nombre fini de "super-particules", représentatives des espèces chargées, sous l'effet des collisions et du champ électrique, en prenant en compte l'évolution de ce dernier par résolution l'équation de Poisson.

Les solutions, obtenues à partir des méthodes PIC-MC (Particle In Cell- Monte-Carlo) pour décrire les phénomènes de transport, dans le cas de décharges hors équilibre, donnent les variations spatio-temporelles des fonctions de distribution des vitesses des particules.

Cependant, la difficulté est de rendre ces modèles auto-cohérents. Certains essais pour développer des modèles auto-cohérents basés sur des techniques de Monte-Carlo ou de méthode PIC ont été réalisés, mais les temps de calculs sont alors beaucoup trop longs, rendant ces simulations difficilement utilisables dans le cas de régimes collisionnels, et dans les gammes de pressions et de fréquences qui nous intéressent.

Le modèle hybride permet de passer outre la principale difficulté du modèle fluide, c'est-à-dire l'obtention des paramètres importants, qui dépendent de la fonction de distribution électronique qui est en général inconnue. On traite alors le transport des électrons de la queue de la fonction de distribution de façon microscopique (méthode Monte Carlo), en gardant une description fluide pour les électrons lents et les ions [Rev00, Boe96].

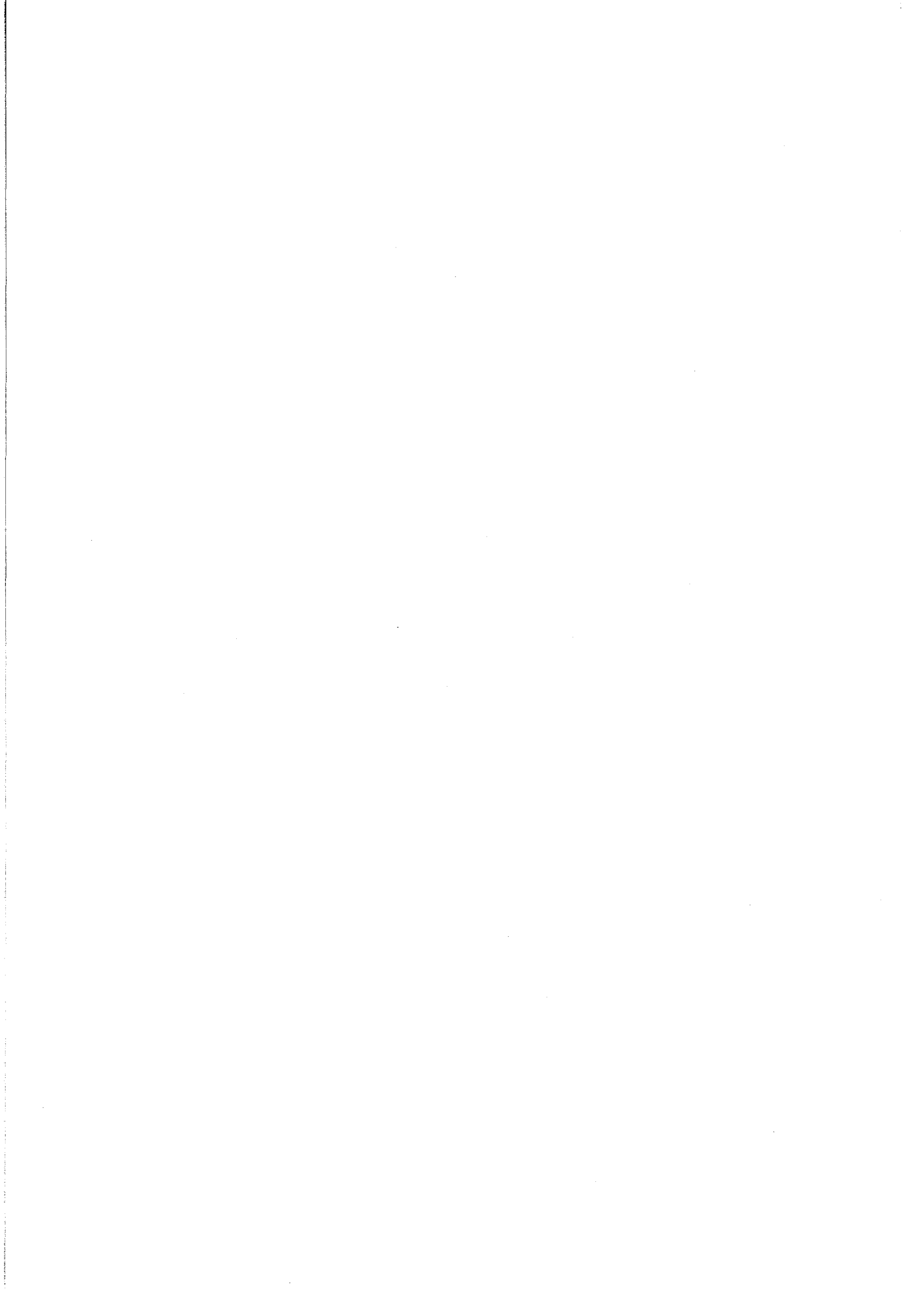
De nombreux travaux concernant l'élaboration de modèle électrique ont déjà été réalisés. Cependant ces travaux concernent des systèmes gazeux simples, tels que l'hélium [Bel90], l'azote [Gui98], l'hydrogène [Lon00], l'argon [Rev00], ou des mélanges plus complexes comme N₂O/He [You03] ; aucun modèle n'a été adapté au cas des plasmas de mélange oxygène/organosiliciés.

De plus, la description de la chimie du plasma, qui permet d'obtenir l'évolution des concentrations des espèces actives et l'étude des mécanismes de dissociation et de recombinaison des différents radicaux, est un élément indispensable à la connaissance de la décharge ce qui nécessite de coupler le modèle électrique avec un modèle de cinétique chimique, prenant en compte l'hydrodynamique des neutres.

Les modèles cinétiques développés jusqu'alors, sont constitués d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles, faisant intervenir la concentration des espèces, les constantes de réactions, les coefficients de collage, le débit de gaz ainsi que la géométrie du réacteur.

Cependant ces modèles, très souvent mono dimensionnels, se sont attachés à décrire des décharges ou essentiellement des post-décharges créées à partir de gaz ou de mélanges gazeux simples tels que l'azote [Gue97a] et les mélanges azote/oxygène [Gue97b, Pin03].

Malgré un grand nombre d'études, essentiellement expérimentales, concernant les plasmas de mélange oxygène/organosiliciés utilisés dans les procédés de dépôt de film de silice, aucun modèle, ni fluide, ni cinétique, n'a été à ce jour élaboré pour ces mélanges gazeux, notamment en raison de la complexité des molécules organiques dont les sections efficaces de dissociation ne sont pas connues. Ce manque de données actuelles explique le peu de modèles existants pour les plasmas à base d'HMDSO.



Chapitre II

Modélisation de la décharge

Dans ce chapitre nous présentons un modèle capable de décrire le comportement d'une décharge d'oxygène fonctionnant à moyennes fréquences et devant servir ensuite de base à la description d'un plasma $O_2/HMDSO$ où la dilution de l' $HMDSO$ reste élevée.

Le développement de ce modèle a été soumis aux contraintes suivantes. Tout d'abord, l'essentiel des données expérimentales de la littérature scientifique sur les plasmas d'oxygène et d'hexaméthylsiloxane sont disponibles à 13,56 MHz. Toutefois, le procédé industriel développé par ARCELOR, et dont ce travail de modélisation vise à établir les lois d'échelles pour obtenir des caractéristiques de revêtements précises sur de grandes dimensions, est prévu de fonctionner aux environs de 250 kHz.

Ensuite, les données élémentaires nécessaires à la prise en compte de l' $HMDSO$ dans le modèle, notamment les différentes sections efficaces de collision et plus particulièrement celle de dissociation par impact électronique sont inexistantes. Compte tenu de la complexité de ce précurseur organométallique, et des processus se produisant dans les décharges $O_2/HMDSO$, nous avons fait l'hypothèse que, d'un point de vue électrique, le plasma $O_2/HMDSO$ se comporte comme un plasma d'oxygène pur, tant que le taux de dilution de l' $HMDSO$ dans O_2 reste suffisamment faible ($O_2/HMDSO \geq 9$).

Nous avons donc choisi de développer un modèle capable de décrire le comportement du plasma en fonction de la fréquence de la tension de polarisation de l'électrode de puissance. En effet, parmi les différents modes d'entretien d'une décharge, le régime d'émission secondaire (régime γ), dominant dans les décharges DC et basse fréquence, n'est pas le plus adapté à ce type de procédé PACVD, le bombardement ionique des électrodes pouvant être néfaste à la qualité des films déposés. Il nous a alors paru intéressant de "quantifier", selon la fréquence de travail, l'importance relative de ce processus de création d'électrons, par rapport au régime α dans lequel les électrons nécessaires à l'ionisation du gaz sont accélérés par le mouvement oscillant des gaines de champ électrique. Notons cependant, que dans les décharges basse pression ($< 50\text{mTorr}$), c'est-à-dire en régime peu collisionnel, ce dernier mode de chauffage des électrons n'est plus dû au "wave-riding", mais à un chauffage "stochastique" ; les électrons ne sont alors plus "emportés" par la gaine en expansion, mais sont réfléchis par celle-ci. Ce mécanisme de chauffage stochastique des électrons est plus complexe que celui du "wave-riding" et le modèle fluide n'est plus suffisant pour décrire ce mécanisme ; il faut alors faire appel à un modèle particulière où hybride [Boe91]. Notons toutefois, que ce mécanisme de chauffage non collisionnel, abordé notamment par Lieberman [Lie02] et Godyak [God99] semble cependant devoir être remis en cause [Goz01a, Goz01b, Tur95]. En effet, ces auteurs montrent que le chauffage stochastique selon la théorie du "mur" sur lequel se réfléchissent les électrons est incomplète et qu'il faut prendre en compte des effets de pression qui interviennent pendant les phases d'expansion et de contraction de la gaine [Tur95], et que l'inertie des électrons et les effets transitoires ont également un rôle dominant et sont indispensables à la compréhension des mécanismes de chauffage des électrons associés aux gaines RF [God01a, God01b].

Par conséquent, aux pressions auxquelles nous travaillons ($> 500\text{mTorr}$), le régime est collisionnel et les deux principaux modes de chauffage des électrons sont l'émission secondaire (régime γ), et le "wave-riding", le chauffage stochastique pouvant être négligé.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, les modélisations auto-cohérentes de ce type de décharge par des méthodes particulières sont peu adaptées au cas qui nous intéresse (temps de calcul trop long). Pour pallier cet inconvénient, nous avons choisi d'utiliser une description fluide, en élaborant un modèle électrique qui permet de décrire le couplage entre

le champ électrique, déterminé à partir de l'équation de Poisson, et les phénomènes de transport des particules chargées, déterminés quant à eux par la résolution numérique des trois premiers moments de l'équation de Boltzmann. Ce modèle est alors auto-cohérent, c'est-à-dire que les fonctions de distribution des particules chargées dépendent de la répartition du champ électrique qui elle-même dépend des densités électroniques et ioniques.

Nous présentons tout d'abord les équations de transport des espèces, ainsi que les hypothèses à la base de ce modèle, puis les conditions initiales et conditions aux limites, la méthode numérique utilisée et les données concernant l'oxygène.

Nous terminons ce chapitre par la présentation des résultats du modèle et par une première validation de celui-ci, conduite à la seule fréquence de 13,56 MHz, d'une part faute d'avoir pu disposer pendant la durée ce travail d'un générateur à moyenne fréquence variable, et d'autre part, afin d'exploiter au mieux les données de la littérature scientifique sur les décharges O₂/HMDSO dans les chapitres III et IV

1. Equations de transport et hypothèses

1.1 Moments de l'équation de Boltzmann

Les équations de transport, à la base du modèle fluide développé, correspondent aux trois premiers moments de l'équation de Boltzmann. Avant de présenter le système d'équations décrivant le transport de chaque type de particule, nous allons tout d'abord rappeler brièvement les principales étapes d'établissement des moments de l'équation de Boltzmann qui s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (2.1)$$

où f désigne la fonction de distribution à un corps pour les particules de masse m , et dépend du temps (t) et des vecteurs position (\vec{r}) et vitesse (\vec{v}) des particules. L'équation d'évolution de la fonction de distribution (éq. 1) fait intervenir la somme des forces extérieures (\vec{F}) agissant sur les particules et l'interaction entre particules, représentée par le terme de collision $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$.

L'intégration de l'équation (2.1) dans l'espace des vitesses conduit au premier moment de l'équation de Boltzmann, également appelé équation de continuité qui représente l'évolution de la densité de particules :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (n\vec{u})}{\partial \vec{r}} = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d^3v \quad (2.2)$$

où n est la densité des particules et \vec{u} leur vitesse moyenne définie par :

$$\vec{u} = \frac{\int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v}{\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v} = \frac{1}{n} \int \vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v \quad (2.3)$$

En multipliant l'équation de Boltzmann par $m\vec{v}$, puis en l'intégrant dans l'espace des vitesses, nous obtenons le second moment de cette équation, qui exprime la conservation de la quantité de mouvement :

$$\frac{\partial(mn\bar{u})}{\partial t} + \frac{\partial(mn\bar{u}\bar{u})}{\partial \vec{r}} - n\vec{F} + \frac{\partial \bar{P}}{\partial \vec{r}} = \int m\bar{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d^3v \quad (2.4)$$

où \bar{P} est le tenseur de pression cinétique, défini par :

$$\bar{P} = m \int (\bar{v} - \bar{u})(\bar{v} - \bar{u}) f(\vec{r}, \bar{v}, t) d^3v \quad (2.5)$$

Enfin, le troisième moment de l'équation de Boltzmann, est obtenu en multipliant l'équation (2.1) par $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m\bar{v}\bar{v}$ et en intégrant dans l'espace des vitesses. On obtient alors l'équation de conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial(n\bar{\varepsilon})}{\partial t} + \frac{\partial(n\bar{u}\bar{\varepsilon})}{\partial \vec{r}} + \frac{\partial(\bar{u}\bar{P})}{\partial \vec{r}} - n\bar{u}.\vec{F} + \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \vec{r}} = \frac{1}{2} \int m\bar{v}\bar{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c d^3v \quad (2.6)$$

où \bar{Q} est le flux de chaleur défini par :

$$\bar{Q} = m \int (\bar{v} - \bar{u})(\bar{v} - \bar{u})(\bar{v} - \bar{u}) f(\vec{r}, \bar{v}, t) d^3v \quad (2.7)$$

Ce système d'équations, composé des équations de conservation, est un système indéterminé. Il est donc nécessaire de faire une hypothèse pour "fermer" le système et pouvoir le résoudre. L'hypothèse que nous avons retenue consiste à considérer le mouvement des particules comme un écoulement adiabatique [Del94] c'est-à-dire en supposant $\frac{\partial \bar{Q}}{\partial \vec{r}} = 0$.

La description du plasma peut alors être obtenue en résolvant les équations de conservation (éq. 2.2, 2.4 et 2.6) pour chaque type de particule. Outre l'hypothèse de fermeture, nous supposons que la pression cinétique est isotrope et que le gaz de particules se comporte comme un gaz parfait. L'expression de la pression cinétique se simplifie alors et devient : $P = nk_B T$.

De plus, la modélisation développée étant monodimensionnelle, des simplifications vont apparaître dans les équations de transport, les grandeurs vectorielles ou tensorielles telles que \bar{v} et $\bar{\varepsilon}$ devenant alors des grandeurs scalaires. De même, les intégrales triples des termes collisionnels (membres de droite des équations de transport) vont se simplifier en intégrales simples sur la vitesse. Par soucis de simplification d'écriture, nous écrirons ces termes sous forme du bilan d'un terme de création (S) et d'un terme de perte (P), chacun de ces termes étant affecté de l'exposant correspondant à la nature de la grandeur transportée¹.

Pour l'ensemble du système d'équations de conservation, la fonction de distribution des électrons lents est supposée maxwellienne.

Enfin, nous considérons que la seule force extérieure qui agit sur les particules chargées (supposées monochargées) est la force de Laplace.

¹ Dans toutes les équations qui suivent, les exposants n, u et ε indiquent des termes concernant respectivement la densité, la vitesse moyenne et l'énergie des particules considérées.

1.2 Equations de transport des électrons

Dans une décharge luminescente telle que celle étudiée, il est nécessaire de distinguer les électrons émis par la cathode sous l'effet du bombardement ionique de ceux créés dans la lueur négative. En effet, les électrons issus du bombardement ionique sont fortement accélérés dans la gaine cathodique et perdent leur énergie par des processus collisionnels inélastiques dans la lueur négative. En revanche, l'énergie acquise par les électrons dans la lueur négative est instantanément perdue par collisions. Aussi, nous avons fait l'hypothèse de l'existence de deux groupes d'électrons [Ing78, Phe87, Bel90b, Gui97]. Le premier groupe, représentant les électrons issus du bombardement ionique, est décrit comme un faisceau monocinétique, alors que le deuxième groupe, composé des électrons "lents" créés dans la lueur négative, est décrit comme un fluide d'électrons. Par la suite, la terminologie "électrons rapides ou lents" désignera ces deux populations respectivement.

Les équations de transport des électrons lents (indice e) s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial(n_e u_e)}{\partial x} = S_e^n - P_e^n \end{array} \right. \quad (2.8a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(n_e m u_e)}{\partial t} + \frac{\partial(n_e m u_e u_e)}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial x} - n_e e E = S_e^u - P_e^u \end{array} \right. \quad (2.8b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(n_e \varepsilon_e)}{\partial t} + \frac{\partial(n_e u_e \varepsilon_e)}{\partial x} + \frac{\partial(P u_e)}{\partial x} - n_e e u_e E = S_e^\varepsilon - P_e^\varepsilon \end{array} \right. \quad (2.8c)$$

Le terme de création d'électrons lents (S_e^n) est le résultat de différents processus qui se produisent dans la lueur négative.

Il faut tout d'abord prendre en compte l'ionisation par les deux groupes d'électrons. Dans la chute cathodique, si la valeur du champ électrique est supérieure à 250V/cm, on suppose que l'ionisation par les électrons du faisceau crée des électrons qui iront rejoindre le corps du faisceau. Dans le cas contraire (valeur du champ électrique inférieure ou égale à 250V/cm) les électrons créés seront considérés comme lents.

Dans la lueur négative, les électrons créés par ionisation sont tous considérés comme lents. De plus dans cette même zone, s'il n'y a pas d'ionisation, les électrons éventuels du faisceau, qui perdent leur énergie dans la lueur négative par collisions élastiques, rejoignent le corps des électrons lents. Ce terme de création d'électrons lents est donc également un terme de perte des électrons du faisceau.

Le terme d'ionisation s'écrit de la façon suivante :

$$N_i \times n_e \times \frac{\int \vec{v} f(\vec{v}) \sigma_i(\vec{v}) d\vec{v}}{\int f(\vec{v}) d\vec{v}} \quad (2.9)$$

où N_i et σ_i sont respectivement, la densité et la section efficace d'ionisation de l'espèce i (O_2 et O) [Hwa 96, Maj97].

Enfin, des électrons lents sont créés dans la lueur négative par collisions inélastiques entre espèces lourdes, en particulier par neutralisation des ions négatifs.

Le terme de perte P_e^n , nul dans la chute cathodique, représente la perte d'électrons lents par collisions inélastiques dans la lueur négative.

Dans l'équation de la quantité de mouvement (2.8b) le terme de création (S_e^u) est nul. Les pertes de quantité de mouvement sont dues aux collisions élastiques et inélastiques et le terme de perte (P_e^n) dépend essentiellement de la fréquence de collision. Dans le cas d'une situation d'équilibre (décharge stationnaire et uniforme) [Bay86a, Bay86b], la fréquence de collision peut s'exprimer en fonction de la mobilité des électrons et dépend donc uniquement du champ électrique réduit (E/P). On a alors :

$$\nu(E/P) = \frac{e}{m} \frac{1}{\mu(E/P)} = \frac{e}{m} \frac{E}{w(E/P)} \quad (2.10)$$

et

$$P_e^u = -nm\vec{u}\nu(E/P) \quad (2.11)$$

où ν représente la fréquence de collision élastique et w la vitesse de dérive.

Les électrons n'étant pas en équilibre avec le champ électrique local, on fait l'hypothèse que le terme d'interaction macroscopique dépend, de la même manière qu'en situation d'équilibre, de la température électronique T_e . Cependant, celle-ci n'est plus constante (situation hors équilibre) et la fréquence de collision doit être exprimée comme une fonction de la température électronique calculée à l'aide de l'équation d'énergie : $\nu(E/P) = \nu(\psi(T_e))$, où ($\psi(T_e)$) est une fonction permettant de déterminer le champ électrique réduit en fonction de la température électronique. L'équation (11) devient alors :

$$P_e^u = -nm\vec{u}\nu(\psi(T_e)) \quad (2.12)$$

Pour l'équation de conservation de l'énergie (2.8c), l'énergie thermique est supposée grande devant l'énergie de dérive. L'énergie ε_e du gaz d'électrons lents est donc limitée à l'énergie d'agitation thermique, c'est-à-dire : $\varepsilon_e = \frac{3}{2}k_B T_e$.

Pour expliciter le terme de collision dans l'équation (2.8c), nous considérons tout d'abord son expression dans le cas où les électrons lents sont supposés en équilibre avec le champ électrique local (E). Dans ce cas, ce terme de collision s'écrit :

$$S_e^\varepsilon - P_e^\varepsilon = \frac{3}{2}k_B T_e S_e^n - n_e w(E/P)E \quad (2.13)$$

Comme précédemment, l'équilibre des électrons lents avec le champ électrique n'étant pas réalisé, la vitesse de dérive et le champ électrique dans l'équation (2.13) sont exprimés en fonction de la température électronique calculée à partir de l'équation d'énergie, ce qui conduit à :

$$S_e^\varepsilon - P_e^\varepsilon = \frac{3}{2}k_B T_e S_e^n - n_e w(\psi(T_e))\psi(T_e) \quad (2.14)$$

Pour ce qui concerne les électrons du faisceau (indice f), ceux-ci étant supposés monocinétiques, il y a donc une équation commune pour la quantité de mouvement et pour l'énergie, que nous avons écrite sous forme d'une équation d'énergie. Les équations de transport pour les électrons du faisceau s'écrivent alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_f}{\partial t} + \frac{\partial(n_f u_f)}{\partial x} = S_f^n - P_f^n \end{array} \right. \quad (2.15a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial(n_f \varepsilon_f)}{\partial t} + \frac{\partial(n_f u_f \varepsilon_f)}{\partial x} - n_f e u_f E = S_f^\varepsilon - P_f^\varepsilon \end{array} \right. \quad (2.15b)$$

Le terme de source S_f^n prend en compte la création d'électrons par ionisation, par les électrons du faisceau et par collisions inélastiques, dans la chute cathodique.

Les électrons du faisceau sont perdus par collisions inélastiques dans la chute cathodique d'une part, et par refroidissement dans la lueur négative d'autre part. Les électrons du faisceau perdus par collisions élastiques dans la lueur négative, rejoignent le corps des électrons lents. Le terme de perte de ce processus s'écrit :

$$- N n_f |u_f| \sigma_{el}(\varepsilon) \quad (2.16)$$

où N est la densité du gaz neutre et $\sigma_{el}(\varepsilon)$ est la section efficace de collision élastique.

Dans l'équation de l'énergie (2.15b), le terme S_f^ε est nul (pas de gain d'énergie par collisions) et le terme de perte P_f^ε est nul dans la lueur négative. Dans la chute cathodique, le terme de perte par collision s'exprime comme la somme de tous les processus de collisions :

$$P_f^\varepsilon = N n_f u_f \sum_k \varepsilon_k \sigma_k(\varepsilon) \quad (2.17)$$

où N est la densité du gaz neutre, ε_k est l'énergie seuil du processus "k" de collision, $\sigma_k(\varepsilon)$ représente la section efficace de ce processus et l'énergie est telle que $\varepsilon = \frac{1}{2} m_e u_f^2$.

1.3 Equations de transport des ions

La mobilité des ions étant beaucoup plus faible que celle des électrons, on néglige le terme de dérive temporelle $\frac{\partial(mn\bar{u})}{\partial t}$; les ions sont alors supposés en équilibre avec le champ électrique local.

Le régime est supposé collisionnel et les variations du champ électrique entre deux collisions sont supposées nulles. Le flux d'ions est donc représenté par un terme de dérive (\vec{w} , vitesse de dérive) et un terme de diffusion (D, coefficient de diffusion). Les termes de dérive et de diffusion sont obtenus dans le cadre de l'approximation du champ local (ACL) ; on prend pour ces termes, les valeurs d'équilibre local calculées pour le champ électrique local.

L'équation de conservation de la quantité de mouvement pour les ions s'écrit alors :

$$nu = nw - \frac{\partial(nD)}{\partial x} \quad (2.18)$$

avec
$$D = \mu \frac{k_B T}{e} = \frac{k_B T}{m\nu} \quad (2.19)$$

Les équations de transport pour les ions positifs (indice p) s'écrivent donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_p}{\partial t} + \frac{\partial(n_p u_p)}{\partial x} = S_p^n - P_p^n \\ n_p u_p = n_p w_p - \frac{\partial(n_p D_p)}{\partial x} \end{array} \right. \quad (2.20a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_p}{\partial t} + \frac{\partial(n_p u_p)}{\partial x} = S_p^n - P_p^n \\ n_p u_p = n_p w_p - \frac{\partial(n_p D_p)}{\partial x} \end{array} \right. \quad (2.20b)$$

La création d'ions positifs (S_p^n) est due à l'ionisation, que ce soit dans la chute cathodique ou la lueur négative. Le terme de perte (P_p^n) prend en compte les pertes par collisions inélastiques.

L'oxygène étant un gaz électronégatif, les équations de transport pour les ions négatifs (indice n) s'écrivent de la même façon que pour les ions positifs, soit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_n}{\partial t} + \frac{\partial(n_n u_n)}{\partial x} = S_n^n - P_n^n \\ n_n u_n = n_n w_n - \frac{\partial(n_n D_n)}{\partial x} \end{array} \right. \quad (2.21a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_n}{\partial t} + \frac{\partial(n_n u_n)}{\partial x} = S_n^n - P_n^n \\ n_n u_n = n_n w_n - \frac{\partial(n_n D_n)}{\partial x} \end{array} \right. \quad (2.21b)$$

1.4 Equation de Poisson

Le calcul du champ électrique E vérifie :

$$V_G = \int_0^d E(x) dx \quad (2.22)$$

avec d la distance interélectrodes et V_G le potentiel appliqué. L'équation de Poisson s'écrit alors :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial x} = \frac{|e|}{\varepsilon_0} (n_p - n_e - n_f - n_n) \quad (2.23)$$

2. Conditions aux limites - Conditions initiales

La résolution des équations de transport couplées à l'équation de Poisson nécessite de se fixer des conditions aux limites du système, c'est-à-dire aux électrodes.

Tout d'abord, le bombardement ionique de la cathode provoque l'émission d'électrons dont le flux est déterminé, par :

$$n_{f1} u_{f1} = -\gamma n_p(x=0) u_p(x=0) \quad (2.24)$$

où

$$n_{f2} u_{f2} = -\gamma n_p(x=d) u_p(x=d) \quad (2.25)$$

selon que la cathode se trouve en $x=d$ ou en $x=0$, ceci étant déterminé par la valeur du champ électrique à l'instant considéré. Dans ces équations, γ représente le coefficient d'émission

électronique secondaire, c'est-à-dire le nombre d'électrons émis de la surface de l'électrode par ion incident ; $n_{f1}u_{f1}$ et $n_{f2}u_{f2}$ correspondent aux flux d'électrons "rapides" sur l'électrode de gauche (indice 1) et sur celle de droite (indice 2).

Il est commode de parler d'électrodes de gauche ($x = 0$) et de droite ($x = d$) dans le modèle, puisque nous travaillons à une dimension suivant x . Nous utilisons donc cette description à toute fin pratique.

Le flux d'ions arrivant sur la cathode est de ce fait égal soit à :
 $n_p(x=0)u_p(x=0) = n_p(x=0)w_p(x=0) - \frac{\partial(n_p(x=0)D_p)}{\partial x}$, si l'électrode de droite joue le rôle cathode à cet instant du cycle RF soit à :
 $n_p(x=d)u_p(x=d) = n_p(x=d)w_p(x=d) - \frac{\partial(n_p(x=d)D_p)}{\partial x}$ si l'électrode de gauche joue le rôle de cathode à cet instant.

Par ailleurs, la densité des ions est supposée nulle à l'anode.

La densité des électrons lents est supposée nulle à la cathode, puisque ces électrons sont repoussés par le fort champ électrique au voisinage de la gaine.

L'énergie moyenne de ces électrons émis sous l'effet du bombardement ionique est fixée à :

$$\varepsilon_{f1}(x=0) = \varepsilon_{f2}(x=d) = 1 eV \quad (2.26)$$

Par ailleurs, il est nécessaire de s'imposer une condition fixant la "frontière" entre la chute cathodique et la lueur négative. Nous avons choisi cette limite au point d'espace où la valeur du champ électrique est inférieure à 10 V/cm. Cette valeur a été choisie arbitrairement, sachant que pour des valeurs de champ électrique comprises entre quelques V/cm et 50 V/cm, les résultats du modèle n'apportent pas de changements significatifs.

De plus, on suppose que la création d'électrons aux électrodes par d'autres processus que celui de l'émission secondaire est négligeable.

Les deux électrodes identiques (décharge capacitive symétrique) sont alimentées par une tension alternative, telle que la différence de potentiel, de pulsation ω et d'amplitude V_{RF} , entre ces électrodes est :

$$V_G = V_{RF} \cos(\omega t) \quad (2.27)$$

3. Méthode numérique

Le code numérique spatio-temporel utilisé a été développé, à l'origine, par Bayle et al. [Bay86a, Bay86b]. La résolution des équations se fait par une méthode aux différences finies avec un schéma centré.

L'équation de transport monodimensionnelle pour une grandeur ρ est la suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial x} = S \quad (2.28)$$

où S est un terme source et $\langle v \rangle$ définit une grandeur moyennée sur la fonction de distribution. Si Δt et Δx sont les pas de temps et d'espace respectivement, la discrétisation de cette équation, en utilisant un schéma explicite conduit à :

$$\left(\frac{\rho_i^{t+\Delta t} - \rho_i^t}{\Delta t} \right) + \left(\frac{(\rho \langle v \rangle)_{i+\frac{1}{2}}^t - (\rho \langle v \rangle)_{i-\frac{1}{2}}^t}{\Delta x} \right) = S \quad (2.29)$$

où les indices représentent les pas d'espace et les exposants correspondent aux pas de temps. L'utilisation d'un schéma centré conduit à l'expression des termes $(\rho \langle v \rangle)_{i+\frac{1}{2}}^t$ et $(\rho \langle v \rangle)_{i-\frac{1}{2}}^t$:

$$(\rho \langle v \rangle)_{i\pm\frac{1}{2}}^t = \left(\frac{(\rho)_{i\pm 1}^t + (\rho)_i^t}{2} \right) \left(\frac{\langle v \rangle_{i\pm 1}^t + \langle v \rangle_i^t}{2} \right) \quad (2.30)$$

et l'équation de transport (28) discrétisée s'écrit :

$$\rho_i^{t+\Delta t} = \rho_i^t - \frac{\Delta t}{\Delta x} \left\{ \left(\frac{\rho_{i+1}^t + \rho_i^t}{2} \right) \left(\frac{\langle v \rangle_{i+1}^t + \langle v \rangle_i^t}{2} \right) \right\} + \frac{\Delta t}{\Delta x} \left\{ \left(\frac{\rho_{i-1}^t + \rho_i^t}{2} \right) \left(\frac{\langle v \rangle_{i-1}^t + \langle v \rangle_i^t}{2} \right) \right\} + S \Delta t \quad (2.31)$$

Le schéma centré, conservatif et strictement positif, (c'est-à-dire que la solution numérique d'une fonction positive n'a que des valeurs positives), entraîne l'existence d'oscillations parasites, sans signification physique, pouvant aller jusqu'à l'obtention de résultats négatifs. Afin de résoudre ce problème d'oscillations parasites, nous avons appliqué à la méthode des différences finies, une technique de correction de flux FCT (Flux Corrected Transport) développée par Boris et Book [Bor76].

Cette méthode FCT (Annexe A) se fait en deux étapes. Tout d'abord, une diffusion numérique est appliquée en tout point, puis elle est annulée là où elle n'est pas nécessaire.

La distance interélectrodes, fixée à 4 cm, est divisée en $N = 160$ cellules identiques, ce qui correspond à un pas d'espace $\Delta x = 0,25 \text{ mm}$. Ces N cellules sont centrées en N points régulièrement espacés, pour lesquels les équations aux dérivées partielles sont discrétisées.

Le critère de stabilité CFL [Cou28] impose : $u \frac{\Delta t}{\Delta x} \leq \frac{1}{2}$, où u est la vitesse des particules les plus rapides. Le respect de ce critère signifie que le transport des particules ne peut se faire que d'une cellule d'espace vers une cellule immédiatement contiguë. Δt doit alors être choisi petit, dans notre cas : $\Delta t = 1.10^{-11} \text{ s}$.

Notre modèle électrique a été conçu à partir d'un modèle de décharge continue en azote élaboré par E. Guiberteau et al. [Gui97, Gui98].

L'adaptation de ce modèle à notre situation a nécessité non seulement des changements concernant les paramètres d'entrée, comme la mobilité, les sections efficaces, mais aussi la prise en compte du caractère électronégatif de l'oxygène.

De plus, ces modifications ont également concerné le caractère alternatif de la différence de potentiel entre les électrodes.

4. Données pour l'oxygène

Ainsi que nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les processus collisionnels de perte et de création de particules font intervenir des collisions inélastiques dont il est nécessaire de connaître la nature et les sections efficaces d'interaction, ou à défaut, les coefficients macroscopiques de réaction.

Les réactions de collision prises en compte dans le modèle fluide sont répertoriées dans le tableau 4, avec les constantes de réaction correspondantes.

<i>Réactions</i>		<i>Constantes cinétiques</i>
attachement dissociatif	$O_2 + e^- \rightarrow O + O^-$	$K_1 = 7,74 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Fou84]
échange de charge	$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	$K_2 = 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Snu71]
détachement associatif	$O^- + O \rightarrow e^- + O_2$	$K_3 = 1,40 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Mee98]
échange de charge	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$K_4 = 3,30 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Kos92]
recombinaison dissociative	$e^- + O_2^+ \rightarrow 2O$	$K_5 = 2,10 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Tak98]
recombinaison	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$K_6 = 9,60 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Tak98]
neutralisation	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow 2O_2$	$K_7 = 4,20 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Tak98]
dissociation	$e^- + O_2 \rightarrow e^- + O + O$	$K_8 = 3,91 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Fou84]
attachement	$e^- + 2O_2 \rightarrow O_2 + O_2^-$	$K_9 = 1,82 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [Fou84]
ionisation	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^+ + 2e^-$	$\sigma_{O_2}(\epsilon)$ [Hwa96]
ionisation	$O + e^- \rightarrow O^+ + 2e^-$	$\sigma_O(\epsilon)$ [Maj97]
excitation électronique	$O_2 + e^- \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + e^-$	$K_{10} = 3,41 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Fou84]
attachement dissociatif	$O_2(a^1\Delta_g) + e^- \rightarrow O^- + O$	$K_{11} = 7,57 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Fou84]

Tableau 4: Ensemble des réactions chimiques utilisées dans le modèle fluide

Afin de simplifier la modélisation, nous avons fait le choix de travailler avec les constantes de réactions plutôt qu'avec les sections efficaces, et de considérer que ces réactions ont uniquement lieu dans la lueur négative lorsque l'énergie des électrons est trop faible pour ioniser les molécules du gaz. Ceci peut se justifier par le fait que ces réactions mettent en jeu des électrons de faible énergie. Cette simplification peut avoir comme conséquence de sous-estimer la densité des ions négatifs, comme nous le verrons par la suite. Il sera, à l'avenir, possible d'introduire les sections efficaces de ces processus pour améliorer le caractère prédictif du modèle, notamment en fonction de la puissance dissipée.

Les sections efficaces d'ionisation par impact électronique de O_2 [Hwa96] et de O [Maj97], que nous avons considérées dans le calcul du terme source, sont représentées sur les figures 30 et 31 respectivement.

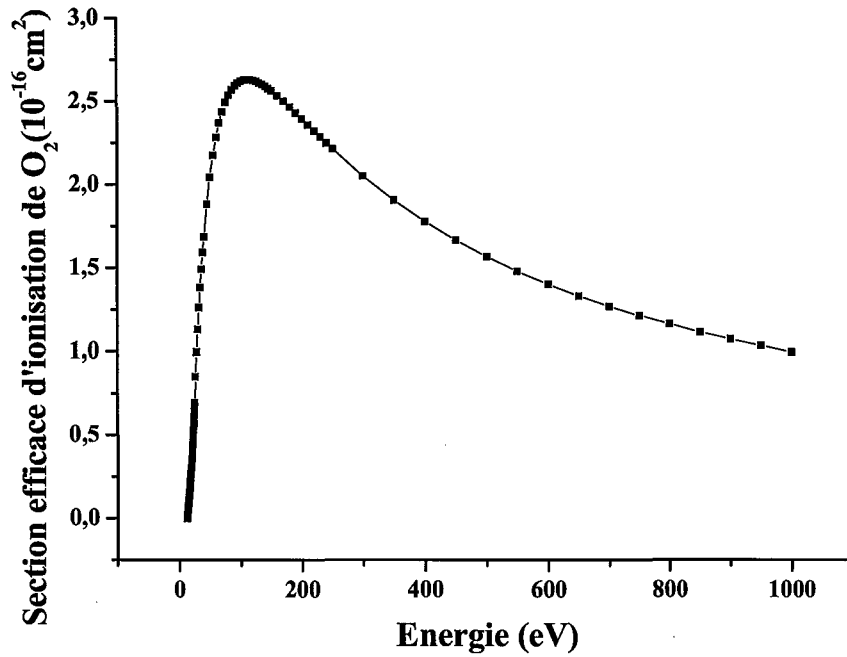


Figure 30 : Section efficace d'ionisation de O₂ par impact électronique [Hwa96.]

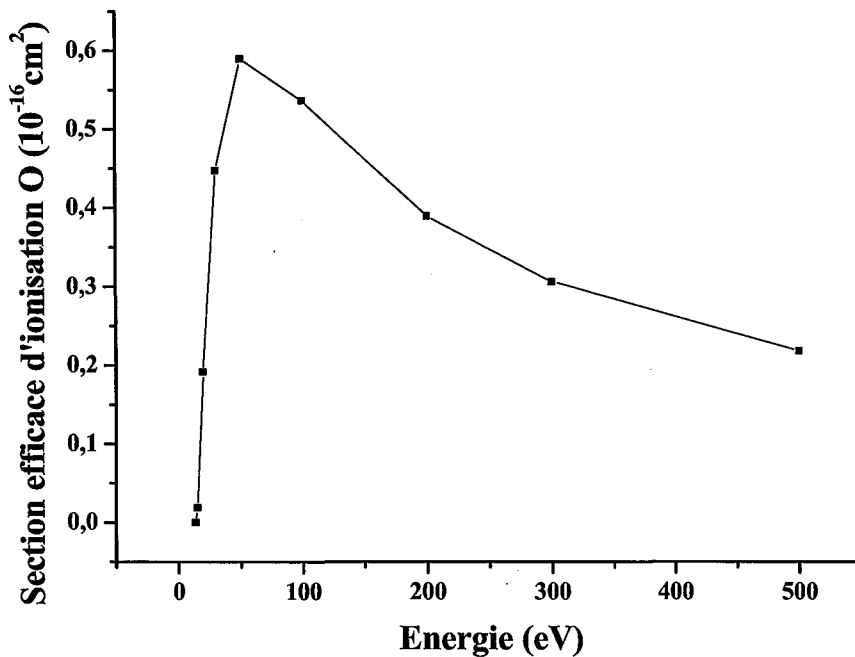


Figure 31 : Section efficace d'ionisation de O par impact électronique [Maj97]

L'expression de la vitesse de dérive des électrons en fonction du champ réduit ($w(E/P)$ qui intervient dans l'équation (12)), est extraite de la littérature [Siglo]. La base de données ne fournissant que des valeurs discrètes, nous avons approximé ces données par une courbe analytique définie par morceaux. Les données issues de la base ainsi que les approximations linéaires sont représentées sur la figure 32.

Enfin, la température électronique est également déterminée par une fonction qui dépend de E/P. Les données, issus de la littérature [Siglo], ont été exploitées de la même façon que pour la vitesse de dérive. Les données et les approximations sont représentées sur la figure 33.

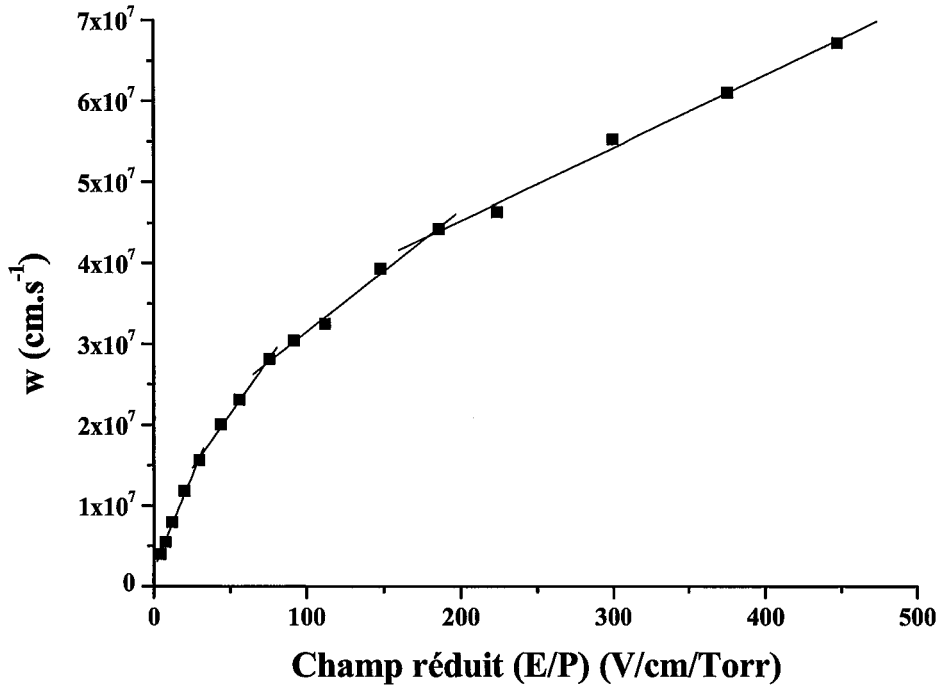


Figure 32 : Vitesse de dérive des électrons pour une décharge d'O₂ en fonction du champ réduit [Siglo]

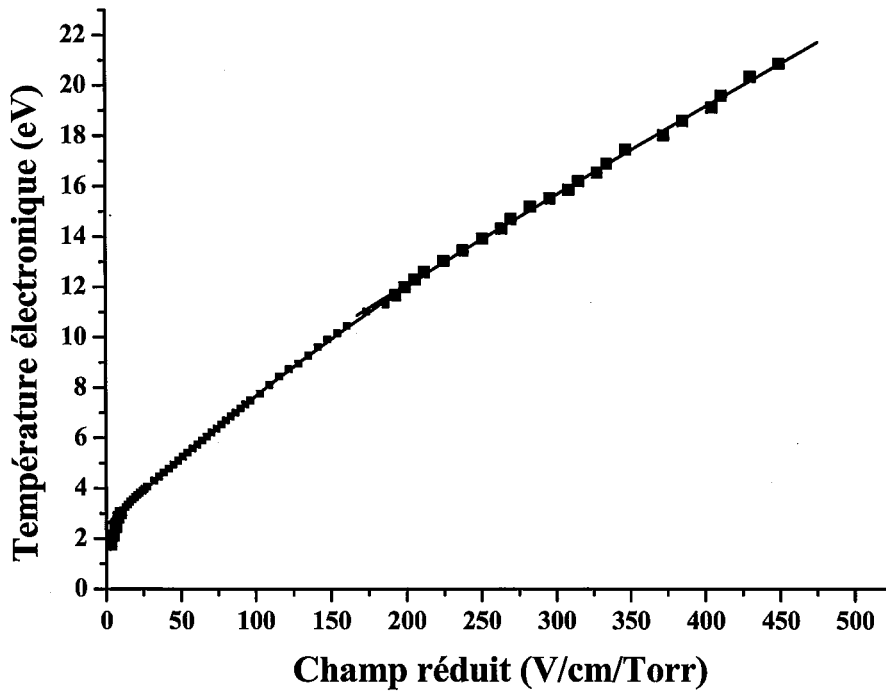


Figure 33: Température électronique en fonction du champ réduit [Siglo]

5. Résultats et première validation du modèle fluide en radio-fréquence

Dans ce paragraphe, nous conduisons une première validation du code de calcul en radio-fréquence, essentiellement en raison de la disponibilité d'un générateur fonctionnant à 13,56 MHz et de l'importance des résultats expérimentaux en plasma O₂/HMDSO dans la littérature scientifique.

Cette première étape devra être complétée par une étude expérimentale en fonction de la fréquence lorsque celle-ci décroît de 13,56 MHz jusqu'aux environs de 250 kHz, fréquence qui sera probablement retenue pour le procédé industriel. En règle générale, le régime γ d'entretien des décharges dont nous verrons qu'il n'est plus négligeable dès que la fréquence se situe en dessous du mégahertz, est négligé à 13,56 MHz. Dans ces conditions, la détermination du coefficient d'émission électronique secondaire est sinon hasardeuse du moins approximative. Nous verrons toutefois dans ce qui suit (cf fig.48), que l'émission électronique représente à 13,56 MHz environ 10 % la vitesse d'ionisation totale, dans les conditions expérimentales retenues. Ainsi, a-t-il été possible de proposer une valeur de γ dont l'ordre de grandeur est acceptable et, disposant de cette valeur, de prédire ensuite le comportement du plasma à des fréquences inférieures au mégahertz. Cette simulation, qui nécessitera une validation spécifique dans l'avenir, présente toutefois l'intérêt de répondre à la problématique initiale, à savoir la description du comportement d'une décharge d'oxygène entre quelques centaines de kHz et 13,56 MHz.

5.1 Résultats du modèle fluide en radio-fréquence

Le modèle fluide nous permet d'obtenir les paramètres importants de la décharge, comme l'évolution du champ électrique, la densité des espèces chargées et la variation du courant.

Les résultats du code numérique en régime RF (figures 34 à 42) ont été obtenus pour une pression de 0,6 Torr, une distance interélectrodes $d = 4$ cm et une fréquence de 10 MHz. L'amplitude de la tension appliquée a été choisie à $V_{RF} = 1300$ V. Le coefficient d'émission secondaire γ , quant à lui, a été fixé à $6 \cdot 10^{-4}$ (cf. validation du modèle § 5.2).

L'état quasi-stationnaire est obtenu aux environs de 10 μ s, ce qui correspond à 100 périodes (figure 34).

La variation du courant et de la tension de décharge en fonction de la distance interélectrodes sont présentés sur la figure 35, sur laquelle nous voyons clairement le déphasage entre le courant et la tension appliquée, qui est d'environ $\pi/2$, caractéristique des décharges capacitives.

Au début de la période (T), c'est-à-dire à $t = 0$ T, le champ est maximal sur l'électrode de gauche, qui joue alors le rôle de cathode. Puis au bout d'un quart de période, le champ a diminué sur l'électrode de gauche, et on voit apparaître une gaine sur l'électrode de droite. Nous avons donc, à cet instant, présence simultanée d'une gaine sur chaque électrode. Entre le début du cycle RF et le quart du cycle, la gaine s'est contractée sur l'électrode de gauche, et est en expansion sur celle de droite. Au bout d'une demie période, la gaine sur l'électrode de gauche a totalement disparu au profit de celle de droite, qui a augmenté. A cet instant, le rôle des deux électrodes est inversé, puisque l'électrode de gauche, qui jouait le rôle de cathode en début de période joue à présent le rôle d'anode. Au cours d'un cycle RF, les électrodes jouent tour à tour le rôle de cathode et d'anode.

On retrouvera au bout de trois quarts de période, une configuration symétrique à celle obtenue au bout d'un quart de période. Le champ électrique diminuera à droite, pour augmenter à gauche.

Pendant un cycle RF, sur chaque électrode, la gaine est donc successivement en contraction puis en expansion. Lorsqu'elle est en contraction sur une des électrodes, elle est en expansion sur l'autre.

En début de cycle, l'électrode de gauche joue le rôle de cathode, la densité des électrons y est quasi-nulle du fait du fort champ électrique, qui les repousse vers l'anode pendant l'expansion de la gaine. Au voisinage de la cathode on trouve alors une charge d'espace positive qui est à l'origine de la formation de la gaine. Par contre, lorsque la gaine est en contraction, les électrons affluent vers la cathode.

Les oscillations de gaine, dont nous avons parlé précédemment, sont donc couplées au mouvement des électrons.

Les électrons lents sont confinés au centre du plasma plutôt qu'à proximité des électrodes (figure 36), puisque repoussés par le fort champ électrique existant dans la chute cathodique. La densité des électrons lents est donc de ce fait, maximale au centre et est modulée par les oscillations de gaines à proximité des électrodes.

Les figures 37 et 38 montrent le mouvement d'oscillation des gaines et les variations du champ électrique au cours d'un cycle RF, en fonction de la distance interélectrodes.

Alors que les électrons lents subissent les oscillations des gaines, les ions (O_2^+ , O^+ , O_2^- et O^-), quant à eux, sont immobiles, parce que beaucoup plus lourds. Ils ne répondent pas aux variations du champ électrique, ce qui se traduit par une densité d'ions constante pendant toute la période RF, en chaque point de l'espace interélectrodes avec une densité maximale au centre du plasma (figures 39 à 42).

Les électrons rapides, issus de chaque électrode sous l'effet du bombardement ionique, sont accélérés par le fort champ électrique et perdent leur énergie par collisions avec les particules lourdes de la décharge. L'évolution de la densité des électrons du faisceau est représentée sur la figure 43.

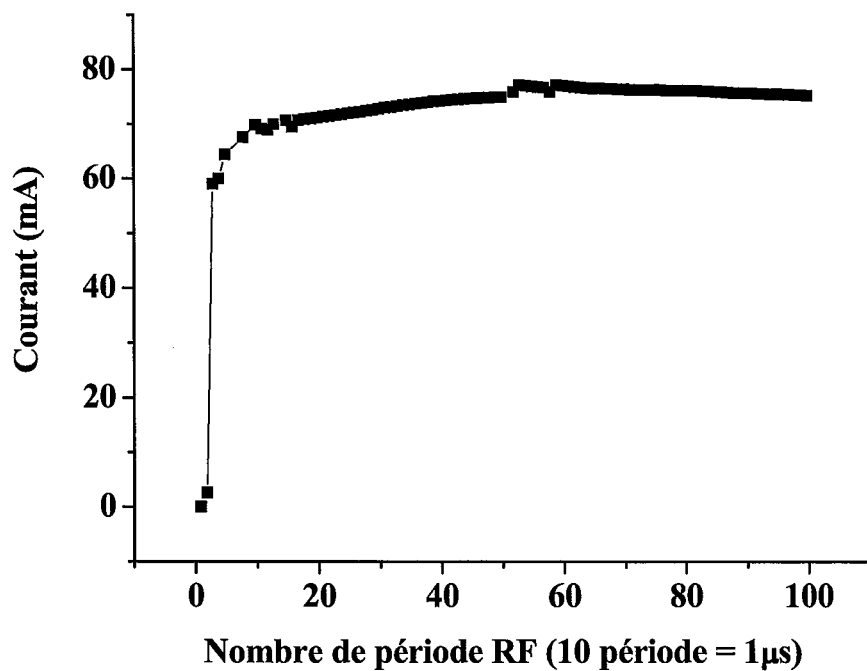


Figure 34 : Evolution du courant de décharge en fonction du temps (μs)

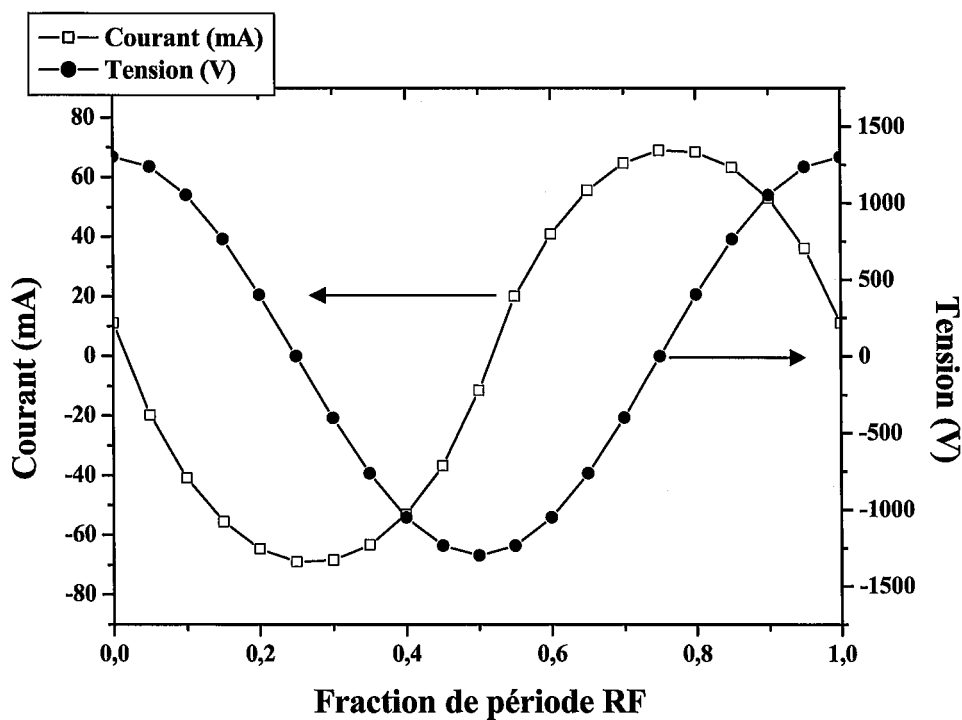


Figure 35 : Variation du courant et de la tension appliquée au cours d'une période RF

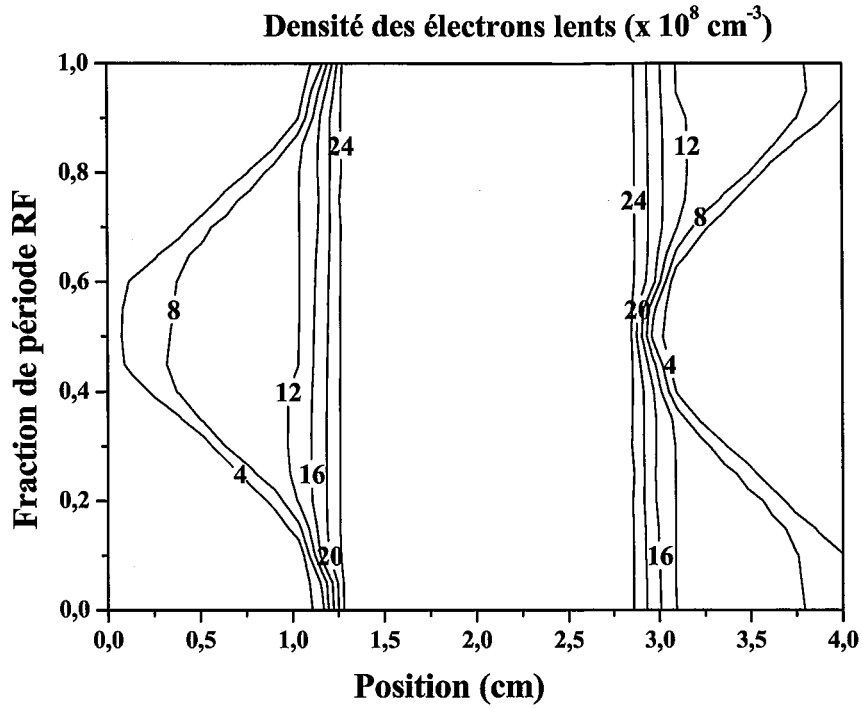


Figure 36 : Courbes de niveau représentant les variations de la densité des électrons lents dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

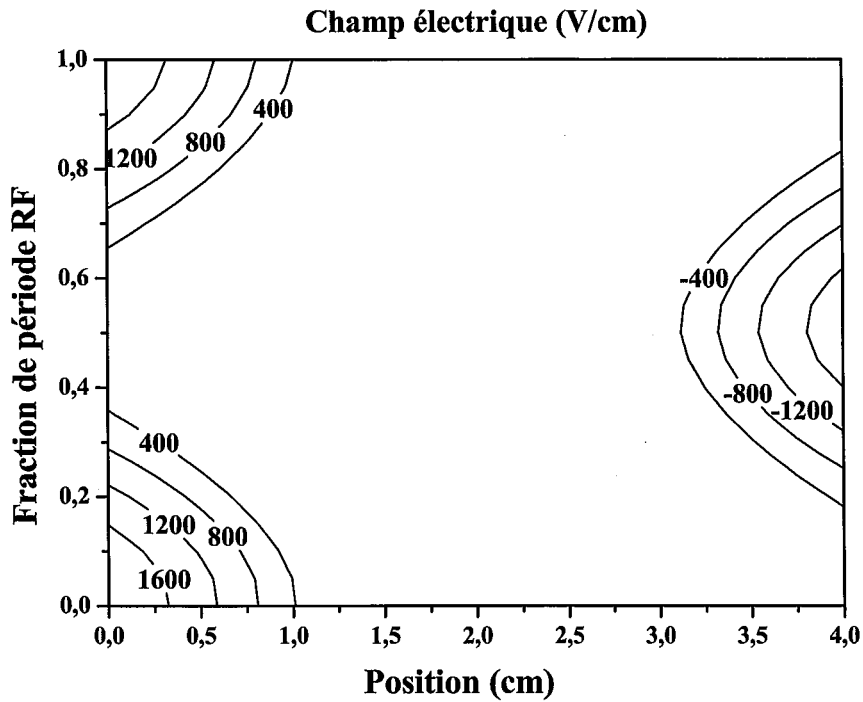


Figure 37 : Courbes de niveau du champ électrique (V/cm) dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

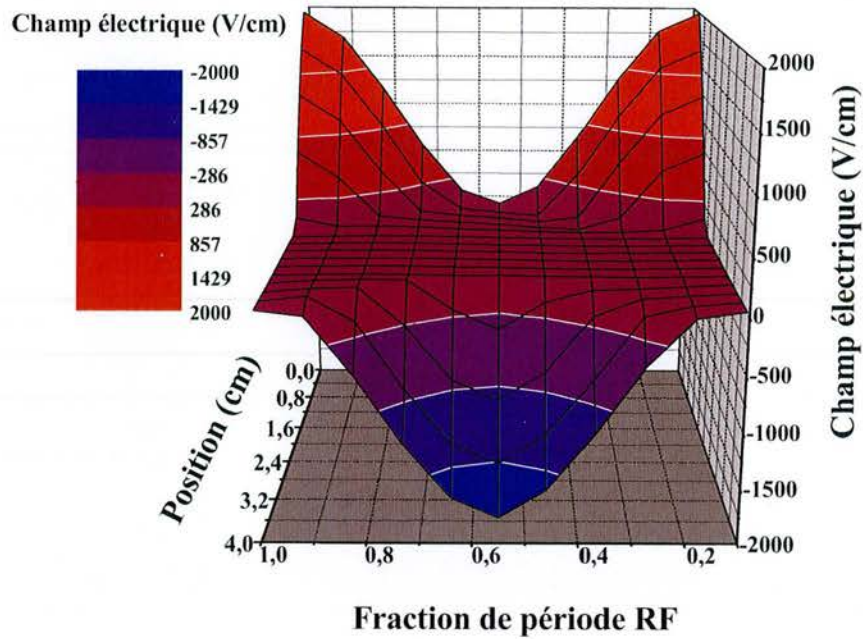


Figure 38 : Variation du champ électrique dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

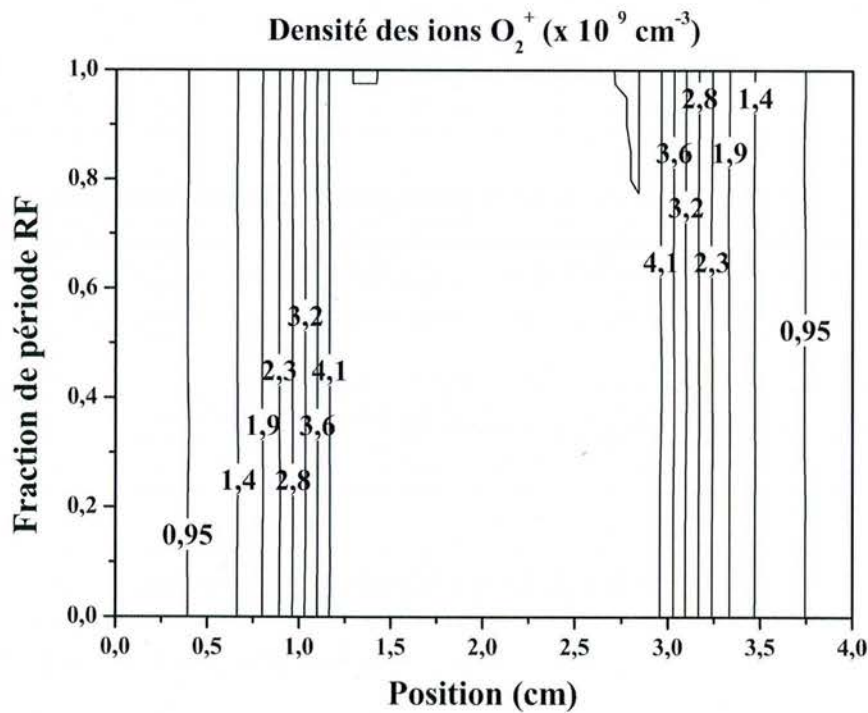


Figure 39 : Variation de la densité des ions O_2^+ dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

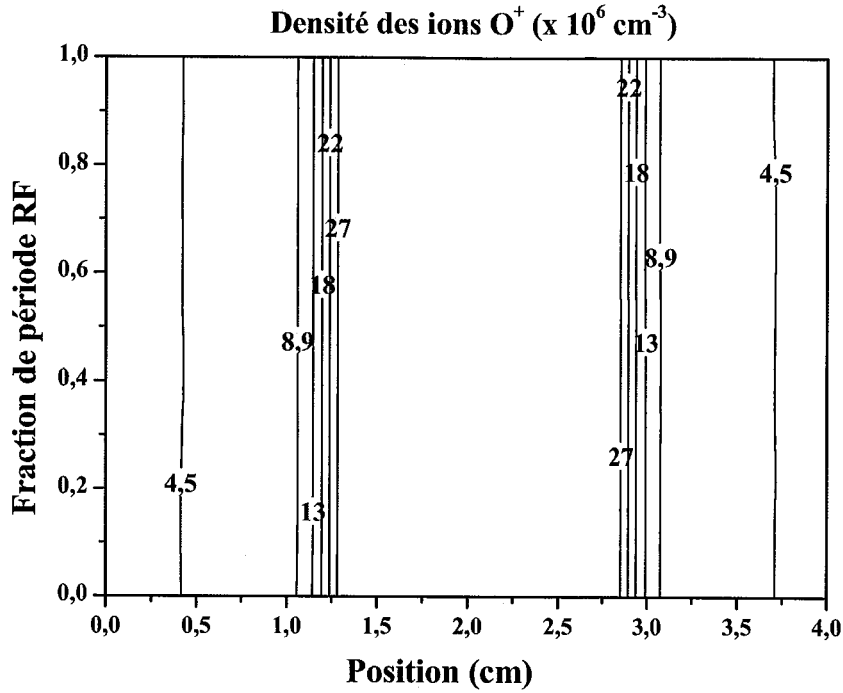


Figure 40 : Courbes de niveau des variations de la densité des ions O^+ dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

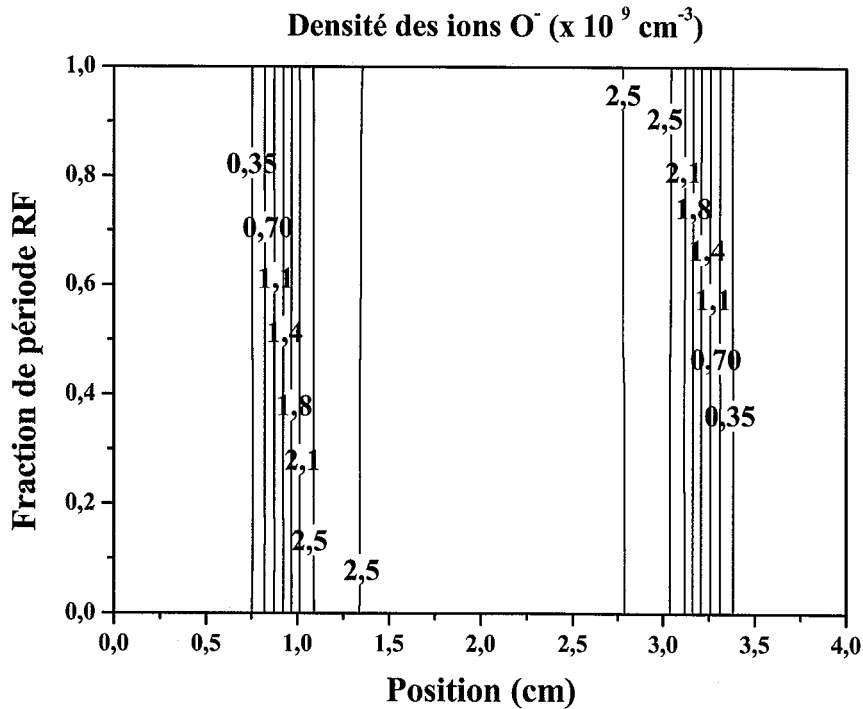


Figure 41 : Courbes de niveau des variations de la densité des ions O^- dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

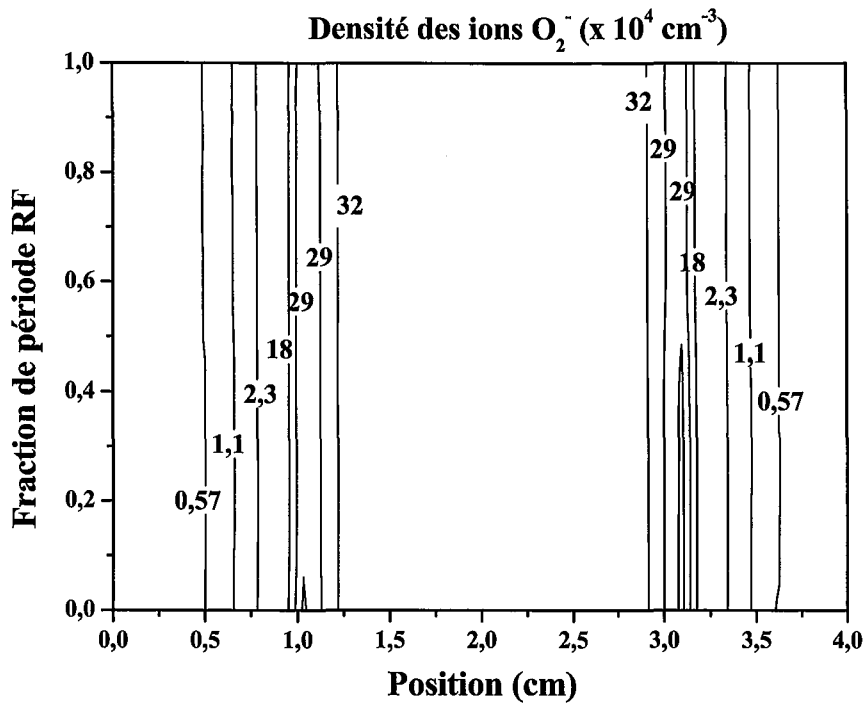


Figure 42 : Courbes de niveau des variations de la densité des ions O_2^- dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

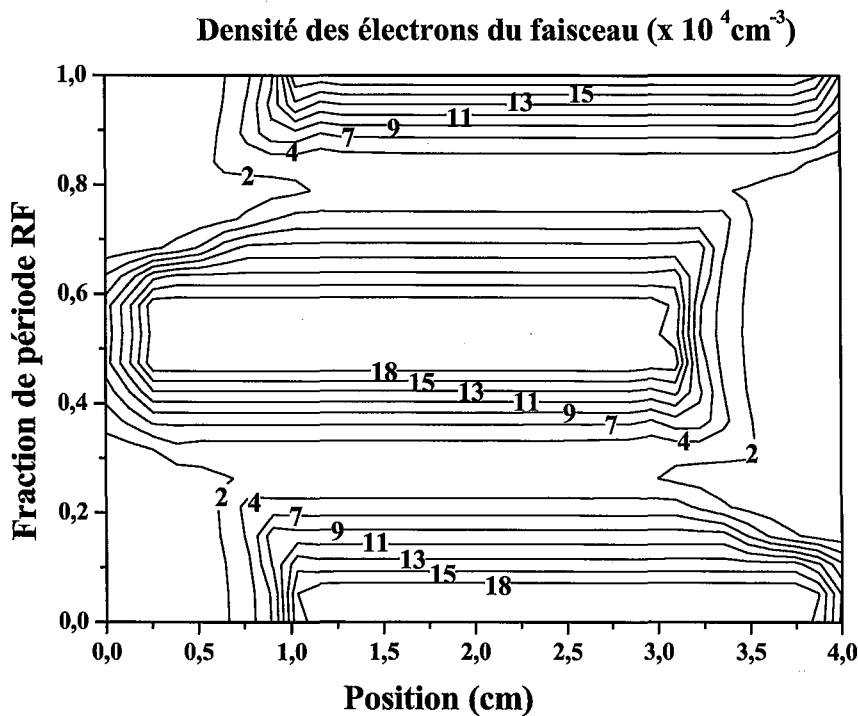
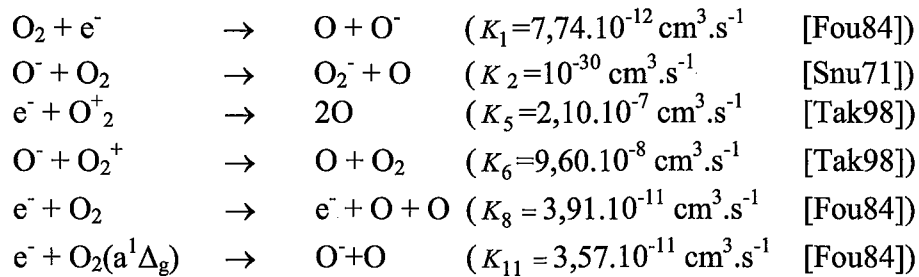
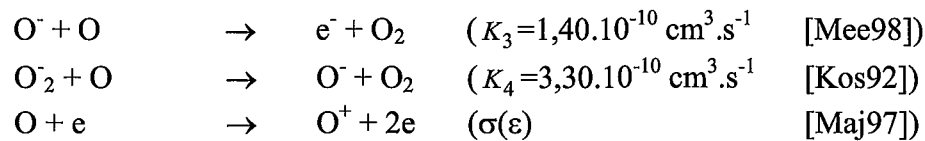


Figure 43 : Courbes de niveau des variations de la densité des électrons rapides dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

Le modèle fluide permet aussi d'obtenir la densité de l'oxygène atomique en prenant en compte les réactions de création suivantes :



et les réactions de perte :



Au regard des réactions collisionnelles prises en compte (tableau 4), il apparaît que, outre les densités électroniques et ioniques, le modèle permet également d'obtenir des informations sur l'évolution de la densité d'oxygène atomique. Cependant, cette modélisation n'inclue pas le transport des espèces neutres, aspect que nous traiterons avec le modèle de cinétique chimique. Toutefois, à partir de ce modèle électrique, nous pouvons quantifier les atomes d'oxygène créés et perdus par collision avec des espèces chargées. Nous obtenons ainsi une densité moyenne d'oxygène atomique dans l'espace interélectrodes de $3.10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Notons que compte tenu du fort rapport volume sur surface, nous négligeons la recombinaison aux parois de l'oxygène.

Ainsi que nous l'avons vu, l'ionisation dans le gaz se fait par collisions des espèces lourdes avec soit les électrons lents, soit les électrons du faisceau.

Dans ce dernier cas, les électrons du faisceau étant issus du bombardement ionique des électrodes, on parle alors de régime γ . Dans ce régime, le maintien de la décharge se fait grâce à l'émission secondaire d'électrons de la surface des électrodes. C'est typiquement le cas d'une décharge diode en courant continu.

L'ionisation par les électrons lents est un phénomène un peu plus complexe. En effet, la plupart de ces électrons, lors de leur création dans la lueur négative, ne possèdent pas suffisamment d'énergie pour ioniser les espèces lourdes. Cependant, lorsque les électrons lents se trouvent au voisinage de la gaine en expansion, ils sont alors repoussés par celle-ci (par le champ électrique) et gagnent ainsi de l'énergie pour ioniser et contribuer au maintien de la décharge. Ce phénomène, similaire au déplacement d'un surfeur sur une vague est appelé "wave-riding" (régime α).

Dans le cas d'une décharge RF, ces deux régimes coexistent [God86], mais leur importance relative dépend du champ électrique et du mouvement des gaines ainsi que le montrent les figures 44 et 45.

Sur ces deux figures sont représentées l'oscillation des gaines au cours du cycle RF ainsi que les vitesses d'ionisation en fonction de la position dans l'espace interélectrodes.

On peut ainsi constater, comme nous l'avons expliqué précédemment, que pendant un cycle RF, la gaine est successivement en contraction puis en expansion sur chaque électrode ; lorsqu'elle est en contraction sur une électrode, elle est en expansion sur l'autre.

La plus grande partie de l'ionisation due au "wave-riding" se situe à la frontière entre la gaine et le plasma, pendant l'expansion de la gaine (figure 44), alors que dans le cas de

l'ionisation par les électrons rapides, la vitesse d'ionisation est maximale lorsque la longueur de la gaine est à son maximum (figure 45) [Bel90b].

Dans nos conditions ($\gamma = 6.10^{-4}$, $P = 0,6$ Torr et $V_{RF} = 1300V$) nous sommes dans le cas d'un régime d'entretien de la décharge dominé par le "wave-riding". La vitesse d'ionisation due à l'émission secondaire est de $7.10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ alors que celle due au "wave-riding" est de $2,5.10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (figures 44 et 45).

Nous sommes donc dans un régime où l'émission secondaire n'est pas le régime dominant dans l'entretien de la décharge et où la plus grande partie de l'énergie électronique dissipée dans le plasma est due aux électrons gagnant de l'énergie pendant l'expansion de la gaine.

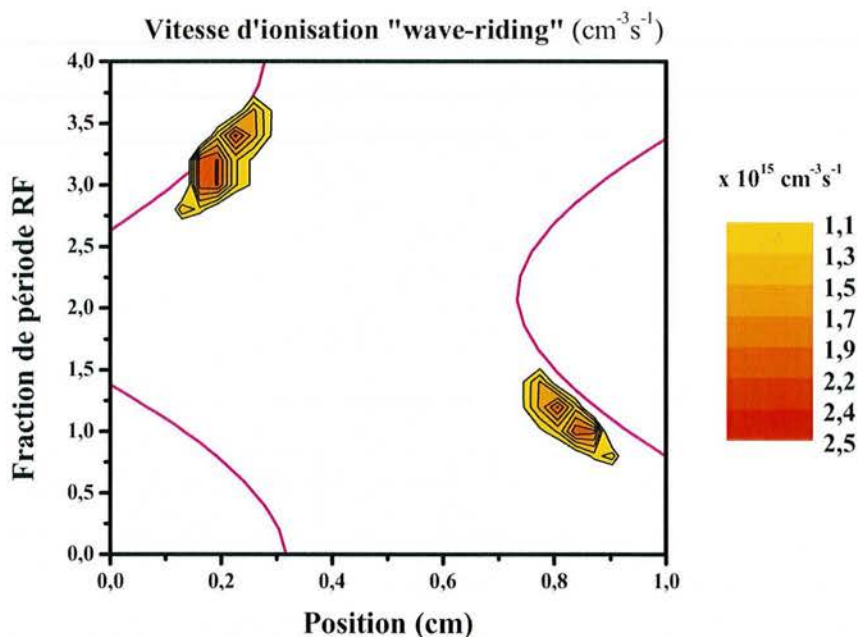


Figure 44 : Variations de la vitesse d'ionisation due au "wave-riding" dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

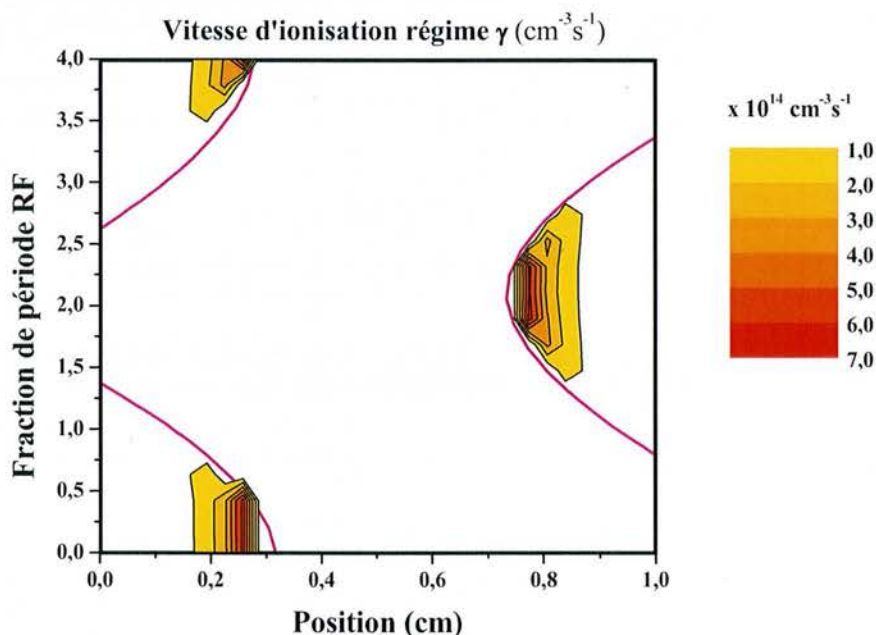


Figure 45 : Variations de la vitesse d'ionisation par les électrons rapides dans l'espace interélectrodes en fonction de la fraction de période RF

5.2 Première validation du modèle en radio-fréquence

La validation du modèle fluide a été réalisée à l'aide de mesures par sonde de Langmuir, dans un réacteur diode RF à couplage capacitif situé au LSGS (figure 46). La chambre de dépôt est constituée d'une enceinte à vide cylindrique de 300 mm de diamètre et 250 mm de hauteur. Les électrodes planes ont un diamètre de 200 mm. La distance interélectrodes est fixée à 40 mm. La puissance RF est fournie par un générateur SAIREM 1200 W via un système d'accord permettant de minimiser la puissance réfléchie.

La pression à l'intérieur du réacteur est mesurée et contrôlée à l'aide d'une jauge capacitive et peut être ajustée de 10^{-3} à 1 mbar. Des débitmètres massiques contrôlent les débits de gaz injectés.

Les paramètres de la décharge sont obtenus à l'aide d'un système commercial de sonde de Langmuir (Smart Probe Scientific Systems®). Le diamètre de la sonde est de 0,4 mm et sa longueur de 9,3 mm. Le principe des sondes de Langmuir et la méthodologie d'exploitation des caractéristiques de sonde sont détaillés en annexe B.

Afin de résoudre les problèmes liés à la contamination de la sonde, celle-ci est nettoyée régulièrement par bombardement ionique, et est remplacée entre chaque série de mesures.

En raison de la géométrie du réacteur et de la configuration du système de sonde, nous n'avons pas pu choisir la position de la sonde dans l'espace interélectrodes. Celle-ci se trouve donc de fait légèrement décentrée par rapport à la position médiane entre les électrodes. Elle est située à 18,6 mm de l'une et à 21,4 mm de l'autre.



Figure 46 : Photographie du réacteur (équipé du système de sonde)

Les sondes de Langmuir sont des procédés importants de diagnostic, qui permettent de déterminer les principaux paramètres du plasma, et en particulier la température électronique (T_e) et la densité des électrons (n_e).

Les résultats du code numérique, présentés sur les figures de 34 à 43, ont été calculés pour $\gamma=6.10^{-4}$. Le coefficient d'émission secondaire γ n'est cependant pas connu avec précision. De plus, il est très difficile d'obtenir la valeur réelle de γ car il n'est pas constant, en raison de la couche d'oxyde qui croît pendant le traitement. En effet, l'émission secondaire dépend fortement de l'état de surface de la cible bombardée. Par ailleurs, la littérature ne nous donne pas non plus les valeurs de γ pour des plasmas de mélange oxygène/organosiliciés quel que soit le substrat.

Par les mesures de sondes, nous avons donc obtenu les valeurs de la température et de la densité électroniques. Ces valeurs sont comparées aux valeurs du code fluide sur les figures 47 et 48. La validation du modèle a été réalisée en comparant les densités électroniques (figure 47) pour différentes valeurs de la puissance RF et du coefficient d'émission secondaire. Nous obtenons aussi, grâce aux mesures de sondes, la valeur du potentiel plasma, représentée sur la figure 49, qui, ne pouvant être déduite du modèle fluide, n'a pas pu être comparée.

Ces résultats ont été obtenus pour une pression de 0,6 Torr.

Ne connaissant pas la valeur du coefficient d'émission secondaire, nous avons confronté les résultats expérimentaux avec ceux obtenus par le modèle fluide pour quatre valeurs différentes de γ (figure 47).

Les variations de n_e sont en accord avec le comportement attendu, puisque n_e augmente avec la puissance RF injectée, ainsi que cela a déjà été rapporté dans la littérature [Gud00].

La valeur de $\gamma=6.10^{-4}$, est celle pour laquelle la densité des électrons obtenue par le code se rapproche le plus de la valeur expérimentale. La diminution du coefficient d'émission secondaire en dessous de la valeur 1.10^{-4} , ne change pas de façon significative la densité électronique. Il apparaît alors que l'émission secondaire ne joue plus aucun rôle dans l'entretien de la décharge.

Nous voyons donc bien ici que l'importance de l'ionisation γ à 13,56 MHz tout juste suffisante pour définir précisément un coefficient d'émission électronique secondaire. De plus, compte tenu des barres d'erreur sur les valeurs expérimentales obtenues, la valeur de 6.10^{-4} n'est précise qu'à 50%. Des mesures à plus basses fréquences, où l'émission γ est plus importante, permettront d'obtenir une valeur plus satisfaisante de l'émission électronique secondaire.

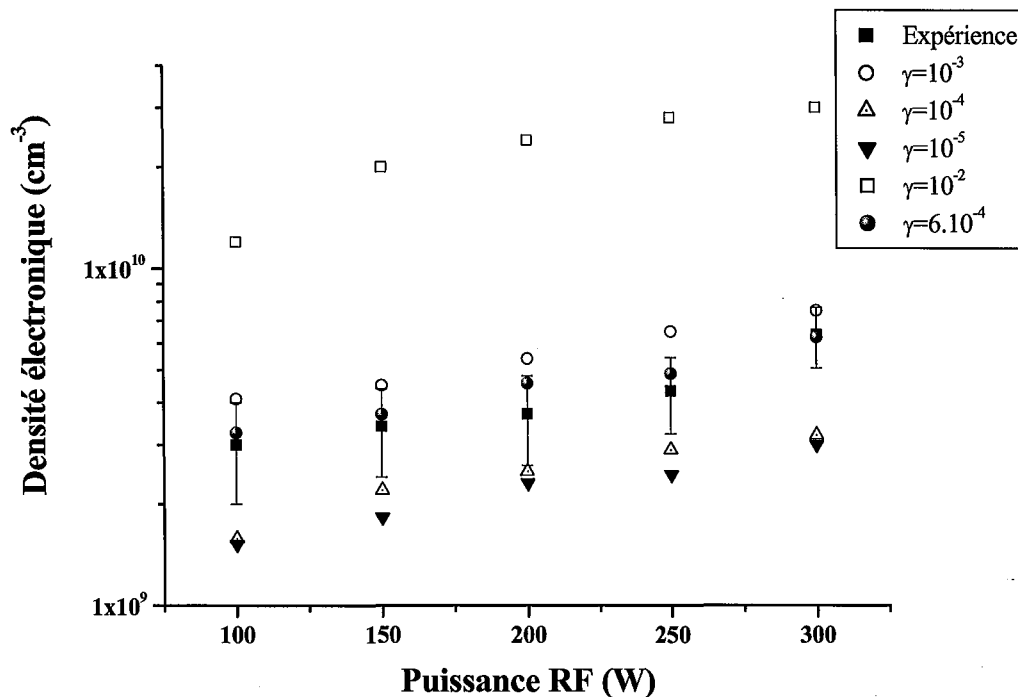


Figure 47 : Densité des électrons lents obtenue expérimentalement et numériquement pour quatre valeurs de γ

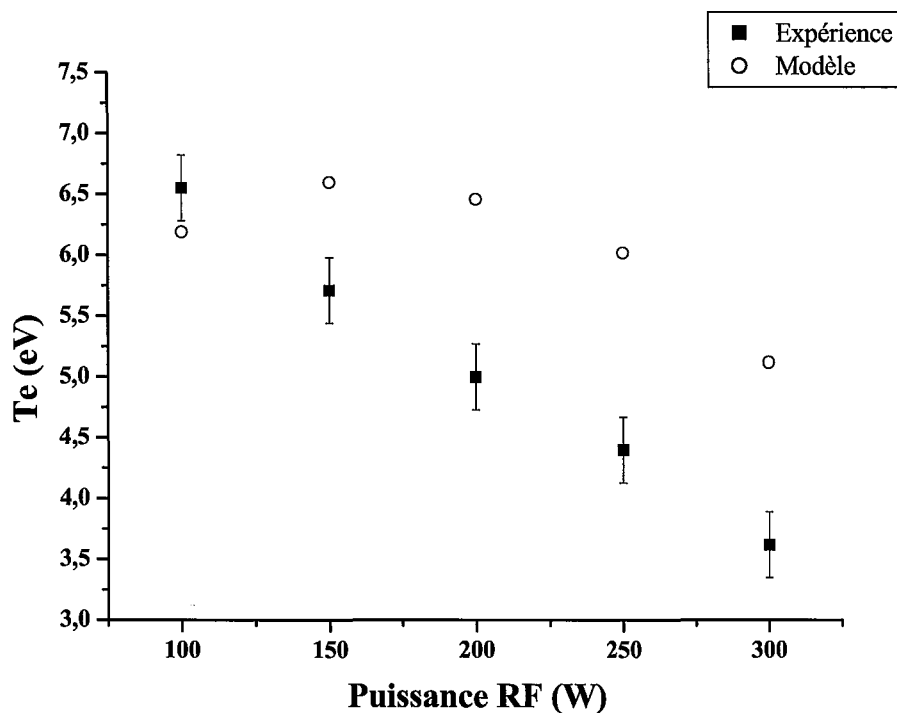


Figure 48 : Température électronique en fonction de la puissance RF, pour une pression de 0,6 Torr

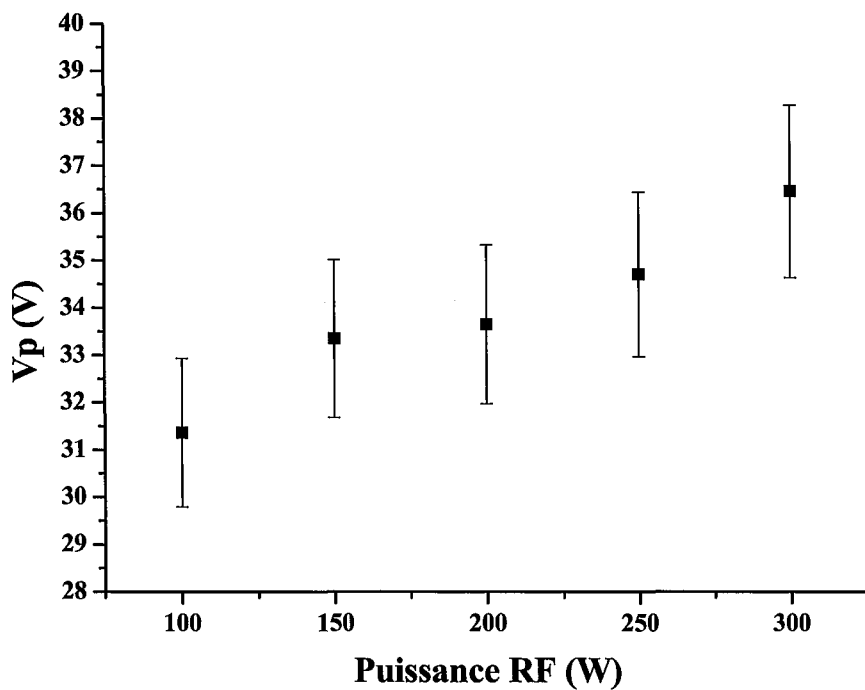


Figure 49 : Evolution du potentiel plasma en fonction de la puissance RF, pour une pression de 0,6 Torr

L'évolution de la température électronique, en fonction de la puissance, est représentée sur la figure 48. Son comportement paraît surprenant car elle décroît légèrement lorsque la puissance augmente. On pouvait d'avantage s'attendre à ce que la température électronique augmente de la même façon qu'augmente la densité des électrons. Un tel comportement a déjà été observé par d'autres auteurs [Don01, Ste86], bien que ceux-ci n'aient pas proposé d'explication à cette variation. Cette évolution de la température électronique avec la puissance injectée peut s'expliquer à partir de la puissance RF absorbée par le plasma. En effet, celle-ci est fonction de la densité électronique et peut s'écrire [Rot95] :

$$\bar{P} = \frac{n_e e^2 E_0^2}{2m} \frac{\nu_c}{(\omega^2 + \nu_c^2)} \quad (2.32)$$

où m et n_e sont la masse et la densité électronique, E_0 l'amplitude du champ électrique RF, ω la pulsation RF et ν_c la fréquence de collision électrons/neutres. Ainsi, une augmentation de la puissance incidente (donc absorbée)¹ entraîne une augmentation de la densité électronique et l'énergie totale des électrons subit une variation similaire. Cette augmentation de l'énergie totale correspond à une augmentation du produit $n_e T_e$. Ainsi, la légère diminution de T_e observée, significative d'une baisse de l'énergie moyenne des électrons, n'est pas incompatible avec l'augmentation de l'énergie totale.

On note cependant que les valeurs de T_e obtenues par le modèle sont plus importantes que celles obtenues par les mesures de sondes, on note cependant que la tendance est respectée. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous avons négligé certaines collisions, comme les collisions vibrationnelles, qui peuvent être à l'origine de perte en énergie des électrons.

En conclusion de cette partie, nous pouvons considérer que le modèle numérique nous donne une approximation satisfaisante des phénomènes et des paramètres importants de la décharge, comme la densité des électrons lents.

5.3 Résultats du modèle en fonction de la fréquence

La fréquence à laquelle nous avons travaillé a été choisie égale à 10 MHz. Nous allons nous intéresser au rôle de la fréquence sur tous les paramètres auxquels nous avons accès grâce au modèle fluide.

La première différence lorsque l'on augmente la fréquence, passant d'un régime de courant continu (DC) à un régime radiofréquence (RF), concerne le fonctionnement de la décharge et plus particulièrement les tensions nécessaires à l'entretien de celle-ci. En effet, en augmentant la fréquence, la décharge peut fonctionner avec des électrodes recouvertes de diélectriques et cela pour des tensions plus faibles, alors qu'en régime DC le plasma arque et s'éteint.

Ce qui différencie une décharge DC d'une décharge RF tient entre autres aux mécanismes de maintien de la décharge. Dans le cas du régime DC, c'est essentiellement l'émission secondaire qui crée les électrons nécessaires à l'entretien du plasma. Augmenter la fréquence entraîne des variations plus rapides du champ électrique, ce qui permet de limiter les pertes sur les électrodes et fait apparaître un nouveau mécanisme de chauffage des électrons. Ce mécanisme, que nous avons déjà évoqué, est le "wave-riding". Dans ce cas, c'est l'oscillation des gaines qui fournit l'énergie aux électrons du plasma, contribuant ainsi à

¹ Le dispositif expérimental étant systématiquement accordé de telle sorte que la puissance réfléchie soit nulle, une augmentation de la puissance incidente correspond à une augmentation de la puissance absorbée.

l'entretien de la décharge, et permettant de réduire significativement la tension nécessaire à l'entretien de la décharge.

Dans le cas de régime basse fréquence, c'est-à-dire pour des fréquences inférieures à 100 kHz, les mécanismes d'entretien de la décharge sont les mêmes que ceux en DC.

Afin de mettre en évidence les différents mécanismes d'entretien de la décharge en fonction de la fréquence et leurs conséquences, nous avons donc étudié l'évolution des divers paramètres en faisant varier la fréquence de 500 kHz à 20 MHz, dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire pour une pression fixée à 0,6 Torr, une amplitude de tension RF de 1300 V, un coefficient d'émission secondaire de 6.10^{-4} et au bout de 60 périodes pour chaque fréquence.

Une augmentation de la fréquence entraîne l'augmentation de l'amplitude maximale du champ électrique (figure 50). L'accélération des électrons par le mouvement des gaines s'en trouve alors amplifiée, ce qui se traduit par une forte augmentation de la vitesse d'ionisation due au régime de "wave-riding". Dans le même temps, le régime γ devient de moins en moins nécessaire à l'entretien de la décharge ; la vitesse d'ionisation par le phénomène correspondant diminue (figure 51) [Bel90b].

Nous passons donc d'un régime, à 500 kHz, où les deux mécanismes entrent en jeu dans des proportions identiques pour le maintien de la décharge, avec une vitesse d'ionisation de $1,44.10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le "wave-riding" et une vitesse de $1,41.10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour l'émission secondaire, à un régime dominé par le "wave-riding" à partir de 10 MHz ($2,8.10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le "wave-riding" contre $7,5.10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour l'émission secondaire). Cette dominance du "wave-riding" sur le régime γ est mise en évidence sur la figure 52, sur laquelle est représentée le rapport des deux vitesses d'ionisation. Alors qu'à 500 kHz, le rapport est voisin de 1, ce rapport diminue à mesure que la fréquence augmente.

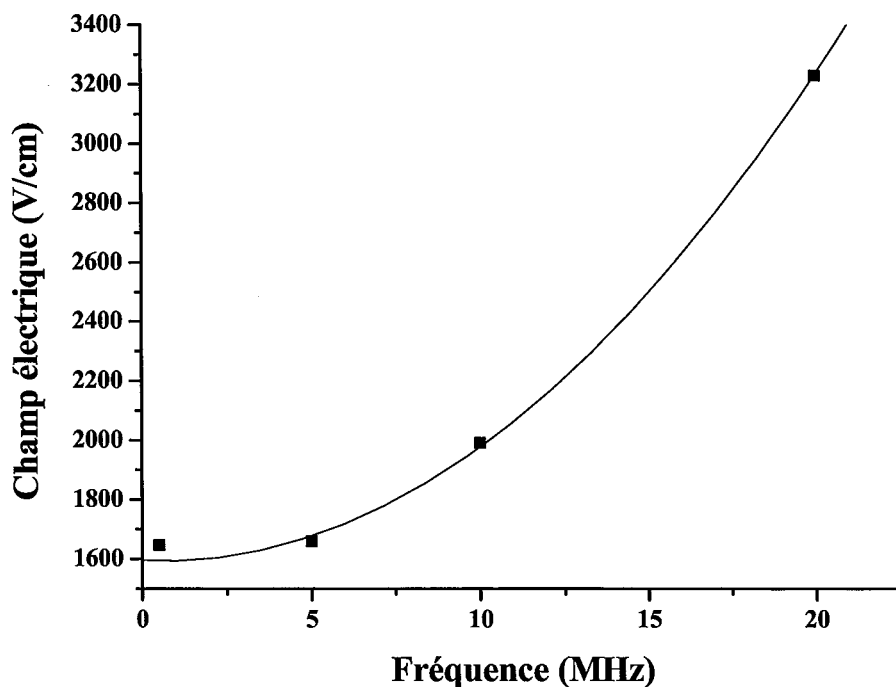


Figure 50 : Evolution de la valeur maximale du champ électrique en fonction de la fréquence

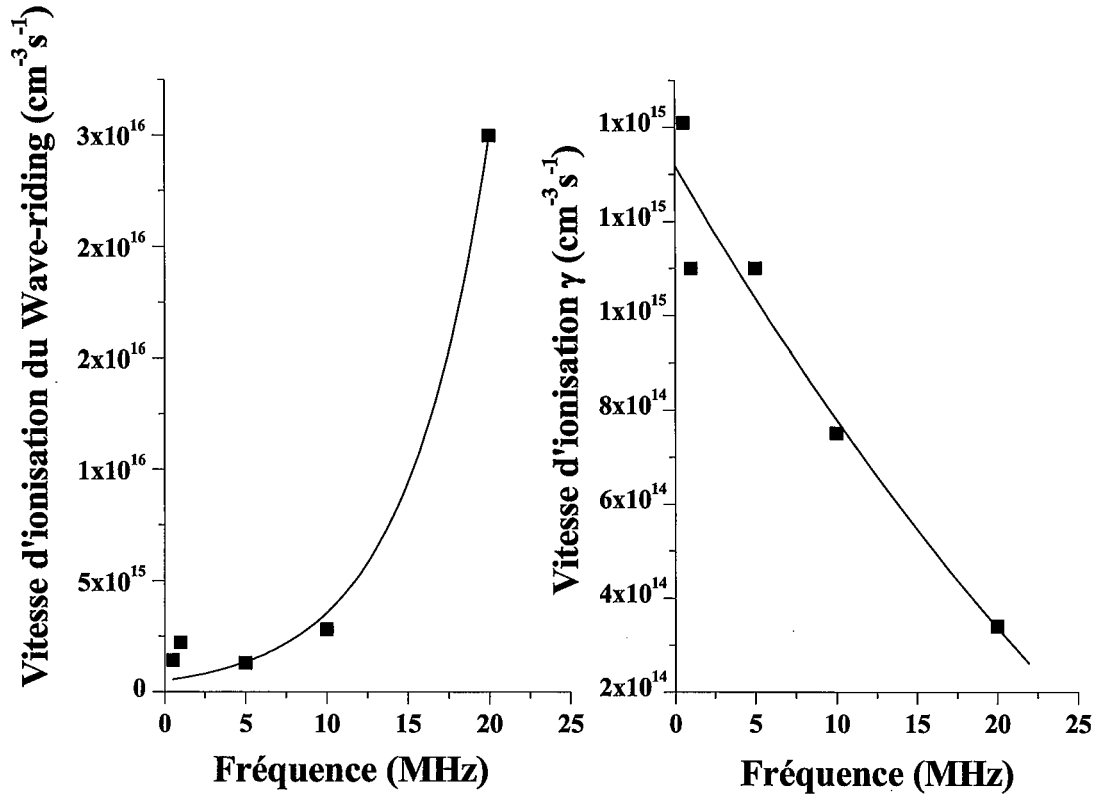


Figure 51 : Evolution de la vitesse d'ionisation "wave-riding" et γ en fonction de la fréquence

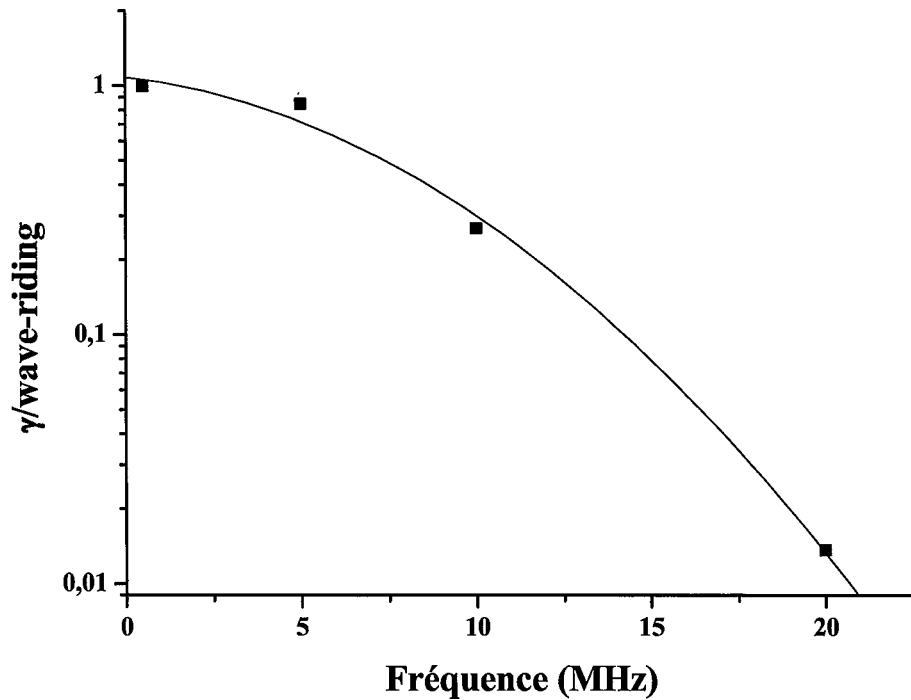


Figure 52 : Evolution du rapport de la vitesse d'ionisation γ et "wave-riding".

Dans certaines conditions, l'émission secondaire peut ne plus jouer aucun rôle dans l'entretien de la décharge, qui se fait uniquement grâce aux électrons gagnant de l'énergie pendant l'expansion de la gaine. C'est typiquement notre cas, puisque, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la diminution de la valeur du coefficient d'émission secondaire en dessous de $\gamma = 1.10^{-4}$ n'a pas de réelles répercussions sur la valeur des divers paramètres, comme la densité électronique.

De même l'augmentation de la fréquence se traduit par une diminution de la densité des particules chargées (figures 53 et 54). La baisse de la densité des ions positifs est également responsable de l'amointrissement du régime d'ionisation γ au profit du régime de "wave-riding".

Cependant, si la densité des particules chargées diminue avec la fréquence, leur vitesse augmente fortement (conséquence entre autre de la diminution de la taille des gaines (figure 56), donc de l'augmentation du champ électrique) entraînant de ce fait une forte augmentation du courant total (figure 55).

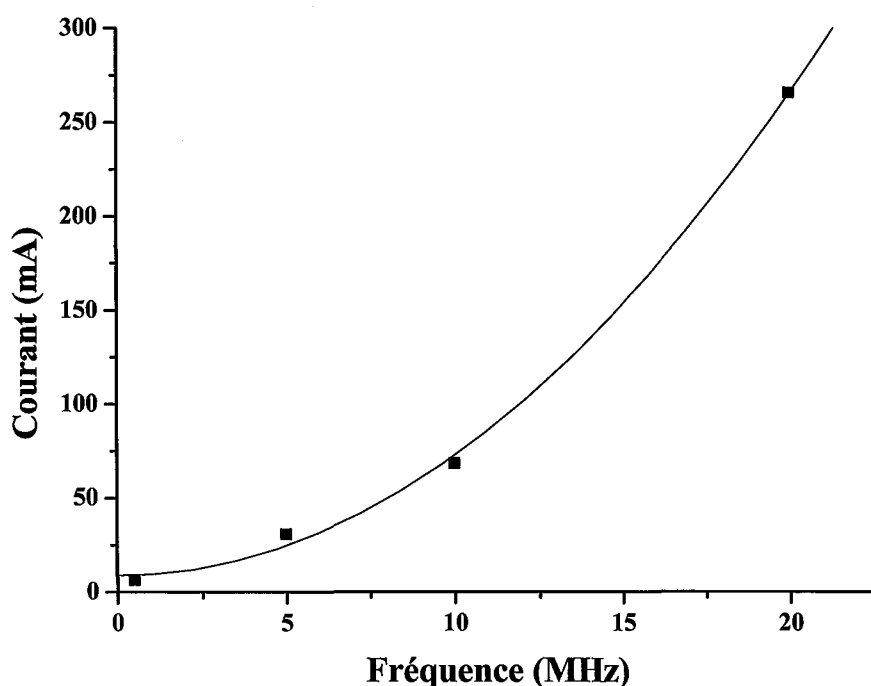


Figure 53 : Evolution du courant en fonction de la fréquence

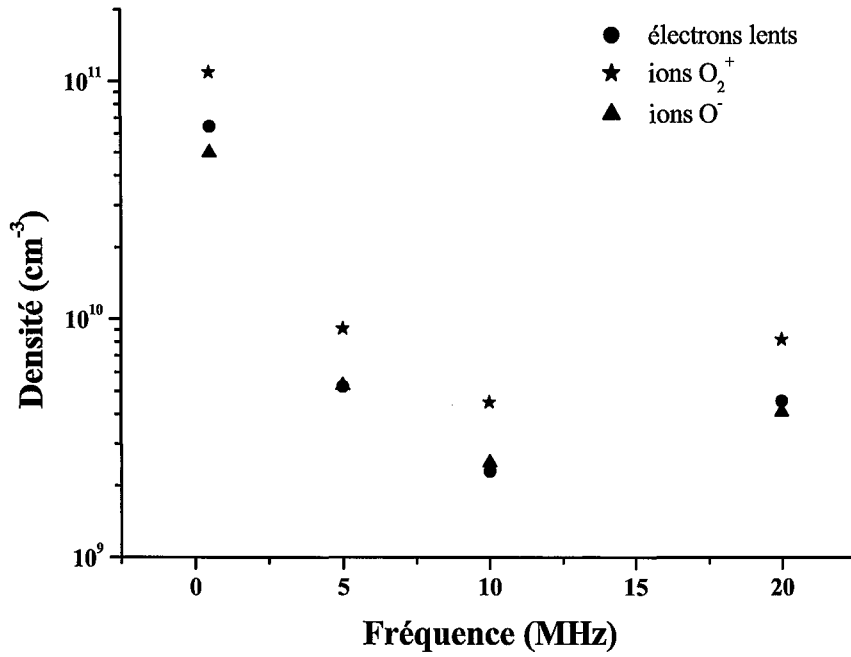


Figure 54 : Evolution de la densité des électrons lents et des ions O_2^+ et O^- en fonction de la fréquence

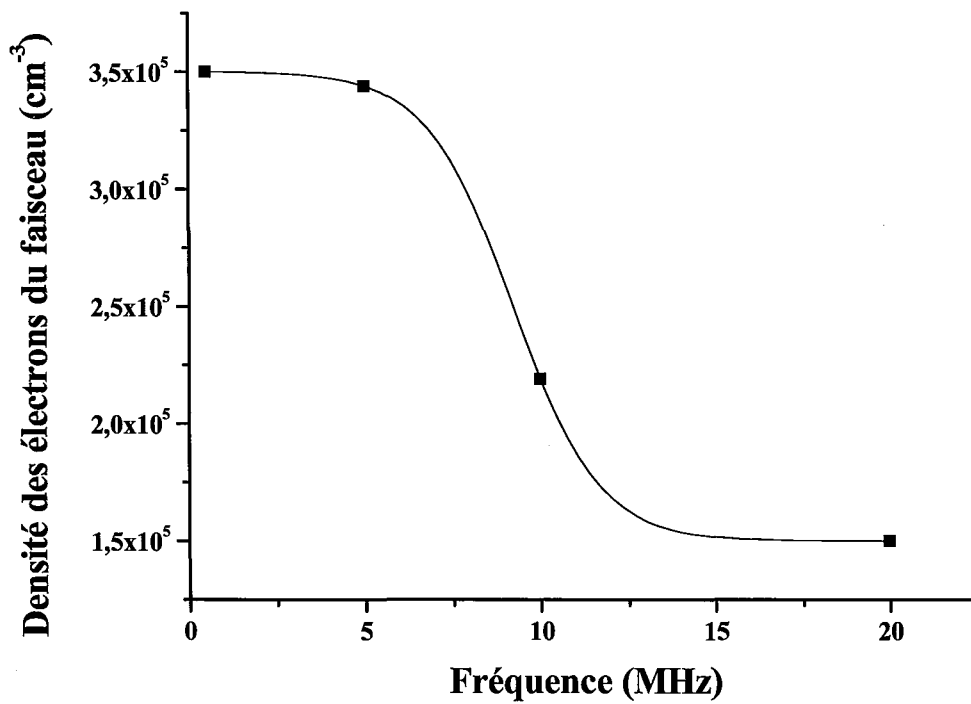


Figure 55 : Evolution de la densité des électrons du faisceau en fonction de la fréquence

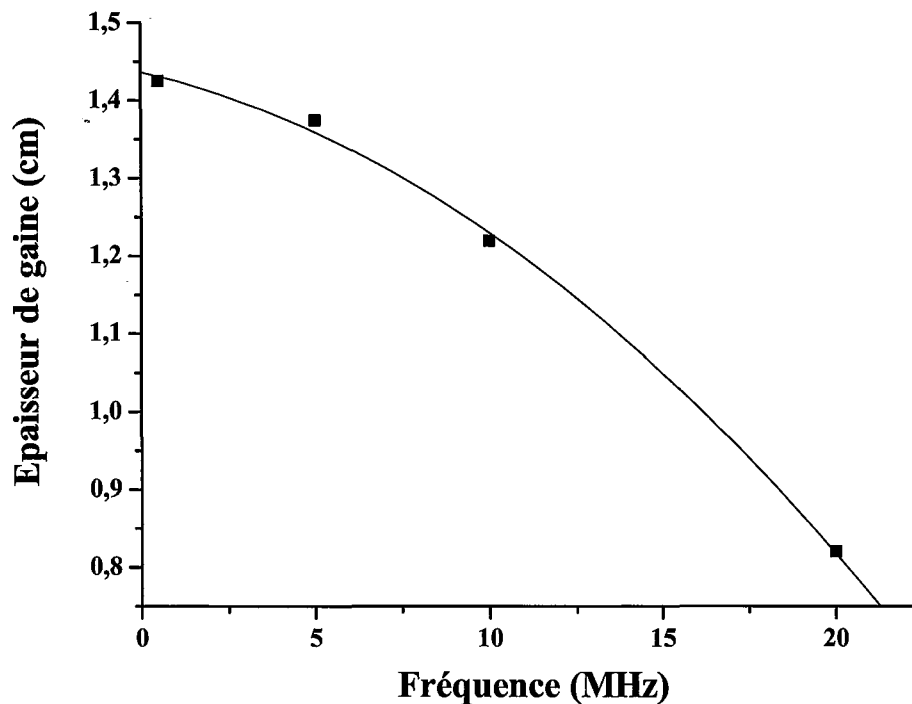


Figure 56 : Evolution de l'épaisseur de gaine en fonction de la fréquence

Cette étude en fonction de la fréquence, ne traite cependant que des "hautes" fréquences (≥ 500 kHz). Dans le cas de basses fréquences, et plus particulièrement en dessous de 100 kHz, les ions négatifs et positifs, peuvent ressentir les oscillations du champ électrique et leur densité est alors modulée dans le temps [Boe91].

La fréquence est donc un paramètre très important à prendre en compte. En régime de courant continu, comme nous l'avons évoqué, la décharge est entretenue essentiellement par le mécanisme d'émission secondaire à des tensions de décharge importantes. Ceci implique que l'état de surface de la cathode est très important. En effet, si celle-ci devient isolante le plasma DC ou basse fréquence s'éteindra alors que ce n'est pas le cas pour un régime de plus haute fréquence, puisque apparaît un autre mécanisme de chauffage des électrons, dû aux oscillations des gaines. Cette étude permet donc de prédire lequel des deux mécanismes est dominant suivant la fréquence à laquelle nous travaillons, pour un matériau d'électrode donné.

Il semble évident que le régime de courant continu n'est pas le régime le plus adapté pour faire des dépôts de silice, l'état de surface des électrodes évolue et devient la cause de l'extinction du plasma si celui-ci est alimenté suffisamment longtemps par un générateur DC. Il semble, de ce fait, judicieux de travailler dans des conditions pour lesquelles l'émission secondaire n'est pas le mécanisme dominant pour l'entretien de la décharge, ce qui permet de ne pas trop perturber le plasma et de maintenir des caractéristiques de dépôt constantes dans le temps.

L'utilisation d'une fréquence standard de 13,56 MHz, dans lequel l'entretien de la décharge peut être dû au "wave-riding", permet de nous affranchir du problème de la connaissance du coefficient d'émission secondaire, à moins de traiter le cas d'un métal ou alliage métallique pour lesquels le coefficient d'émission secondaire prend des valeurs importantes.

Toutefois, l'utilisation industrielle de procédés basses fréquences, dans le cadre du dépôt de SiO₂, nécessite la prise en compte du rôle de l'ionisation par émission électronique secondaire.

Le modèle qui a été développé est donc capable de prédire l'évolution des espèces chargées et de donner des informations concernant la dissipation de l'énergie par le biais des collisions électroniques. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte l'hydrodynamique des espèces neutres. De plus, ayant fait l'hypothèse d'un plasma d'oxygène pur, la chimie de l'HMDSO et des radicaux qui en sont issus, n'est pas prévue par ce modèle. Cette description de la chimie du plasma fait l'objet du chapitre IV.

Cependant, avant d'aborder la modélisation de la cinétique chimique, nous avons entrepris une caractérisation expérimentale des plasmas RF O₂/HMDSO afin d'identifier les principaux radicaux présents dans ces plasmas. En effet, ne disposant que de très peu de données relatives à la dissociation de l'HMDSO, la connaissance de ces radicaux et leur comportement dans le plasma est un prérequis pour établir les bases du modèle cinétique.

Chapitre III

Etude expérimentale

1. Dispositifs expérimentaux

1.1. Réacteur RF

Le réacteur utilisé dans le cadre de cette étude est un réacteur fonctionnant à 13,56 MHz en couplage capacitif, de 30 cm de diamètre, et de 35 cm de hauteur (figure 57). Les électrodes en acier inoxydable sont séparées d'une distance de 4 cm. L'une des électrodes est à la masse, alors que l'autre est alimentée par un générateur RF pouvant délivrer une puissance maximale de 1200 W. Un circuit LC, inséré entre le générateur RF et l'électrode permet de réaliser l'adaptation d'impédance afin de minimiser la puissance réfléchie.

Les débits d'oxygène et d'HMDSO sont réglés indépendamment l'un de l'autre. Le flux entrant d'oxygène est contrôlé par un débitmètre massique. La quantité d'HMDSO introduite dans le réacteur est réglée par une vanne pointeau. Afin de pallier toute variation éventuelle de la température extérieure, et donc de la tension de vapeur du précurseur organique, les canalisations de transport de l'HMDSO sont chauffées à 40 °C et régulées en température.

Un ensemble de pompage primaire permet de vider le réacteur jusqu'à une pression limite de 10^{-3} Torr. Les traitements s'effectuant en régime dynamique, ce système, associé aux débitmètres, assure alors la régulation de la pression à la valeur souhaitée. La mesure de la pression de travail, fixée à 0,6 Torr, est effectuée par une jauge capacitive.

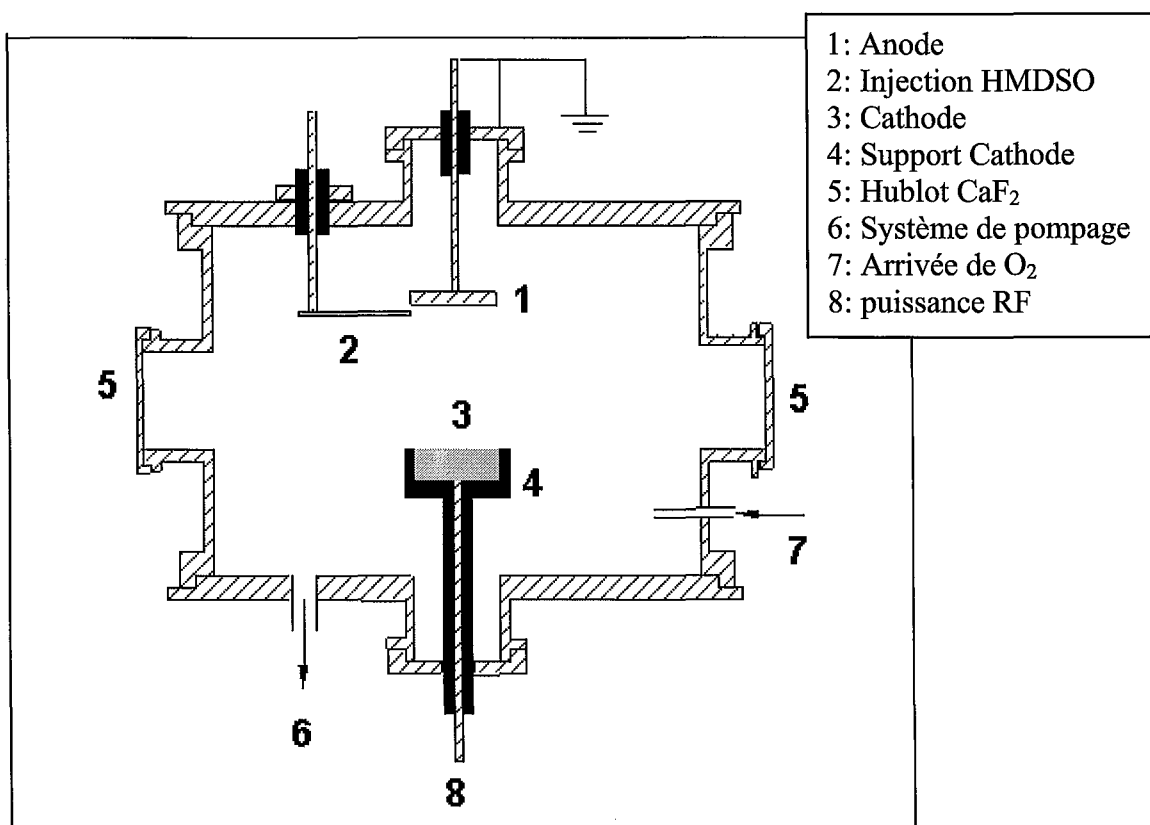


Figure 57: Réacteur RF à couplage capacitif utilisé comme dispositif expérimental de dépôt

Les méthodes de diagnostics utilisées pour caractériser notre plasma sont la spectroscopie d'émission optique, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier et les sondes de Langmuir. Ces méthodes de diagnostics sont présentées ci-dessous.

1.2. Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est une méthode de diagnostic qui consiste à analyser le rayonnement émis par le plasma. Un des principaux avantages de ce moyen de diagnostic est d'être non intrusif.

Cette technique permet d'identifier les espèces excitées radiatives présentes dans la décharge et de suivre leur évolution en fonction de différents paramètres. Dans certaines conditions, elle permet aussi d'accéder aux différentes températures [Ric95].

Notre propos n'étant pas de développer les détails de la technique, nous nous limiterons à rappeler succinctement les principes de base de la spectroscopie d'émission optique.

Une molécule ou atome dans un état radiatif d'énergie E_j se désexcite spontanément vers un niveau d'énergie $E_i < E_j$ en émettant un photon d'énergie $h\nu_{ji} = E_j - E_i$, à la longueur d'onde $\lambda_{ji} = c/\nu_{ji}$

L'intensité lumineuse I_{ji} émise lors de la relaxation radiative des espèces dans l'état j est donnée par la relation :

$$I_{ji} = K(\lambda_{ji}) n_j h \nu_{ji} A_{ji} \quad (3.1)$$

où:

- $K(\lambda_{ji})$ est une constante dépendant de l'angle solide d'observation, de la réponse spectrale du système utilisé et du volume émissif
- n_j est la densité de population du niveau E_j
- h est la constante de Planck
- ν_{ji} est la fréquence de transition de l'état radiatif j vers l'état i
- A_{ji} est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée

La densité n_j du niveau supérieur de la transition peut ainsi être déterminée à partir de la mesure de l'intensité I_{ji} . Cependant, cette détermination reste délicate, la constante $K(\lambda_{ji})$ étant difficile à connaître avec précision.

Le dispositif de spectroscopie d'émission optique (figure 58) que nous avons utilisé est constitué d'une fibre optique pour collecter la lumière émise par le plasma, d'un monochromateur pour la sélection en longueur d'onde et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device).

La fibre optique est constituée de fibres de silice et couvre le domaine spectral allant de l'UV au proche IR. Le monochromateur utilisé est du type Czerny-Turner à miroirs sphériques. Il est équipé d'une tourelle comportant 3 réseaux holographiques interchangeable blazés¹ à 500 nm pour deux d'entre eux (1200 tr/mm et 300 tr/mm) et à 330 nm pour le troisième (1200 tr/mm). Cet ensemble de réseaux permet ainsi d'étudier la lumière dans la gamme 200 nm – 800 nm avec une bonne sensibilité. Avec le réseau 1200 tr/mm blazé à 500 nm, que nous avons principalement utilisé, la dispersion dans le plan de la fente de sortie est de 1,55 nm/mm ce qui confère à l'appareil une résolution spectrale théorique de 0,039 nm à 500 nm en utilisant des fentes de 25 μ m. La détection du signal lumineux est effectuée par une caméra CCD dont la surface sensible est positionnée dans le plan de la fente de sortie du monochromateur, cette dernière étant alors supprimée. Cette caméra est constituée d'une

¹ Bien que la notion d'angle de blaze (ou de longueur d'onde de blaze) n'ait pas de sens dans le cas d'un réseau holographique, il est cependant usuel d'utiliser cette terminologie afin de spécifier la longueur d'onde d'efficacité maximale du réseau.

surface sensible de $1024 \times 128 = 131072$ capteurs, chacun de ces "pixels" ayant une surface de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. La sensibilité spectrale est maximale à 750 nm et s'étend de 300 nm à 900 nm.

Le système de spectroscopie ainsi constitué permet une analyse spectrale dans toute la gamme 300 nm – 900 nm.

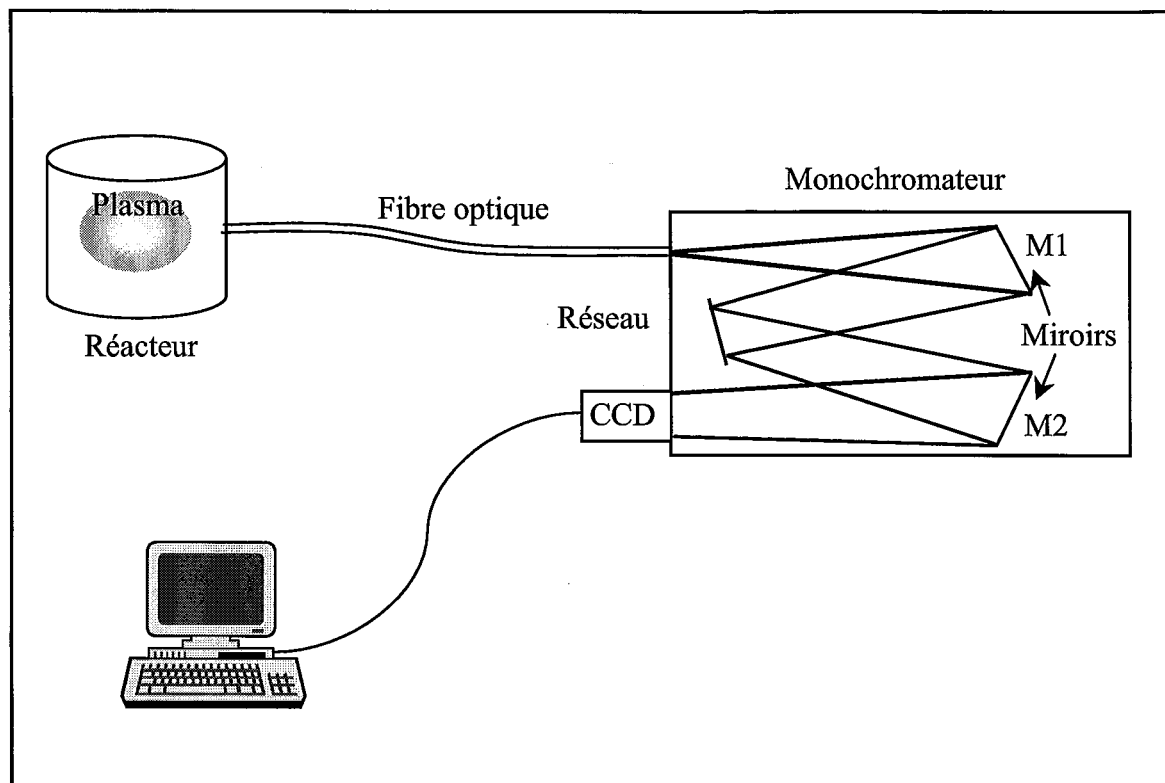


Figure 58: Dispositif de spectroscopie d'émission optique

1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR: Fourier Transformed InfraRed), permet de déterminer la nature des molécules et radicaux présents dans le milieu par l'intermédiaire des vibrations des liaisons chimiques qui leur sont propres.

Toutes les vibrations ne donnent pas nécessairement lieu à une absorption. Pour qu'une radiation monochromatique soit absorbée, il faut que la fréquence du rayonnement incident soit la même que celle d'une vibration moléculaire. La radiation perd alors une partie de son énergie qui est absorbée par la molécule. Cette absorption se traduit par une augmentation de l'amplitude de la vibration de la liaison chimique absorbante.

L'absorption du rayonnement est reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la relation de Beer-Lambert :

$$A = -\log(T) = -\log(I/I_0) = K(\nu)CL \quad (3.2)$$

où A est l'absorbance, T la transmittance, I_0 l'intensité du rayonnement incident, I l'intensité du rayonnement transmis, C la concentration molaire de l'espèce absorbante, $K(\nu)$ le coefficient d'extinction molaire et L la longueur du milieu traversée par le faisceau incident. Sous cette forme, la loi de Beer-Lambert est surtout utilisée dans le domaine de l'analyse chimique de milieux liquides ou solides. Pour la caractérisation de milieux gazeux tels que les plasmas, on lui préfère la forme :

$$A = -\ln(T) = -\ln(I/I_0) = \sigma(\nu)NL \quad (3.3)$$

qui fait intervenir la section efficace d'absorption σ qui dépend de la fréquence ν et la densité N de l'espèce absorbante.

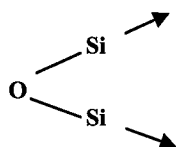
La géométrie, et surtout la symétrie de la molécule ont un rôle décisif dans le processus d'absorption. En effet, puisqu'il existe un lien entre les propriétés d'une molécule et sa symétrie, il est possible de déterminer les modes de vibration d'une molécule, pour une géométrie donnée.

Il existe trois modes principaux de vibrations pour des molécules simples : le mode de rotation ou balancement (rocking), le mode de torsion ou cisaillement (bending) et le mode d'élongation ou d'étirement (stretching).

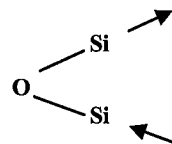
Pour illustrer ces trois modes, prenons le cas de la liaison Si-O-Si présente dans la molécule d'hexaméthylidisiloxane (dans les schémas ci-dessous, l'atome d'oxygène est fixe et le sens des flèches indique le sens de la déformation des liaisons).

En **mode d'élongation**, la déformation se fait le long de l'axe de liaison et peut être symétrique ou asymétrique selon que l'étirement des deux liaisons Si-O se fait de manière symétrique par rapport à l'atome d'oxygène ou non :

Etirement symétrique :

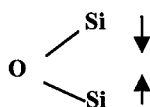


Etirement asymétrique:

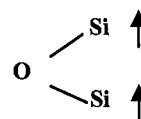


Dans le **mode de torsion**, il y a une variation de l'angle entre deux liaisons :

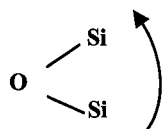
Torsion symétrique:



Torsion asymétrique:



Le **mode de rotation** correspond à une oscillation des liaisons autour d'un axe, mais sans modification de l'angle entre les deux liaisons :



Dans le domaine de l'infrarouge, il est souvent plus facile de disposer d'une source de rayonnement continu, et donc polychromatique. Dans ce cas, l'utilisation d'un spectromètre interférentiel permet de réaliser directement l'interférogramme dont la transformée de Fourier fournit le spectre d'absorption sur toute une gamme de fréquence. Pour nos caractérisations, nous avons utilisé un spectromètre FTIR (Bruker equinox 55) dont la résolution spectrale maximale est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. La source thermique et les optiques internes en KBr permettent de réaliser des mesures entre 400 et 15000 cm^{-1} ($670 \text{ nm} - 25 \text{ }\mu\text{m}$).

Le spectromètre est positionné d'un côté du réacteur à plasma et un détecteur MCT (Hg-Cd-Te), refroidi à l'azote liquide, est positionné de l'autre côté du réacteur, permettant ainsi l'analyse du rayonnement transmis. Cependant, les hublots en fluorure de calcium (CaF_2) équipant le réacteur absorbent le rayonnement IR de longueur d'onde supérieure à $10 \mu\text{m}$ ($< 1000 \text{ cm}^{-1}$). Les mesures de bandes d'absorption au-delà de cette limite sont donc impossibles.

Un second détecteur placé à l'intérieur du spectromètre permet quant à lui de faire des analyses des dépôts réalisés, à condition que le substrat soit transparent au rayonnement infrarouge, la mesure se faisant par transmission.

Pour toutes nos caractérisations, nous avons choisi une résolution de 2 cm^{-1} . De plus, chaque mesure est moyennée sur 40 spectres afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Afin de s'affranchir du dépôt sur les hublots, un spectre de la phase gazeuse est réalisé "à vide".

2. Etude du plasma

Afin d'apporter des éléments de compréhension de la cinétique des plasmas O_2/HMDSO et d'étudier l'évolution des principales espèces présentes au sein de la phase gazeuse, nous avons réalisé une caractérisation expérimentale des plasmas de mélange oxygène/hexaméthylsiloxane, pour différents pourcentages d'organosilicié et différentes valeurs de puissances injectées.

Pour toutes ces caractérisations, nous avons adopté le même protocole expérimental, afin de s'assurer que les différents plasmas soient réalisés dans des conditions initiales identiques.

La première étape de la procédure correspond au nettoyage à l'éthanol des parois internes du réacteur ainsi que de tous les éléments se trouvant à l'intérieur de celui-ci, en particulier les électrodes et les éléments constitutifs de l'électrode de puissance (cf. figure 57).

Ensuite, une pastille de bromure de potassium (KBr) de 1 cm de diamètre et de 0,4 cm d'épaisseur est positionnée sur l'électrode polarisée. Cet échantillon après dépôt, pourra alors être analysé par absorption infrarouge.

La dernière étape consiste à mettre le réacteur sous vide. Pour cela, la chambre de traitement est pompée jusqu'à une pression inférieure à 10^{-3} Torr pendant au moins 4 heures. Une mesure de référence de la phase gazeuse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est alors réalisée.

En supposant que la composition de l'atmosphère environnante ne change pas sur toute la durée du traitement, le spectre de référence, réalisé dans le réacteur sous vide (10^{-3} Torr), ainsi que les spectres réalisés en mélange gazeux avec et sans plasma, sont obtenus dans un environnement de contamination identique. De cette façon, les bandes d'absorption de CO_2 et OH issues d'impuretés, restent négligeables devant celles résultant de phénomènes se produisant au sein du réacteur.

Après avoir introduit les gaz O_2 et HMDSO avec les proportions désirées dans le réacteur, on génère le plasma à puissance fixée pendant une durée de 10 mn. Cette durée a été choisie afin de disposer de couches suffisamment minces pour pouvoir être analysées en absorption infrarouge sans qu'aucune bande d'absorption ne soit trop intense, ce qui évite tout effet de saturation (absorption totale du rayonnement incident). L'effet de saturation ne permet pas une analyse pertinente de l'évolution des films en fonction des paramètres de dépôt.

A l'issue des 10 mn de traitement, l'échantillon est aussitôt analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Pendant toute la durée du procédé, des analyses de la phase gazeuse sont réalisées par spectroscopie d'émission optique et par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

Nous présentons tout d'abord les résultats des analyses relatives à la phase plasma. Ces résultats seront ensuite corrélés aux analyses relatives à la phase solide.

Il convient ici de préciser que l'on suppose implicitement dans cette démarche que le substrat de KBr n'a pas d'influence structurale spécifique sur le revêtement élaboré. Il faudra s'assurer lors de la transposition de ces résultats vers l'application industrielle, que les revêtements obtenus sur des alliages métalliques ne se singularisent pas de ceux élaborés sur KBr.

2.1. Etude par spectroscopie d'émission optique

Les principales transitions observées par spectroscopie d'émission optique sont listées dans le tableau 5.

Ce tableau appelle quelques remarques. Tout d'abord, notre matériel n'étant pas en mesure de détecter des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, l'émission des raies caractéristiques de SiO (241,3 nm), C (247,8 nm) et Si (251,6 nm) n'ont pas pu être observées.

De plus, l'émission de CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$, (0,0)) à 431,4 nm n'a pas été observée dans nos conditions.

<i>Espèce</i>	<i>Transition</i>	<i>Longueur d'onde (nm)</i>
CO	(0,0)	451,1
	(0,1)	483,5
	(0,2)	519,8
	$B^1\Sigma-A^1\Pi$ (v;v')	(0,3) 561,0
	(0,4)	608,0
	(0,5)	662,0
	(0,6)	723,0
OH	$A^2\Sigma+(v=0)-X^2\Pi(v'=0)$	306,4
O	$^5P - ^5S^o$	777
	$^3P - ^3S^o$	844
H	$H_\beta : H(n=4) \rightarrow H(n=2)$	486
	$H_\alpha : H(n=3) \rightarrow H(n=2)$	656,3
H ₂	Fulcher $\alpha : H_2 (d^3\Pi_u-a^3\Sigma_g^+)$	570-650

Tableau 5 : Principales transitions observées en spectroscopie d'émission optique en plasma O₂/HMDSO

Un spectre d'émission optique typique d'un plasma de mélange oxygène/hexaméthylsiloxane est représenté sur la figure 59, pour un pourcentage d'HMDSO (X_{hm}) de 10%, une pression de 0,6 Torr et une puissance RF de 100 W.

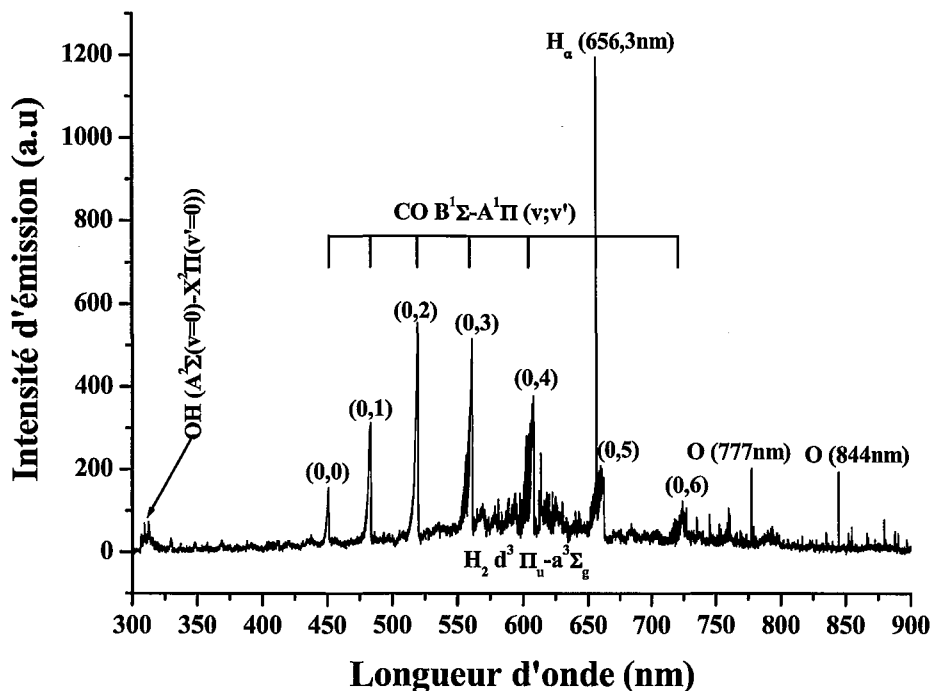


Figure 59 : Spectre d'émission optique d'un plasma RF O_2 -10%HMDSO
 $P = 0,6$ Torr et $P_{RF} = 100$ W

Les variations de l'intensité des raies d'émission correspondant aux principales transitions optiques en fonction du pourcentage d'HMDSO dans le plasma sont représentées sur la figure 60.

La puissance RF injectée est de 100 W et la pression est de 0,6 Torr.

Les intensités de raies d'émission peuvent être directement liées à la densité des espèces radiatives. En effet, les mesures de sondes, réalisées dans notre montage expérimental pour deux valeurs différentes de X_{hm} , montrent que la densité électronique reste quasi-inchangée et que la température électronique varie d'un facteur 1,1 lorsque X_{hm} passe de 5 à 11%.

Selon certains auteurs, cette hypothèse est raisonnable [Lam97, Mag01, Bap01, Cre02]. Par exemple, des travaux similaires réalisés pour des plasmas de mélange O_2 /TEOS [Nic98] rapportent une variation de la densité électronique de $1,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à $3,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et une variation de la température électronique de 3 à 5,5 eV, pour une concentration de TEOS de 14 à 0 %.

On considérera donc que l'intensité des raies d'émission est une traduction directe de la densité des espèces sondées.

Les comportements de OH et H sont similaires, les densités de ces deux espèces présentant un maximum pour une concentration en HMDSO de l'ordre de quelques pourcents. De la même manière, CO commence par augmenter pour des teneurs en précurseur inférieures à 20 % puis diminue lorsque X_{hm} augmente au-delà de cette valeur. Un tel comportement a déjà été observé pour ces espèces [Aum00b, Aum00c], bien que les teneurs en organosilicié

correspondant au maximum de densité soit différentes dans les travaux reportés par ces auteurs.

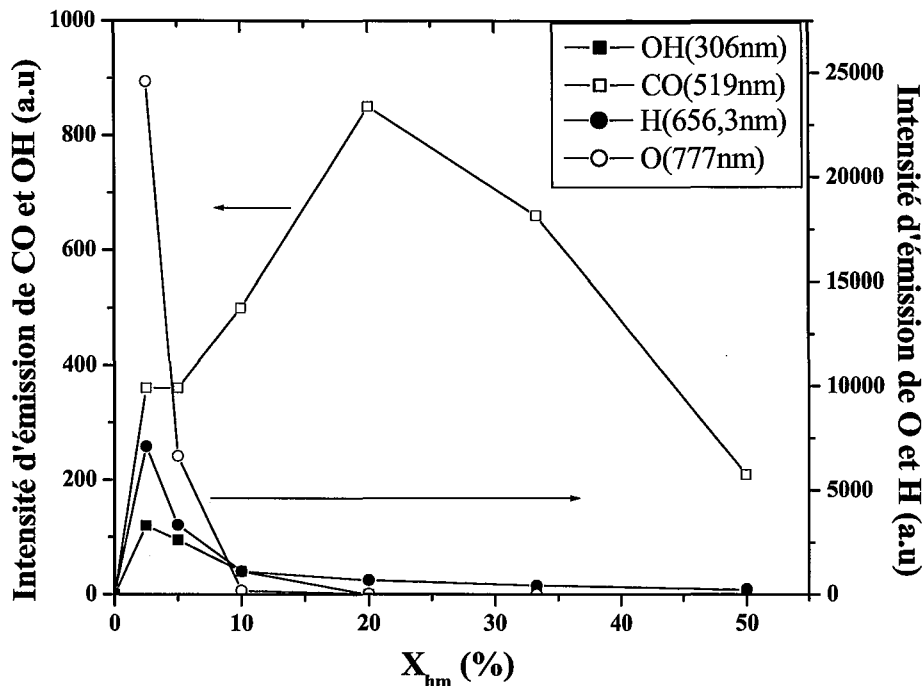


Figure 60 : Evolution des intensités d'émission optique en fonction du pourcentage d'hexaméthylsiloxane (X_{hm}) dans la décharge ($P = 0,6$ Torr ; $P_{RF} = 100W$)

Ce comportement des intensités de raies met en évidence deux régimes :

- Pour $X_{hm} < 20$ %, on note l'existence de deux domaines :
 - ✓ $X_{hm} < 10$ %, domaine pour lequel la densité d'oxygène atomique décroît fortement alors que celle du monoxyde de carbone croît avec l'augmentation de la teneur en monomère dans le mélange gazeux. Cela est dû au fait que l'oxygène atomique, principalement produit par dissociation de la molécule d'oxygène par impact électronique dans la décharge, est majoritairement consommé par des réactions d'oxydation des espèces carbonées, en particulier de CH_3 , issues de la dissociation de l'HMDSO, pour former essentiellement des radicaux CO. Ce processus de perte des atomes d'oxygène corrobore les résultats obtenus par d'autres auteurs dans des conditions de pression similaires aux nôtres, en plasma RF [Lam97] ou en plasma micro-ondes [Vau00]. On peut donc considérer que tout l'oxygène atomique est consommé dans ce sous régime par réaction d'oxydation conduisant à la formation de CO.
 - ✓ En conséquence, pour $X_{hm} \geq 10$ %, la densité des atomes d'oxygène est quasiment nulle. La création de CO est alors relayée par un autre processus. Il s'agit principalement de la réaction : $C + O_2 \rightarrow CO + O$, comme cela sera discuté au chapitre IV, mais il se peut que la réaction : $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$, contribue à la formation de CO, surtout lorsque CH_3 augmente, puisque HCO est créé essentiellement suivant : $CH_3 + O_2 \rightarrow HCO + H_2O$. De plus, au-delà de 10 % la présence de radicaux OH devient très minoritaire. On passe ainsi, comme nous le verrons par la suite grâce aux analyses infrarouges de la phase solide, d'un domaine de très forte

dilution ($X_{\text{hm}} < 10\%$), pour lequel le film contient des liaisons Si-OH à un domaine où le film contient des liaisons Si-H ($X_{\text{hm}} \geq 10\%$).

- Pour $X_{\text{hm}} \geq 20\%$, régime où l'on considérera que l'hexaméthylidisiloxane est "faiblement" dilué dans l'oxygène, les seules espèces observées, dans nos conditions de décharge, sont principalement les radicaux CO et les atomes d'hydrogène, dont les densités décroissent lorsque X_{hm} augmente. Deux effets concomitants permettent d'expliquer cette diminution. Le premier concerne les espèces atomiques (H ou C) qui sont consommées pour former de grosses molécules comme l'acide formique (CO_2H_2) ou le formaldéhyde (COH_2). Le deuxième effet concerne la dissociation du monomère par impact électronique, dont l'efficacité diminue linéairement lorsque la quantité de monomère augmente, comme nous le montrerons par la suite. Ces deux aspects seront en effet révélés par les analyses FTIR de la phase gazeuse.

2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a également été choisie comme moyen de diagnostic de la phase gazeuse pour compléter et approfondir les résultats déjà obtenus par spectroscopie d'émission optique. En effet, cette technique permet d'accéder à des molécules et radicaux plus complexes, dans leur état fondamental.

Les bandes d'absorption observées et les liaisons chimiques correspondantes, avec leur nombre d'onde et leur mode de vibration, se trouvent dans le tableau 6.

<i>Espèce</i>	<i>Mode de vibration</i>	<i>Fréquence (cm^{-1})</i>
H ₂ O	OH étirement	3800-3400
OH		3250
CH ₄	CH ₃ étirement	3018
CH ₃	C-H: étirement asymétrique	2966
CH ₃	C-H: étirement symétrique	2913
CO ₂	étirement asymétrique	2340
CO	étirement	2140
CO ₂ H ₂	C=O étirement	1783
COH ₂	C=O étirement	1745
H ₂ O	OH torsion	1800-1400
Si(CH ₃)	torsion asymétrique de CH ₃	1410
	torsion asymétrique de CH ₂	1450
	C=O étirement	1580
Si(CH ₃) _x	étirement symétrique de CH ₃ dans Si(CH ₃) _x	1263
Si-O-Si	étirement asymétrique de Si-O dans Si-O-Si	1072

Tableau 6 : Modes de vibration des bandes d'absorption infrarouge en plasma HMDSO et O₂/HMDSO

2.2.1. HMDSO pur

Afin de disposer de spectres de référence, nous avons commencé notre étude par l'analyse de plasmas d'HMDSO pur. Sur la figure 61 sont représentés les spectres d'absorption en phase gazeuse sans plasma, en plasma à 100 et 150 W. La pression est maintenue à 0,6 Torr.

La première remarque concerne la présence dans les spectres des bandes d'absorption de CO_2 et de OH dans la phase gazeuse en l'absence de décharge. Compte tenu des remarques précédentes concernant l'atmosphère environnante, cela suppose que ces deux espèces sont aussi formées dans le plasma. Par ailleurs, le profil de la bande d'absorption attribuée à OH laisse penser à la présence de groupements OH liés plutôt que de groupements libres. Il est probable que cela soit la conséquence d'une hydrolyse de l'HMDSO. En effet, cet organosilicié étant très sensible à ce processus chimique, la réaction d'hydrolyse conduirait alors à la présence de grosses molécules dans l'atmosphère du réacteur.

Les pics peu intenses à 1410 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} sont caractéristiques de l'HMDSO comme on peut le vérifier sur les spectres NIST de référence du monomère. Le pic à 1580 cm^{-1} est relatif à CO probablement présent sous forme d'impuretés.

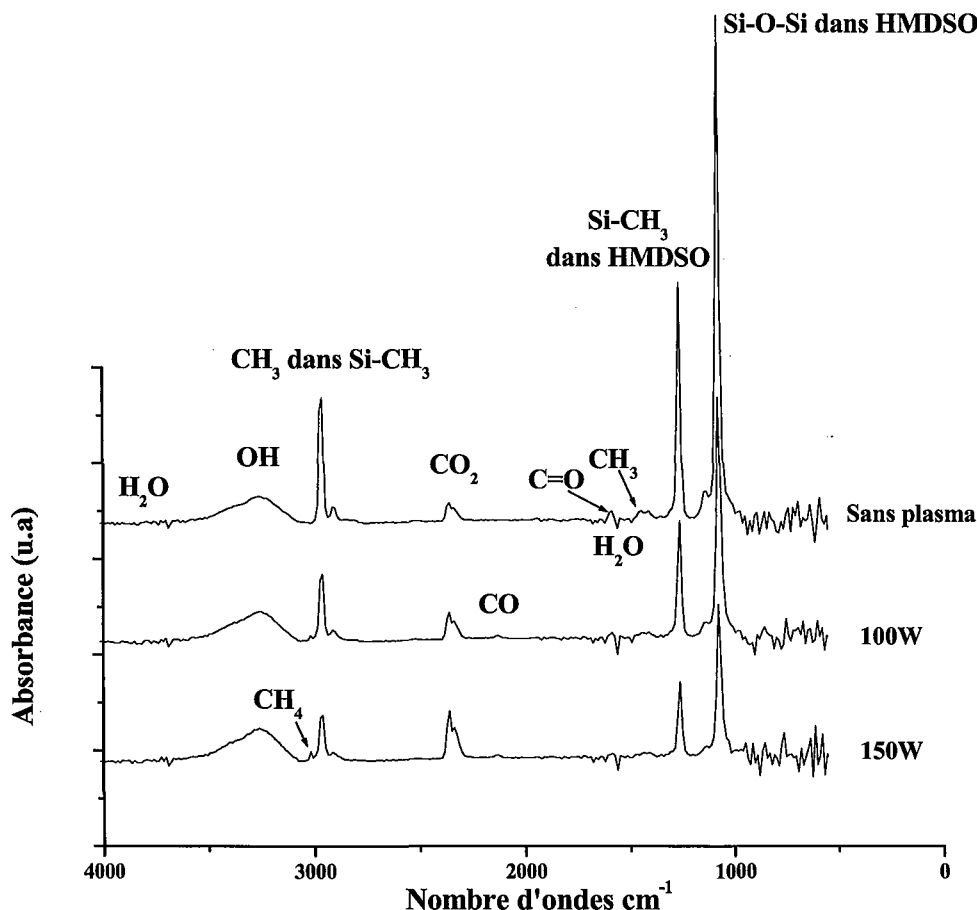


Figure 61 : Spectre d'absorption infrarouge en HMDSO pur, pour une pression de 0,6 Torr

Les bandes d'absorption caractéristiques de la molécule d'hexaméthylsiloxane, CH_3 (2966 cm^{-1}), $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ (1263 cm^{-1}) et SiOSi (1072 cm^{-1}) diminuent en phase plasma à mesure que la puissance RF injectée augmente. La diminution de ces liaisons, traduit une dissociation

plus importante du monomère. Pour chacune de ces liaisons, il est possible de définir une fraction de dissociation par :

$$\tau_{Si-C} = \frac{A_0^{Si(CH_3)_x} - A^{Si(CH_3)_x}}{A_0^{Si(CH_3)_x}} \quad (3.4)$$

$$\tau_{Si-O} = \frac{A_0^{SiOSi} - A^{SiOSi}}{A_0^{SiOSi}} \quad (3.5)$$

$$\tau_{C-H} = \frac{A_0^{(CH_3)} - A^{(CH_3)}}{A_0^{(CH_3)}} \quad (3.6)$$

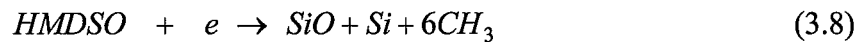
où A_0^X est l'aire du pic d'absorption caractéristique de l'espèce X lorsque le plasma est éteint et A^X , l'aire de ce même pic lorsque le plasma est allumé.

Le calcul de τ_{Si-C} et τ_{C-H} est en réalité redondant. En effet, le pic d'absorption observé à 2960 cm^{-1} traduit la présence de CH_3 lié à du silicium et non de CH_3 libre. τ_{C-H} quantifie donc la fragmentation de la liaison Si-C et non de la liaison C-H si bien que par la suite τ_{C-H} ne sera pas présenté puisqu'il est en toutes circonstances pratiquement égal à τ_{Si-C} .

On peut alors introduire un taux de dissociation de l'HMDSO :

$$\tau_{HMDSO} = \frac{1}{7} (6\tau_{Si-C} + \tau_{Si-O}) \quad (3.7)$$

qui traduit l'efficacité la fragmentation du précurseur selon la réaction :



A partir des mesures expérimentales, et après déconvolution des bandes d'absorption concernées, nous obtenons $\tau_{Si-C} \approx \tau_{Si-O} \approx \tau_{HMDSO} = (45 \pm 3)\%$ à 100 W, cette valeur augmentant jusqu'à $(66 \pm 4)\%$ à 150 W. Outre le fait que la dissociation du précurseur augmente avec la puissance RF incidente (résultat prévisible), ces mesures mettent surtout en évidence le fait que, à forte teneur en organosilicié (en l'occurrence HMDSO pur), il est nécessaire d'injecter des densités de puissances élevées pour aboutir à la dissociation complète (selon le schéma proposé précédemment) du monomère.

A l'inverse des pics caractéristiques de l'HMDSO, les bandes d'absorption de OH, CO_2 et H_2O deviennent plus intenses lorsque la puissance RF augmente. Ceci confirme que ces espèces ne sont pas seulement caractéristiques d'impuretés entrant dans la décharge via le système d'introduction des gaz, mais qu'elles sont principalement issues de réactions mettant en jeu les produits de dissociation du monomère.

2.2.2. Oxygène pur

En plasma d'oxygène pur, seules les espèces H_2O , OH et CO_2 ont été observées (figure 62). Aucun élément autre que l'oxygène n'étant alors présent dans l'enceinte du réacteur, ces espèces sont uniquement dues aux impuretés résiduelles des parois.

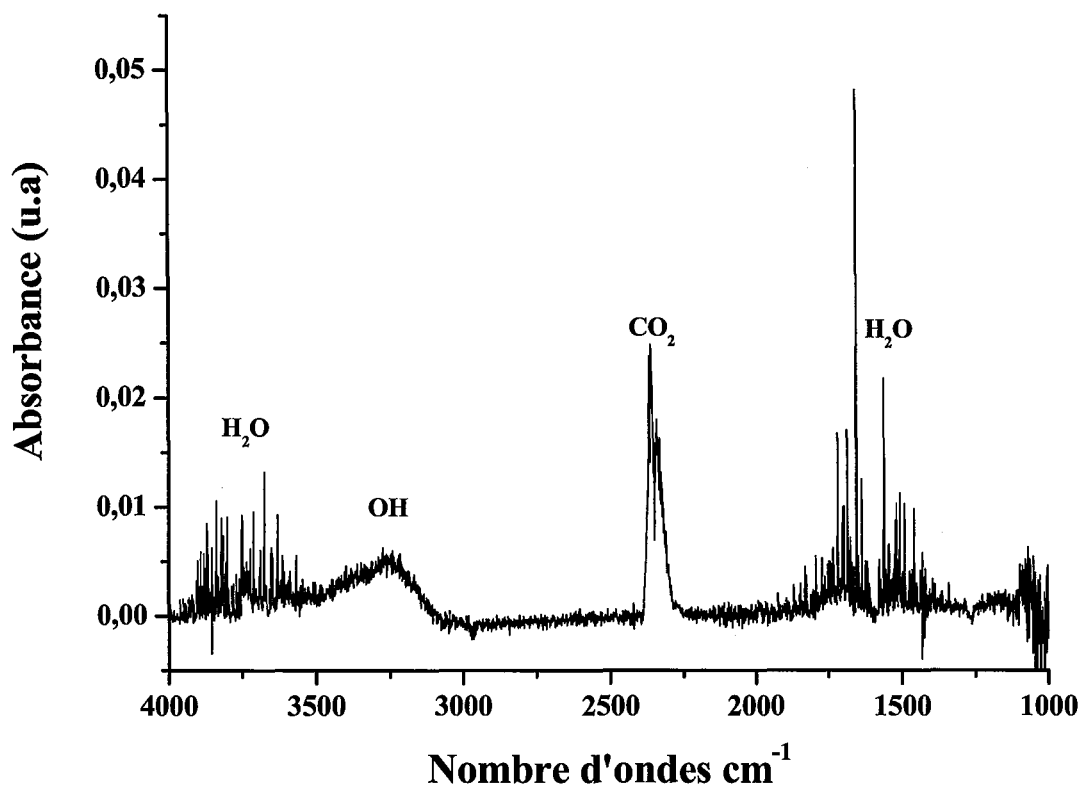


Figure 62 : Spectre d'absorption d'un plasma d'oxygène pur, $P = 0,6$ Torr et $P_{RF} = 100$ W

2.2.3. Mélanges O_2 /HMDSO

Passons à présent au cas des plasmas de mélange oxygène/hexaméthylsiloxane. Un spectre d'absorption infrarouge typique d'un tel plasma est représenté sur la figure 63, pour $X_{hm} = 10$ %, une pression de 0,6 Torr et une puissance RF de 50 W.

Ce spectre présente les mêmes bandes d'absorption que dans le cas d'un plasma d'HMDSO pur, c'est-à-dire les signatures de OH, CH_4 , CH_3 , CO_2 , $Si(CH_3)_x$ et SiOSi. On constate un épaulement de la bande SiOSi qui n'existait pas dans le cas de plasma d'HMDSO pur. Cependant la présence d'oxygène conduit à la formation de nouvelles espèces telles que CO, CO_2H_2 et COH_2 .

Dès lors, il apparaît clairement que le taux de dilution du précurseur dans l'oxygène est un paramètre primordial dans le comportement du plasma et dans la production des espèces réactives à la base du dépôt. Aussi, afin de mettre en évidence l'influence de la quantité d'HMDSO dans la décharge, nous avons réalisé une étude des plasmas de mélange O_2 /HMDSO en faisant varier le pourcentage de monomère, en maintenant les autres paramètres du plasma inchangés (pression = 0,6 Torr ; puissance RF = 50 W). Les spectres comparatifs de plasmas O_2 /HMDSO obtenus pour différentes valeurs de X_{hm} sont reportés sur la figure 64.

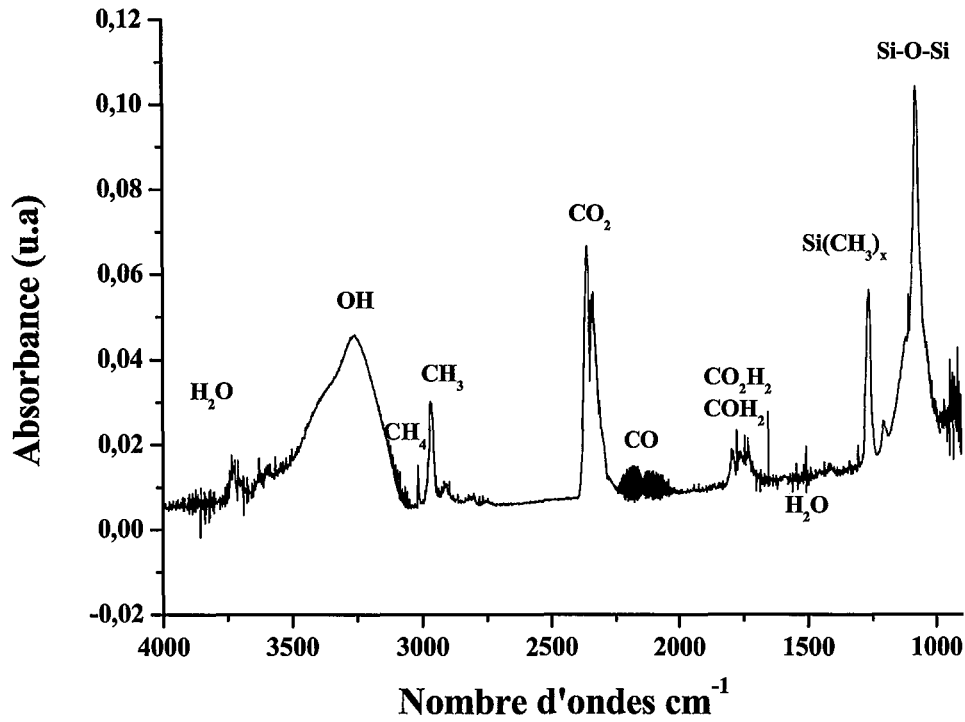


Figure 63 : Spectre d'absorption infrarouge d'un plasma O_2 -10 %HMDSO
 $P = 0,6$ Torr, $P_{RF} = 50$ W

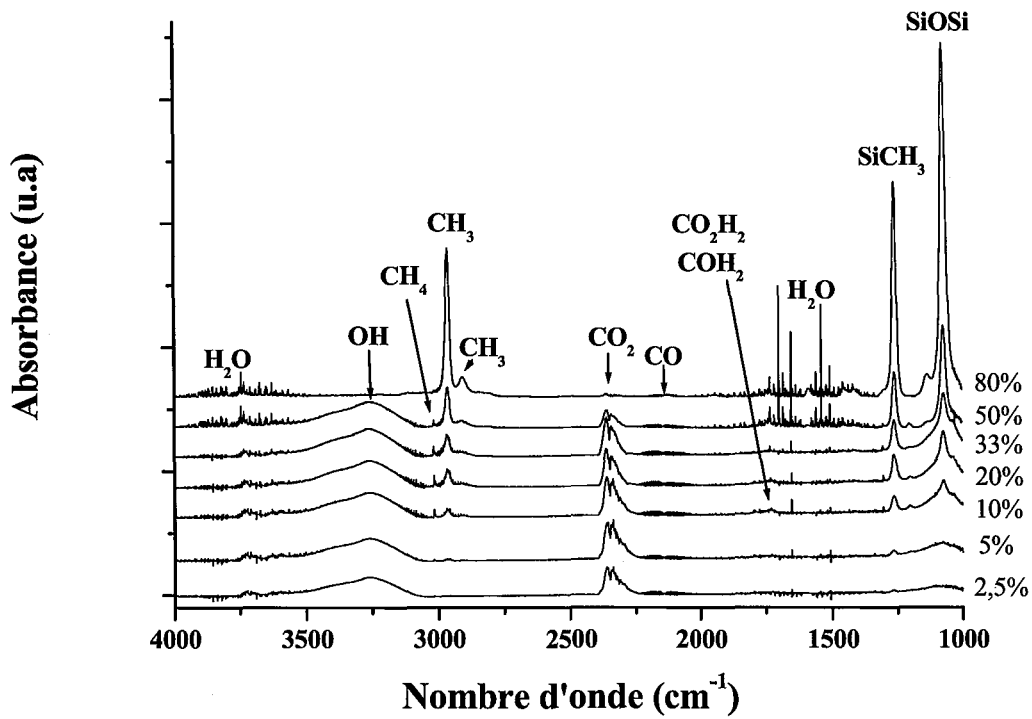


Figure 64 : Spectres infrarouge de plasmas O_2 /HMDSO pour différentes valeurs de X_{hm}

Les mesures d'absorbance ont été réalisées après déconvolution éventuelle (en supposant des profils Gaussiens) puis en mesurant l'aire des différentes contributions ainsi mises en évidence. Par rapport à la simple mesure de l'intensité du pic d'absorption (maximum de la bande), cette détermination permet de prendre en compte l'élargissement des bandes.

On constate alors (figure 65) que lorsque le pourcentage d'HMDSO augmente dans le mélange gazeux, l'absorption des liaisons caractéristiques du monomère augmente et cela fortement entre 50 et 80 % d'HMDSO.

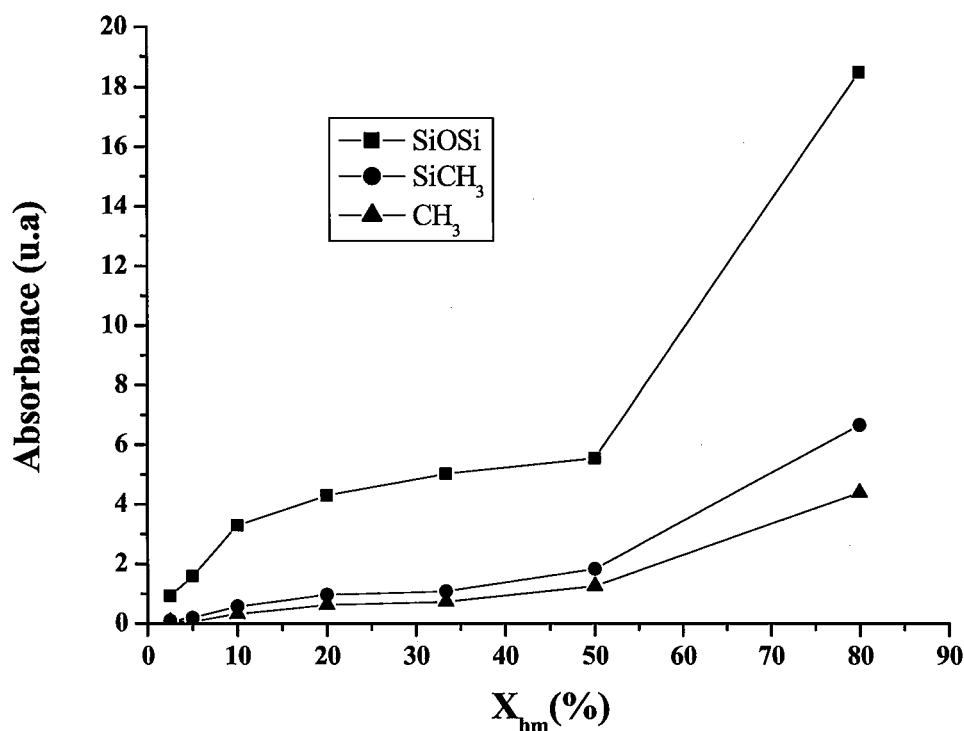


Figure 65 : Evolution des aires des bandes d'absorption de CH_3 , $SiCH_3$ et $SiOSi$ en plasma $O_2/HMDSO$ en fonction de X_{hm} $P = 0,6$ Torr ; $P_{RF} = 50$ W

Les espèces qui ne sont pas issues directement de la dissociation d'HMDSO, telles que CH_4 , CO , CO_2 et OH (figure 66), se comportent différemment et présentent un maximum pour des valeurs de X_{hm} comprises entre 5 et 40 % selon les espèces. Il est à noter que les espèces CO et OH ont un comportement identique à celui déjà observé par SEO.

Les variations de ces espèces sont donc directement liées à la dilution du monomère dans l'oxygène, ce qui implique que la dissociation dépend, entre autres, de X_{hm} . C'est pourquoi nous avons représenté sur la figure 67, l'évolution des taux de dissociation des liaisons Si-C et Si-O à partir desquels nous pouvons déduire les taux de dissociation du monomère, en fonction du pourcentage d'HMDSO dans la décharge.

Lorsque X_{hm} augmente, la fraction de dissociation diminue, ce qui confirme bien que l'augmentation du pourcentage de monomère présent dans la décharge, entraîne une diminution de la dissociation et donc de la rupture des liaisons Si-C dans $SiCH_3$ et Si-O dans $SiOSi$, caractéristiques de la molécule d'HMDSO.

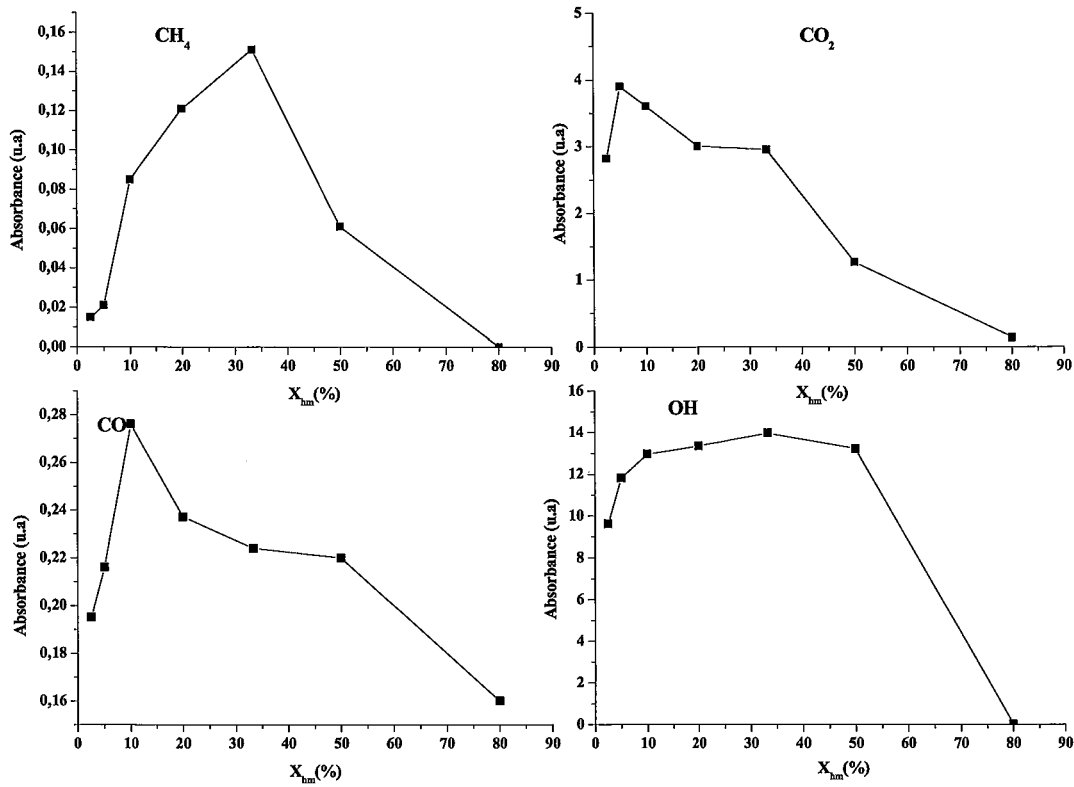


Figure 66 : Evolution des aires des bandes d'absorption infrarouge en plasma O₂/HMDSO en fonction de X_{hm} , de CH₄, CO₂, CO et OH ; P = 0,6 Torr ; P_{RF} = 50 W

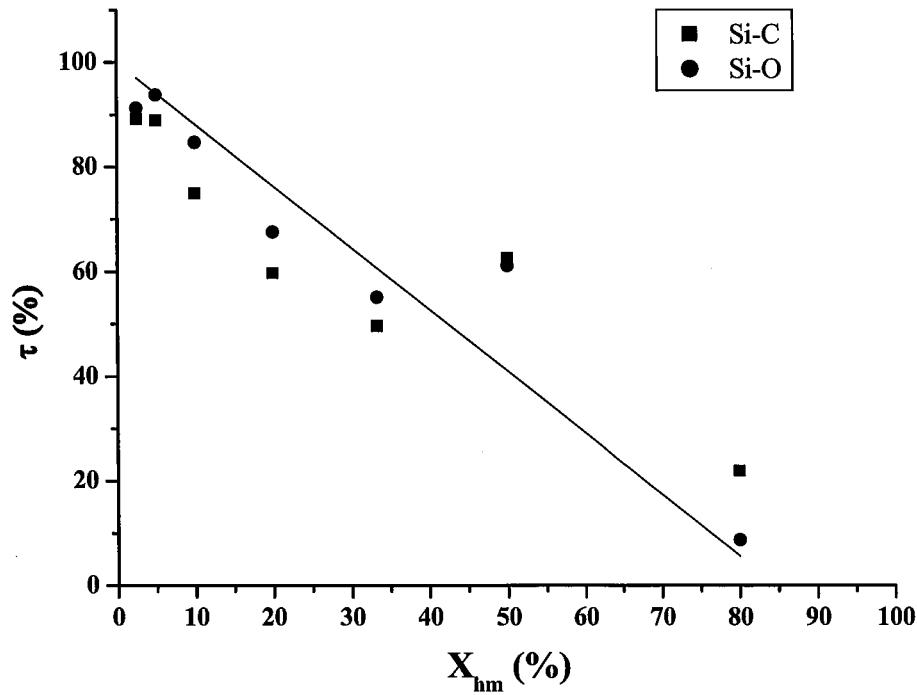


Figure 67 : Evolution du taux de dissociation à 50 W, des liaisons Si-C et Si-O en fonction du pourcentage d'HMDSO

De la même façon nous avons étudié le comportement des taux de dissociation en fonction de la puissance RF injectée pour trois valeurs de X_{hm} (figures 68-70), ce qui permet de mettre en évidence le fait que la dissociation du monomère est aussi influencée par ce paramètre.

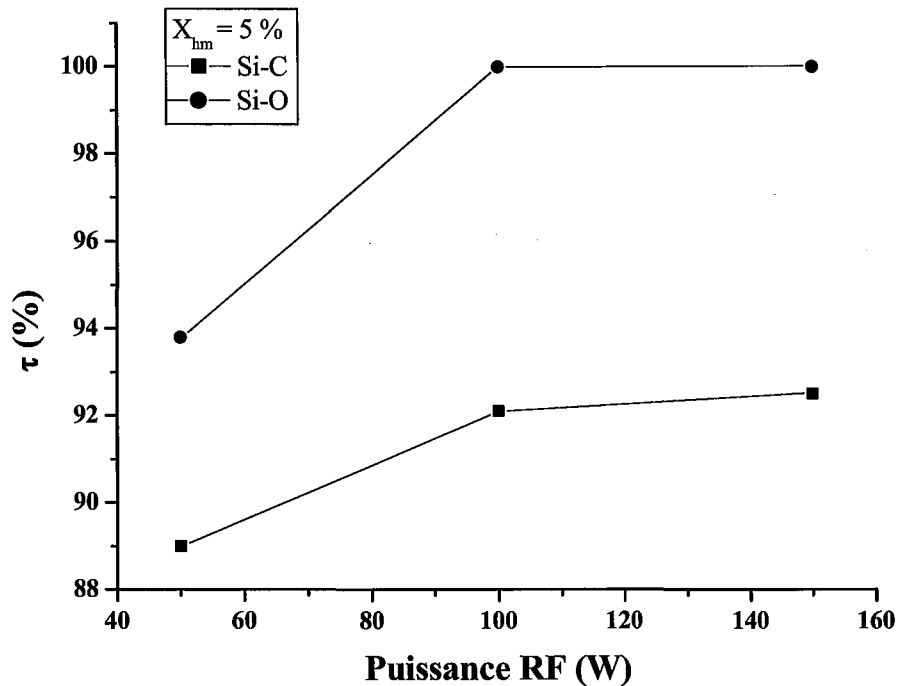


Figure 68 : Evolution du pourcentage de dissociation des liaisons Si-C et Si-O en fonction de la puissance RF injectée, pour $X_{hm} = 5\%$

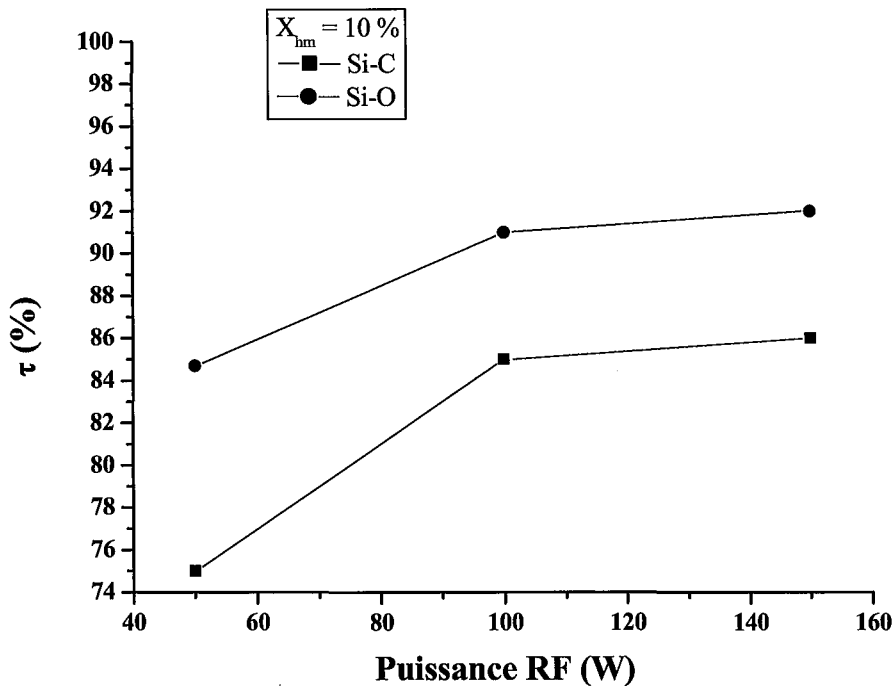


Figure 69 : Evolution du pourcentage de dissociation des liaisons Si-C et Si-O en fonction de la puissance RF injectée, pour $X_{hm} = 10\%$

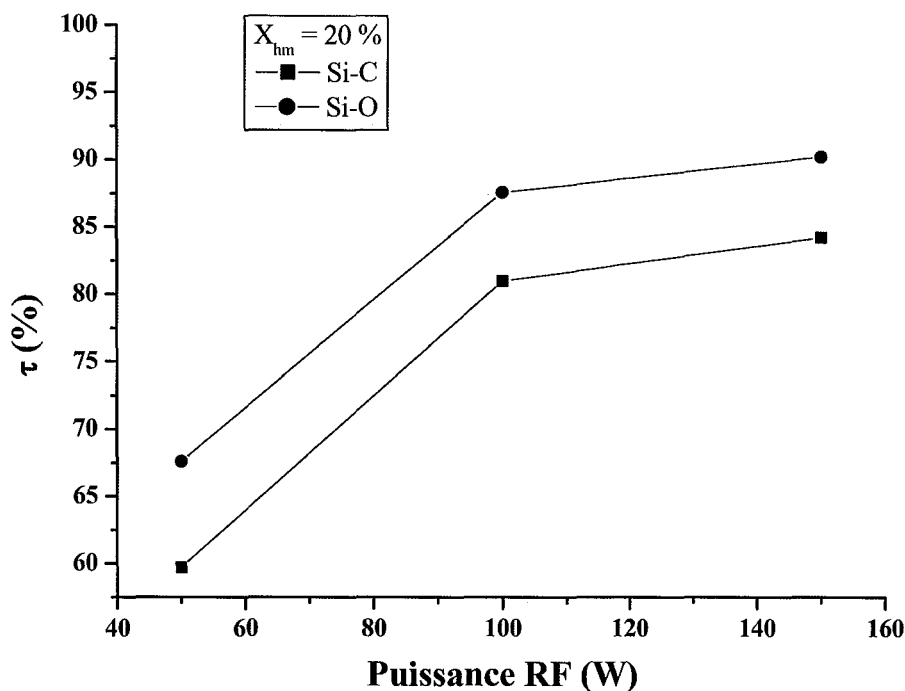


Figure 70 : Evolution du pourcentage de dissociation des liaisons Si-C et Si-O en fonction de la puissance RF injectée, pour $X_{hm} = 20\%$

Au vu de ces derniers résultats, l'augmentation de la puissance RF injectée permet d'augmenter la dissociation du monomère. Ainsi, dans les conditions étudiées, la fragmentation du monomère n'est totale que pour de faibles teneurs en HMDSO et des puissances supérieures ou égales à 100 W (figure 68).

Par ailleurs, il faut également noter que toutes les liaisons du composé organique ne sont pas affectées de la même manière et que, bien que présentant la plus forte énergie, la liaison Si-O (8,3 eV) est celle dont le taux de dissociation est le plus fort. Ceci paraît surprenant, mais peut-être trouver un début de justification dans la géométrie de la molécule (tableau 7, figure 71). En effet, les liaisons Si-C et Si-O présentent un encombrement stérique beaucoup plus faible que les liaisons C-H et semblent, de ce fait, plus accessibles. De même, il n'est pas impossible que la liaison Si-O soit fragilisée et se casse dès lors qu'une (ou plusieurs) liaison Si-C est rompue. Ainsi, les ruptures des liaisons Si-C (4,7 eV) par impact électronique seraient plus importantes que celles des liaisons C-H (3,5 eV) car plus accessibles, entraînant la rupture des liaisons Si-O.

En plus de ce processus de cassure de la liaison Si-O, il est possible que cette liaison soit également détruite par impact électronique ; ce processus supplémentaire, probablement plus faible compte tenu de l'énergie de la liaison Si-O, expliquerait que le taux de dissociation de la liaison Si-O soit légèrement supérieur à celui de la liaison Si-C.

<i>Liaison</i>	<i>Longueur (nm)</i>		<i>Chaîne</i>	<i>Angle des liaisons (°)</i>
Si-O	0,1639 ± 0,0003		Si-O-Si	152 ± 2
Si-C	0,1871 ± 0,0004		O-Si-C	109,1 ± 0,2
C-H	0,111 ± 0,0003		Si-C-H	110,9 ± 0,3

Tableau 7 : Paramètres géométriques de la molécule HMDSO [Bor97]

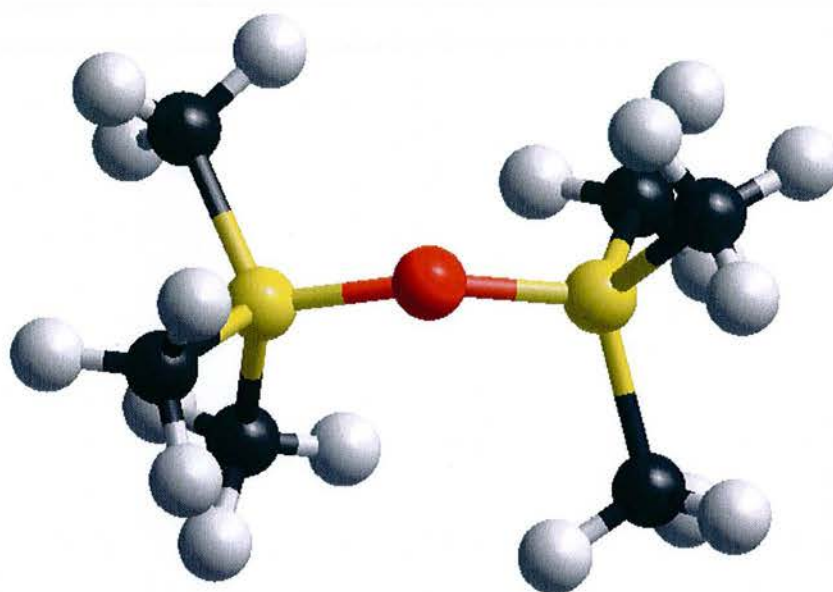


Figure 71 : Représentation 3D de la molécule HMDSO (d'après les données de Borinsenko et al. [Bor97])

La liaison C-H dans les groupements CH_3 libérés par les processus de dissociation mentionnés ci-dessus, est quant à elle supposée être essentiellement cassée par réaction d'oxydation, principalement par l'oxygène atomique, la réaction $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow$ produits ayant une constante cinétique élevée ($k > 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Bau92, Atk97]).

Si l'on suppose que l'énergie incidente est dissipée en partie pour dissocier l'HMDSO, c'est-à-dire si l'on suppose que cette dissociation a plutôt lieu par impact électronique que par réaction chimique avec O (constante de dissociation $k = (2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Kud03]), comme cela sera discuté au chapitre IV (figure 106), il est intéressant de regarder l'évolution du taux de dissociation en fonction du rapport $X_{\text{hm}}(\%) / P_{\text{RF}}(\text{W})$ (figure 72).

On constate alors que l'évolution de la fraction de dissociation de l'HMDSO est linéaire pour toutes les liaisons considérées et que la pente des droites obtenues est quasi-identique (-53 W/% pour Si-C et -55 W/% pour Si-O). A partir de ces évolutions, on peut déduire la variation du taux de dissociation du monomère (selon le schéma proposé précédemment) qui est similaire (pente : -53W/%) à celles des deux liaisons Si-C et Si-O (figure 73).

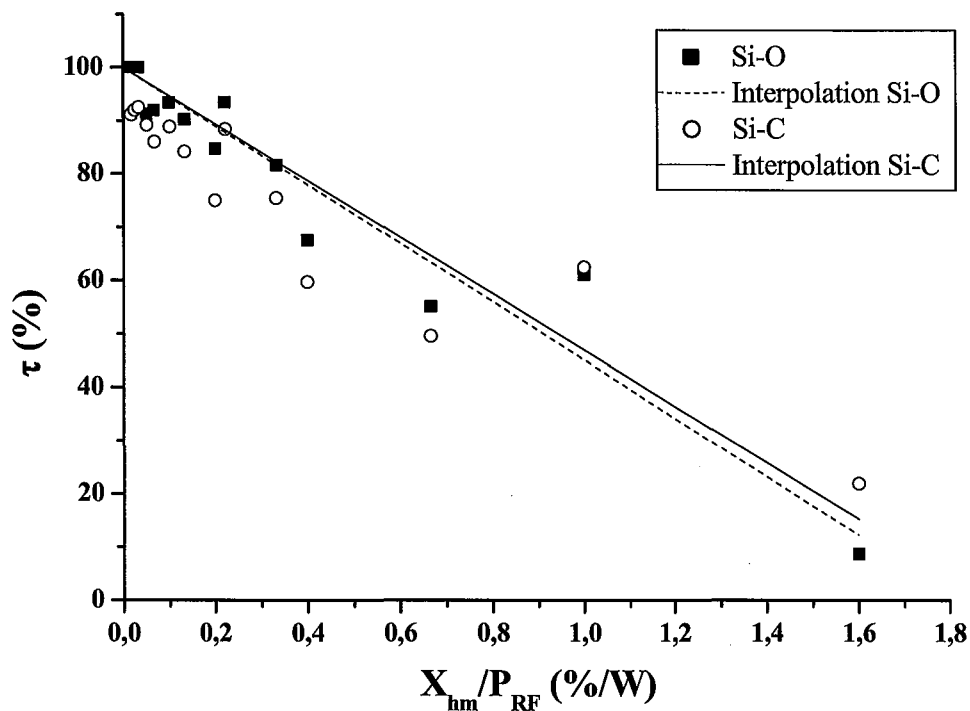


Figure 72 : Evolution des fractions de dissociation des liaisons Si-C et Si-O en fonction du rapport X_{hm}/P_{RF}

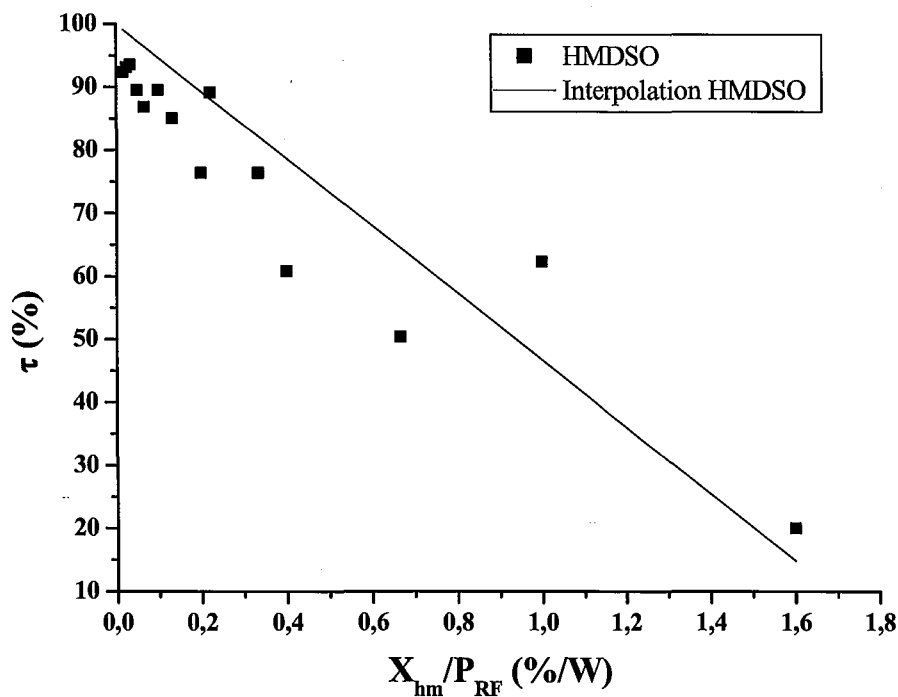


Figure 73 : Evolution du taux de dissociation d'HMDSO en fonction de X_{hm}/P_{RF}

L'évolution du taux de dissociation en fonction du rapport $X_{\text{hm}}/P_{\text{RF}}$, semble suivre une variation linéaire, ceci permettant de prédire la valeur du taux de dissociation à partir du pourcentage d'HMDSO et de la puissance RF incidente. Cependant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer plus précisément ce comportement.

A l'issue de ce que nous venons de présenter, nous sommes amenés à conclure que la fragmentation de l'HMDSO dépend non seulement de la dilution du précurseur organosilicié dans l'oxygène, mais aussi, paramètre essentiel, de la puissance injectée. Un régime de forte fragmentation ne correspond donc pas uniquement à un régime de haute teneur en oxygène. En effet, d'après nos résultats, τ_{HMDSO} est voisin de 100 % pour une puissance RF injectée importante et un pourcentage d'HMDSO faible. Le régime de forte fragmentation n'est donc pas limité au régime de faible teneur en HMDSO, comme le proposent certains auteurs [Lam97].

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence :

- deux domaines de décharge ; $X_{\text{hm}} < 20\%$ pour lequel O décroît et CO croît et au-delà de $X_{\text{hm}} = 20\%$ pour lequel la densité de CO décroît
- deux domaines distincts de comportement de la décharge en dessous de 20 % correspondant aux cas $X_{\text{hm}} < 10\%$ où l'oxygène atomique décroît rapidement et $10\% < X_{\text{hm}} < 20\%$ où la production de CO n'est plus assurée par la réaction $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$ mais $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, ainsi que par la réaction $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$, qui intervient essentiellement lorsque CH_3 devient très important, puisque HCO est créé par réaction entre CH_3 et O_2 .
- une dissociation par impact électronique des liaisons Si-C du précurseurs HMDSO variant linéairement avec le taux de dilution, les liaisons Si-O étant probablement fragilisées par la cassure des liaisons Si-C et les liaisons C-H dans les groupements CH_3 n'étant pratiquement pas affectées par les électrons mais par des réactions d'oxydation. Disposant de ces informations, il convient à présent de regarder comment les revêtements en sont affectés et tenter d'établir des corrélations utiles à la modélisation entre liaisons des précurseurs en phase gazeuse et phase solide.

3. Etude de la phase solide

3.1. Etude des films déposés

Les liaisons présentes dans les spectres infrarouges de la phase solide sont répertoriées dans le tableau 8 [Bel75, Col75, Lee98, Val99b, Aum00c, Ben00].

<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Espèces</i>	<i>Mode de vibration</i>
3700-3000	OH	élongation de OH dans SiOH lié et isolé
2960	CH ₃	élongation asymétrique de C-H dans CH ₃
2925±10	CH ₂	élongation asymétrique de C-H dans CH ₂
2870±10	CH ₃	élongation symétrique de C-H dans CH ₃
2855±10	CH ₂	élongation symétrique de C-H dans CH ₂
2300-2100	Si-H	élongation de Si-H
1700-1720	C=O	C=O
1470-1440	Si-(CH ₂) ₂ -Si	torsion asymétrique de CH ₂ dans Si-(CH ₂) ₂ -Si
1360-1350	Si-CH ₂ -Si	torsion symétrique de CH ₂ dans Si-CH ₂ -Si
1410	SiCH ₃	torsion asymétrique de CH ₃ dans Si(CH ₃) _x
1273-1257	SiCH ₃	torsion symétrique de CH ₃ dans Si(CH ₃) _x
1070-1039	Si-O-Si	élongation asymétrique de Si-O dans SiOSi
1150/1044-1028	Si-O-C	
921	Si-OH	
887	Si-H	torsion Si-H
855/800	Si(CH ₃) ₂	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) ₂ et/ou élongation Si-C dans Si(CH ₃) ₂
840/765	Si(CH ₃) ₃	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) ₃ et/ ou élongation Si-C dans Si(CH ₃) ₃
765	Si(CH ₃)	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) et/ ou élongation Si-C dans Si(CH ₃)

Tableau 8 : Modes de vibration des bandes d'absorption infrarouge des dépôts réalisés à partir de plasmas O₂/HMDSO

Comme dans le cas de la spectroscopie infrarouge de la phase gazeuse, nous avons étudié le comportement du film selon les paramètres dilution et puissance RF injectée.

La figure 74 représente les spectres infrarouges de films élaborés dans différents mélanges O₂/HMDSO.

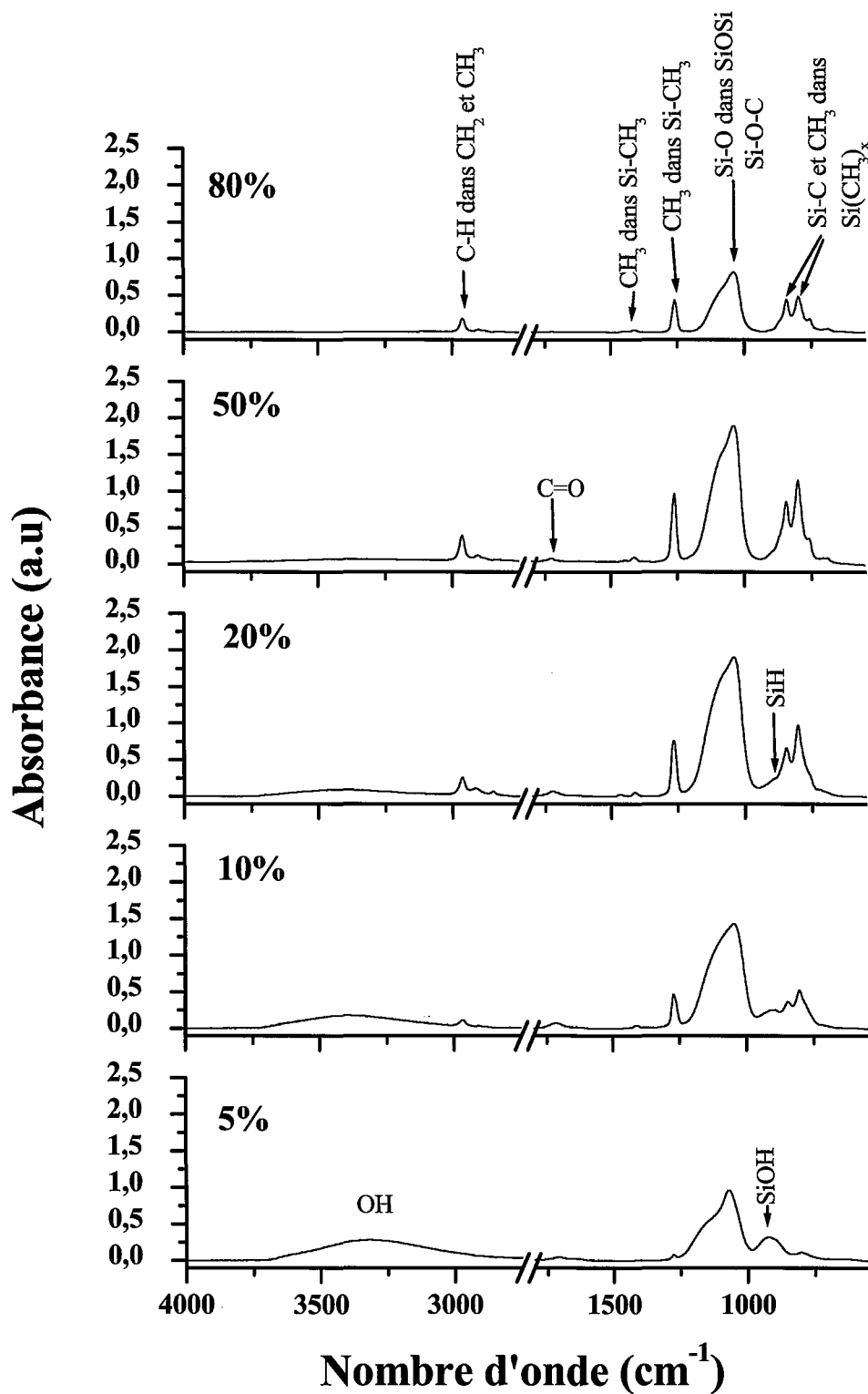


Figure 74 : Spectres d'absorption infrarouge des dépôts pour différents pourcentages d'HMDSO dans l'oxygène, pour une puissance de 50 W

Nous allons regarder plus en détails l'évolution des bandes d'absorption de OH ($3700-3000\text{ cm}^{-1}$), CH_3 et CH_2 ($2966-2845\text{ cm}^{-1}$), SiCH_3 ($1273-1257\text{ cm}^{-1}$), SiOSi ($1070-1039\text{ cm}^{-1}$), SiH ($2300-2100\text{ cm}^{-1}$) ainsi que celles présentes entre 950 et 550 cm^{-1} .

La bande de OH (figure 75) décroît lorsque le pourcentage d'HMDSO augmente pour devenir négligeable à 80 %. De plus elle se décale vers les grands nombres d'onde, passant de 3319 cm^{-1} pour 5 % à 3421 cm^{-1} pour 50 % d'HMDSO.

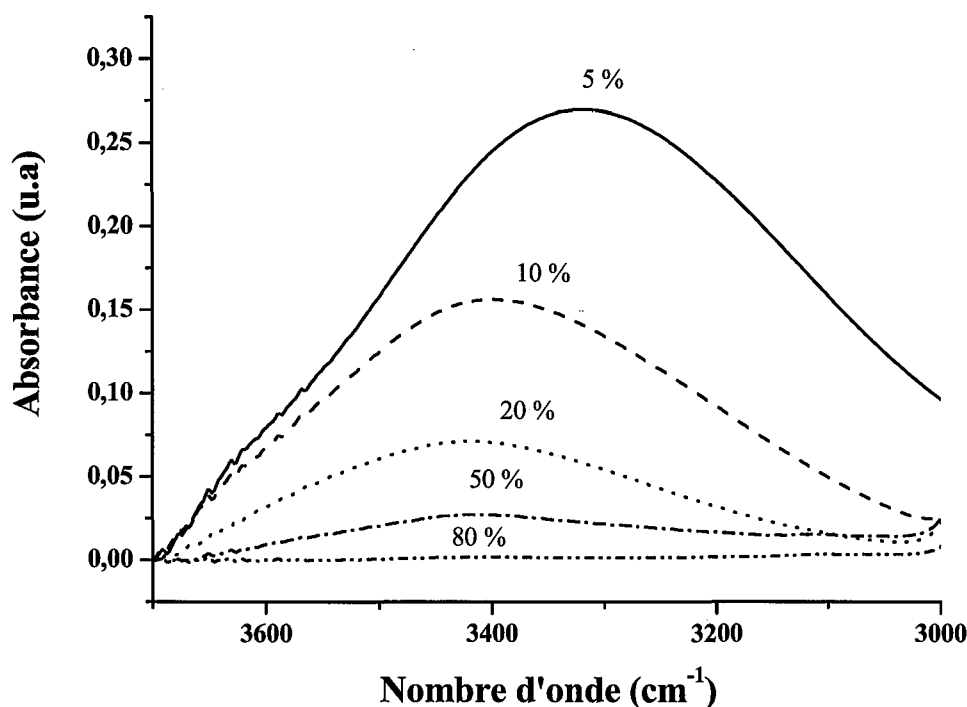


Figure 75 : Evolution de la bande d'absorption de OH avec le pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

La large bande d'absorption entre 3700 et 3000 cm^{-1} n'est actuellement pas clairement définie. Elle peut être due à la présence de la liaison OH dans SiOH isolé et lié, puisque autour de 3600 cm^{-1} se situe le pic d'absorption de SiOH isolé et la bande située autour de 3400 cm^{-1} est caractéristique de la présence d'eau, probablement incorporée lors de la remise à l'air.

Le décalage de cette bande vers les grands nombres d'onde s'explique par le changement d'environnement qui s'opère lorsque la teneur en monomère augmente.

Pour notre condition de puissance injectée (50 W), la principale contribution est due à la bande située à 3400 cm^{-1} , qui disparaît au-delà de 80 % d'HMDSO, comme nous pouvons le voir sur la figure 75.

D'autres auteurs [Aum00a, Aum00b, Aum00c, Val99b] ont déjà constaté la disparition de cette bande lorsque le mélange s'enrichit en HMDSO. Selon eux, ceci serait dû au fait que les films réalisés en plasma riche en HMDSO n'incorporeraient pas d'eau lors de leur remise à l'air, et ce, partiellement en raison de la présence, en surface de ces films, de liaisons Si-CH_x et Si-H qui empêchent la diffusion de l'eau [Aum00c, Val99b, Rad95]. De plus, ces mêmes auteurs [Val99b, Aum00c] expliquent que la croissance du film de type silice s'accompagne

d'une incorporation de liaisons Si-OH, et ne se fait que par l'intermédiaire de deux liaisons Si-OH [Sel89].

Il est donc intéressant, au regard de ces explications, d'étudier l'évolution des pics d'absorption caractéristiques de l'élongation de Si-H vers 2250 cm^{-1} (figure 76) et de torsion de Si-H vers 887 cm^{-1} (figure 77).

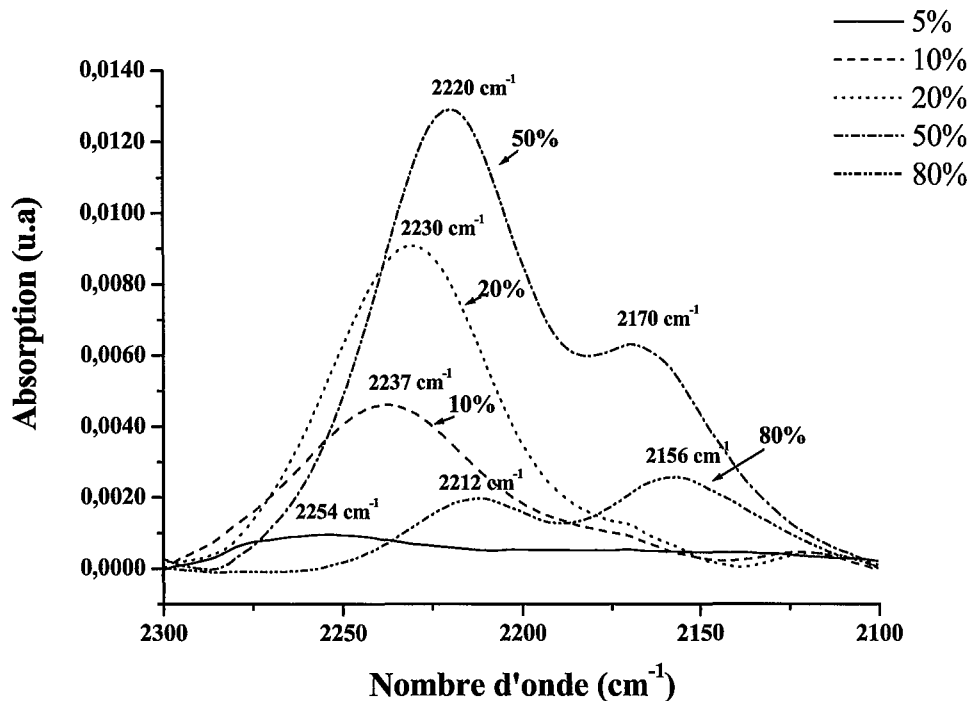


Figure 76 : Evolution de la bande d'absorption de SiH avec le pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

Un décalage du pic de Si-H vers les plus faibles nombres d'onde est observé lorsque le pourcentage d'HMDSO augmente. Ce décalage, comme ceux observés pour chaque bande d'absorption, est la signature d'un changement d'environnement de la liaison, comme nous l'avons expliqué dans le cas de la bande de OH située entre 3700 et 3000 cm^{-1} . Ce changement d'environnement s'explique en partie par la nature et le nombre des atomes voisins, ce qui a pour effet d'influencer la longueur de la liaison considérée, et donc sa fréquence de vibration.

L'environnement de la liaison Si-H passe ainsi de HSiO_3 , caractéristique des films amorphe de type SiO_2 , à un environnement de type $\text{HSi}(\text{CH}_3)_x\text{O}_{3-x}$ caractéristique de l'HMDSO [Val99b], ce qui explique aussi les diverses contributions que nous pouvons voir sur le spectre d'absorption, et qui sont répertoriées dans le tableau 9 [Val99b].

Sur les spectres d'absorption entre 950 et 550 cm^{-1} (figure 77), on remarque tout d'abord de nombreuses contributions (tableau 10), dont celles vers 850 , 840 , 800 , et 765 cm^{-1} , caractéristiques de la rotation de CH_3 et/ou de l'élongation de Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$, avec $x=1-3$.

Mais intéressons-nous plus particulièrement aux autres bandes d'absorption entre 950 et 850 cm^{-1} .

Pour 5 % d'HMDSO on remarque que la principale bande est celle située vers 921 cm^{-1} et qui est caractéristique de Si-OH, cette bande se décale lorsque X_{hm} augmente et disparaît au-delà de 10 % de monomère.

On voit alors apparaître, lors de ce décalage, une bande d'absorption située vers 887 cm^{-1} qui est la signature de la liaison Si-H.

L'augmentation de la teneur en HMDSO dans le mélange gazeux se traduit donc par un enrichissement en liaisons Si-H dans le film au détriment des liaisons Si-OH.

<i>Configuration</i>	<i>Nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Références</i>
HSiO ₃	2250-2260	[Tsu89, He93]
H ₂ SiO ₂	2225	[Rad95]
	2206	[Han96]
	2185	[Tsu89]
HSi(SiO ₂)	2200	[Han96]
	2195	[He93]
	2185	[Tsu89]
H ₃ SiO	2200	[Han96]
H ₂ Si(SiO)	2160	[Han96]
	2095	[Tsu89]

Tableau 9 : Fréquences de vibration de la liaison Si-H en fonction de la configuration [Val99b]

Cette évolution de la composition des films en fonction du pourcentage de monomère dans le mélange gazeux est à rapprocher des résultats de la caractérisation optique du plasma. Rappelons en effet que pour des valeurs de $X_{\text{hm}} < 10\%$, l'oxygène atomique et les groupements hydroxyles sont encore présents dans la décharge (cf. figure 60).

Ceci permet de justifier l'existence de deux domaines distincts pour $X_{\text{hm}} < 20\%$ comme nous l'avons fait précédemment.

De plus, selon Radstig et al. [Rad95], ce sont les liaisons Si-H qui empêchent la diffusion d'eau dans les films. On peut alors en conclure que les films réalisés à partir de plasmas riches en HMDSO ont des propriétés intéressantes en tant que barrière de diffusion à l'eau.

<i>Nombre d'onde (cm^{-1})</i>	<i>Espèces</i>	<i>Mode de vibration</i>
921	SiOH	
887	SiH	torsion Si-H
855/800	Si(CH ₃) ₂	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) ₂ et/ou élongation de Si-C dans Si(CH ₃) ₂
840/765	Si(CH ₃) ₃	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) ₃ et/ou élongation de Si-C dans Si(CH ₃) ₃
765	Si(CH ₃)	rotation de CH ₃ dans Si(CH ₃) et/ou élongation de Si-C dans Si(CH ₃)

Tableau 10 : Liaisons présentes dans les spectres infrarouges de la phase solide entre 950 et 550 cm^{-1}

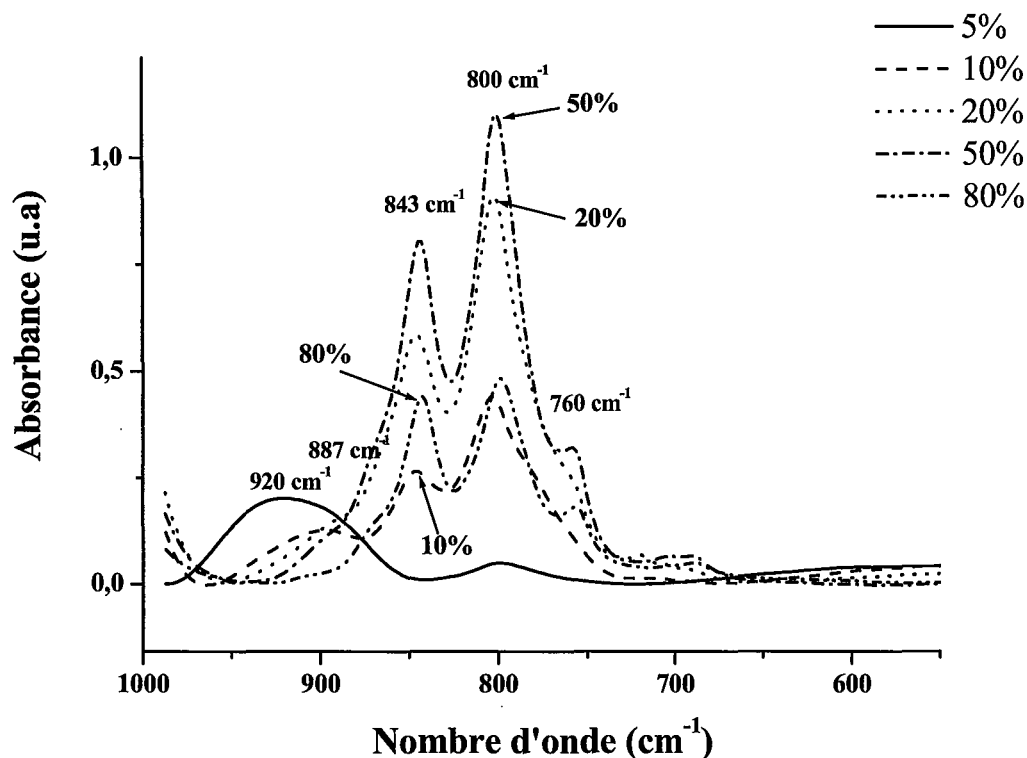


Figure 77 : Evolution des bandes d'absorption entre 950 et 550 cm^{-1} en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

Les pics d'absorption de la liaison C-H dans CH_2 et CH_3 (figure 78) font apparaître quatre contributions que l'on peut attribuer aux modes de vibration ci-dessous.

2960 cm^{-1}	CH_3	élongation asymétrique de C-H dans CH_3
2925±10 cm^{-1}	CH_2	élongation asymétrique de C-H dans CH_2
2870±10 cm^{-1}	CH_3	élongation symétrique de C-H dans CH_3
2855±10 cm^{-1}	CH_2	élongation symétrique de C-H dans CH_2

On constate une fois de plus que les pics se déplacent, la position des maxima passant de 2968 cm^{-1} pour 10 % d'HMDSO à 2960 cm^{-1} pour 80 % d'HMDSO, pour la bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique de C-H dans CH_3 (figure 79). Le décalage des autres liaisons est moins évident. En effet, les liaisons vers 2900 cm^{-1} et celles vers 2980 cm^{-1} se chevauchent, et il est difficile de les discerner.

En revanche, il est intéressant de remarquer que les films ne contiennent pas de radicaux CH_2 ou CH_3 dès lors qu'ils sont élaborés à des teneurs en HMDSO inférieures ou égales à 5 %.

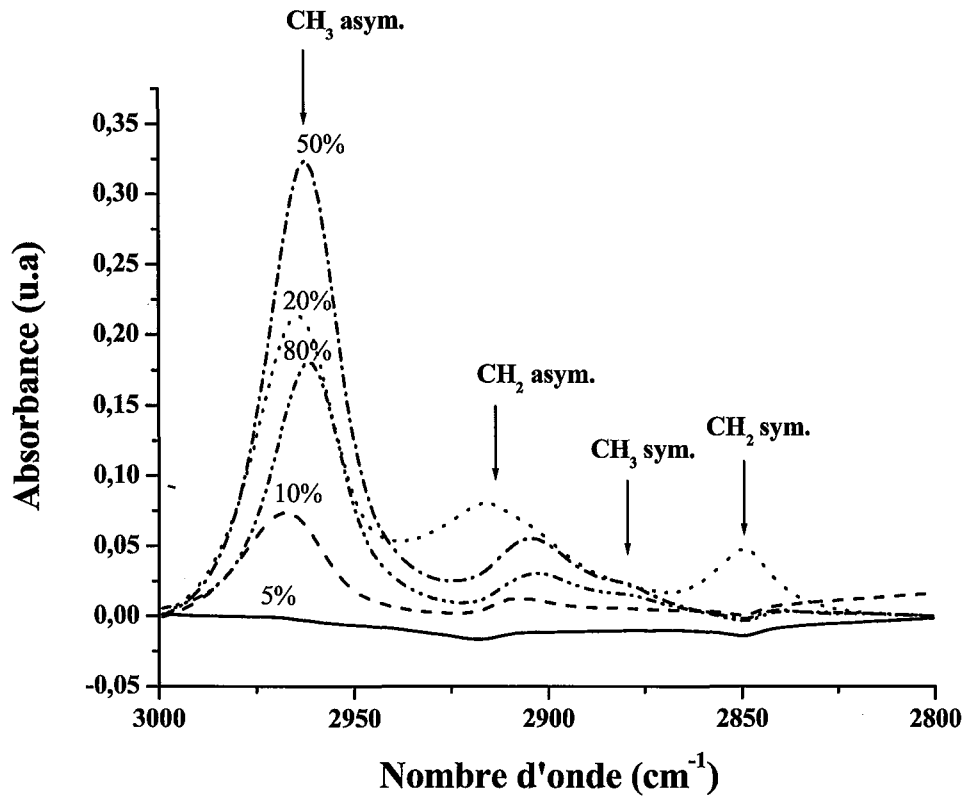


Figure 78 : Evolution des bandes d'absorption de CH₃ et CH₂ avec le pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

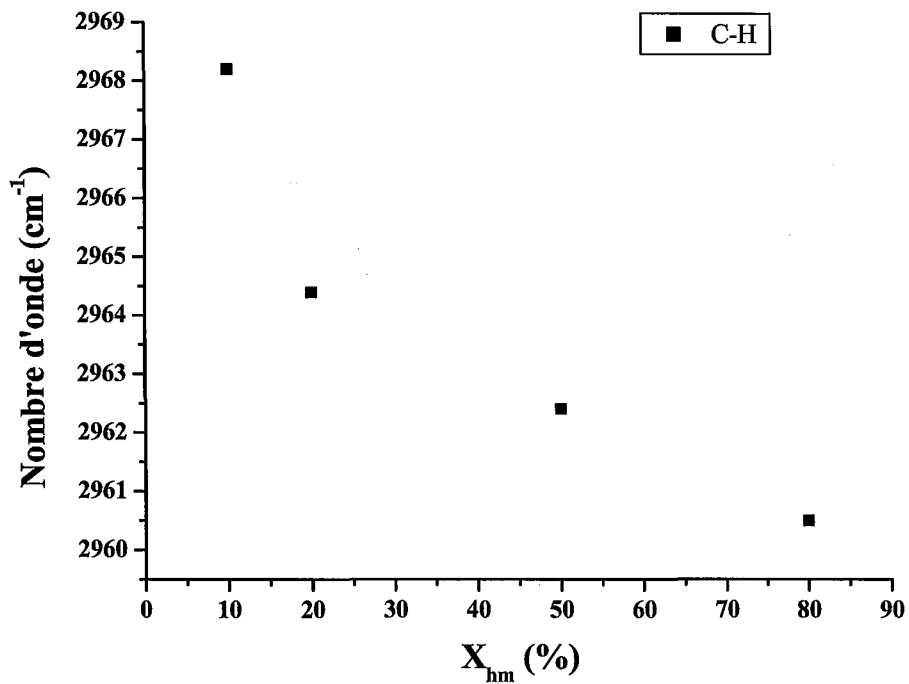


Figure 79 : Décalage du pic d'absorption de l'élongation asymétrique de C-H dans CH₃ en fonction de X_{hm}

La bande d'absorption de SiCH_3 ($1290\text{-}1240\text{ cm}^{-1}$) représentée sur la figure 80, évolue de la même façon que celle de C-H. En effet, le décalage s'opère, une fois de plus, vers les faibles nombres d'onde et la bande d'absorption dont l'intensité mais aussi l'aire sont maximales est celle pour 50 % de monomère.

Le comportement du radical SiCH_3 dans les films déposés est donc tout à fait comparable à celui des radicaux CH_2 et CH_3 , ce qui indique que la teneur en carbone dans les films est minimisée lorsque l'atmosphère de traitement est pauvre en HMDSO ($X_{\text{hm}} < 5\%$).

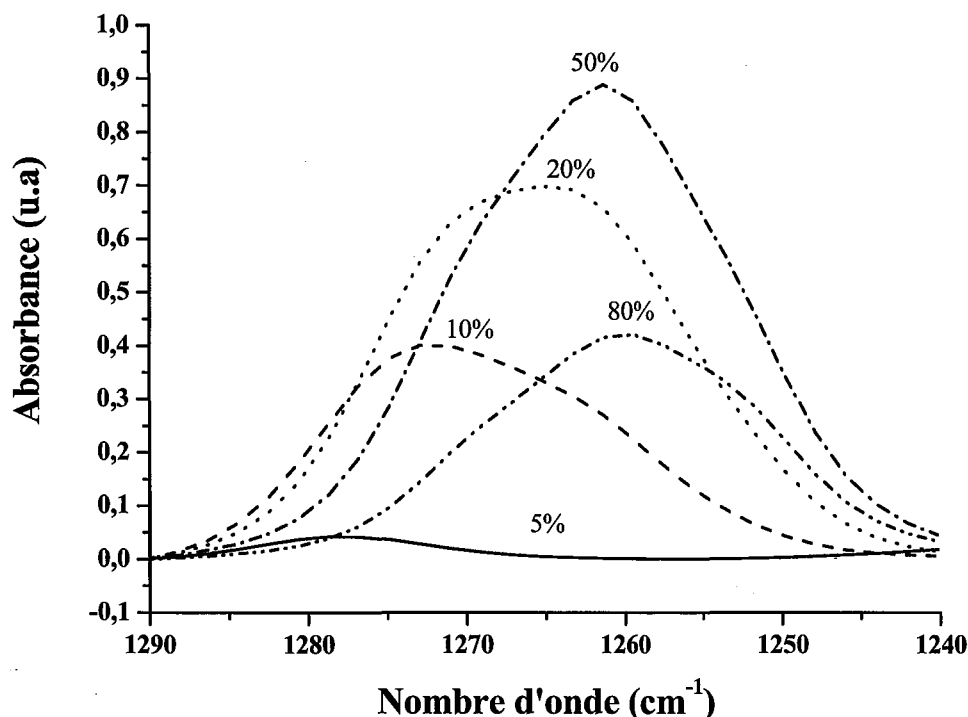


Figure 80 : Evolution de la bande d'absorption de SiCH_3 avec le pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

Enfin, la large bande d'absorption comprise entre 1250 et 950 cm^{-1} est le résultat de plusieurs contributions, et est actuellement sujet à controverse. La contribution vers 1070 cm^{-1} peut être attribuée à l'élongation asymétrique de la liaison Si-O dans Si-O-Si linéaire. Celles vers 1150 et $1140\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ peuvent être dues au groupement Si-O-C [Pin95], comme nous l'avons supposé pour la déconvolution (figure 81) d'un spectre réalisé pour 50 % d'HMDSO et à 50 W. Cependant, il faut mentionner que dans cette gamme de nombres d'onde il y a également absorption de la liaison SiO dans des cycles $(\text{SiO})_n$ [Orc86, Via97, Alm90].

De ce fait, il est difficile d'attribuer clairement les différentes contributions ; des analyses complémentaires, par exemple par XPS, devraient permettre de confirmer ou non la présence du groupement Si-O-C.

L'évolution de cette large bande en fonction de X_{hm} est représentée sur la figure 82.

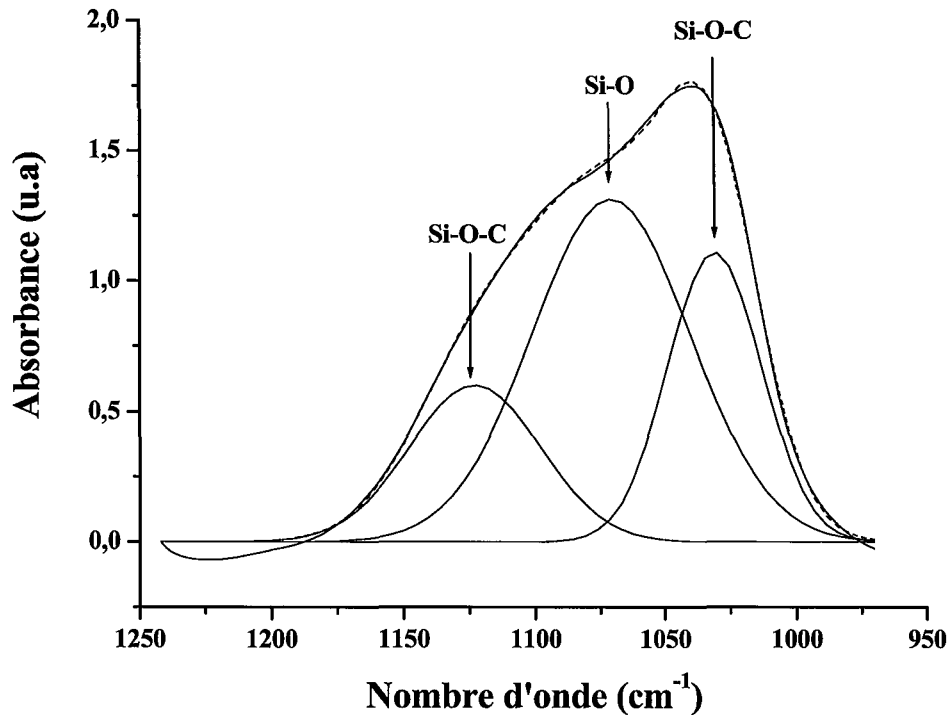


Figure 81 : Déconvolution de la bande d'absorption située entre 1250 et 950 cm^{-1}

La teneur en oxygène dans les films, caractérisée par les liaisons Si-O-Si est maximale pour X_{hm} compris entre 20 et 50 % (figure 82) alors que les liaisons Si-OH sont les plus nombreuses à 5 %. Il semble donc qu'un compromis puisse être établi afin d'obtenir des films riches en oxygène (en particulier en liaisons Si-O) et pauvres en carbone et en hydrogène. Au regard de nos résultats, ce compromis semble être obtenu pour un mélange de traitement contenant 5 % d'HMDSO dans l'oxygène, composition du mélange gazeux pour laquelle les liaisons Si-H dans le dépôt sont quasiment inexistantes (figure 76).

Pour toutes les bandes d'absorption étudiées (à l'exception de OH pour laquelle le décalage est inversé), on constate un décalage de la bande d'absorption vers les faibles nombres d'onde lorsque le pourcentage d'HMDSO dans le mélange gazeux augmente, décalage dû, comme nous l'avons expliqué précédemment, à un changement d'environnement des liaisons.

En particulier, les films passent d'une structure riche en liaisons Si-O (probablement des films de type SiO_2 amorphe) pour de fortes dilutions de HMDSO dans l'oxygène à des films riches en carbone (de type $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$).

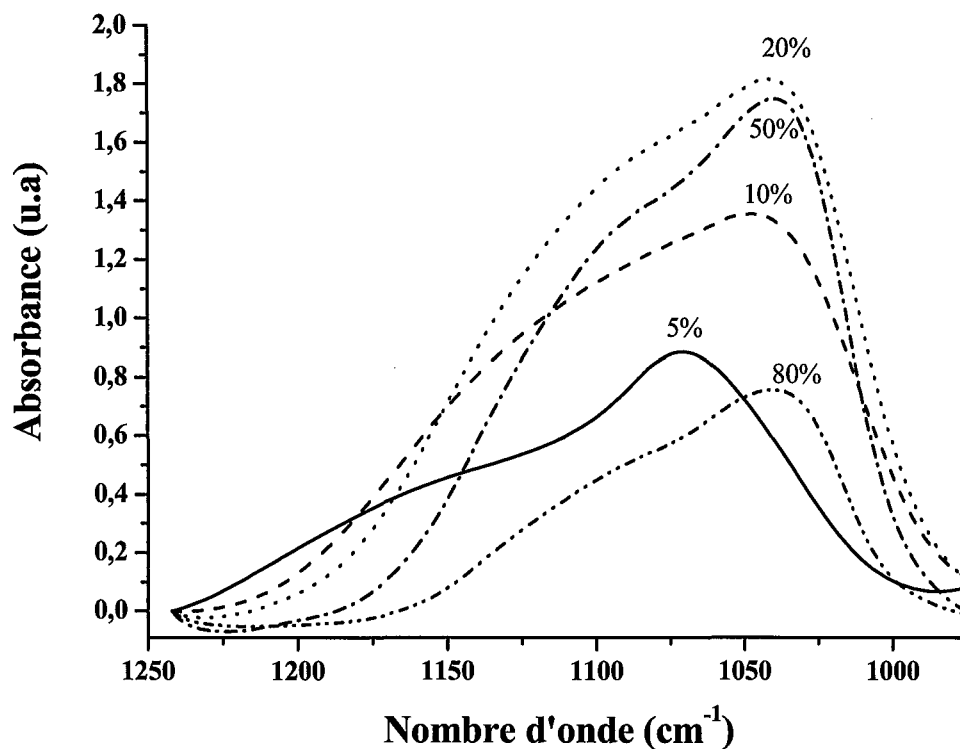


Figure 82 : Evolution de la bande d'absorption de SiO(C, Si) avec le pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

Afin de résumer les résultats trouvés, nous avons représenté l'évolution des bandes d'absorption de ces différentes espèces en fonction du pourcentage d'HMDSO dans le mélange (figure 83).

On constate, sur la figure 83 une diminution de OH ainsi que de CH₃, SiCH₃, SiOSi et SiH pour X_{hm} > 50 %, dont les maxima sont de 20 % pour CH₃ et SiOSi et 50 % pour SiCH₃ et SiH.

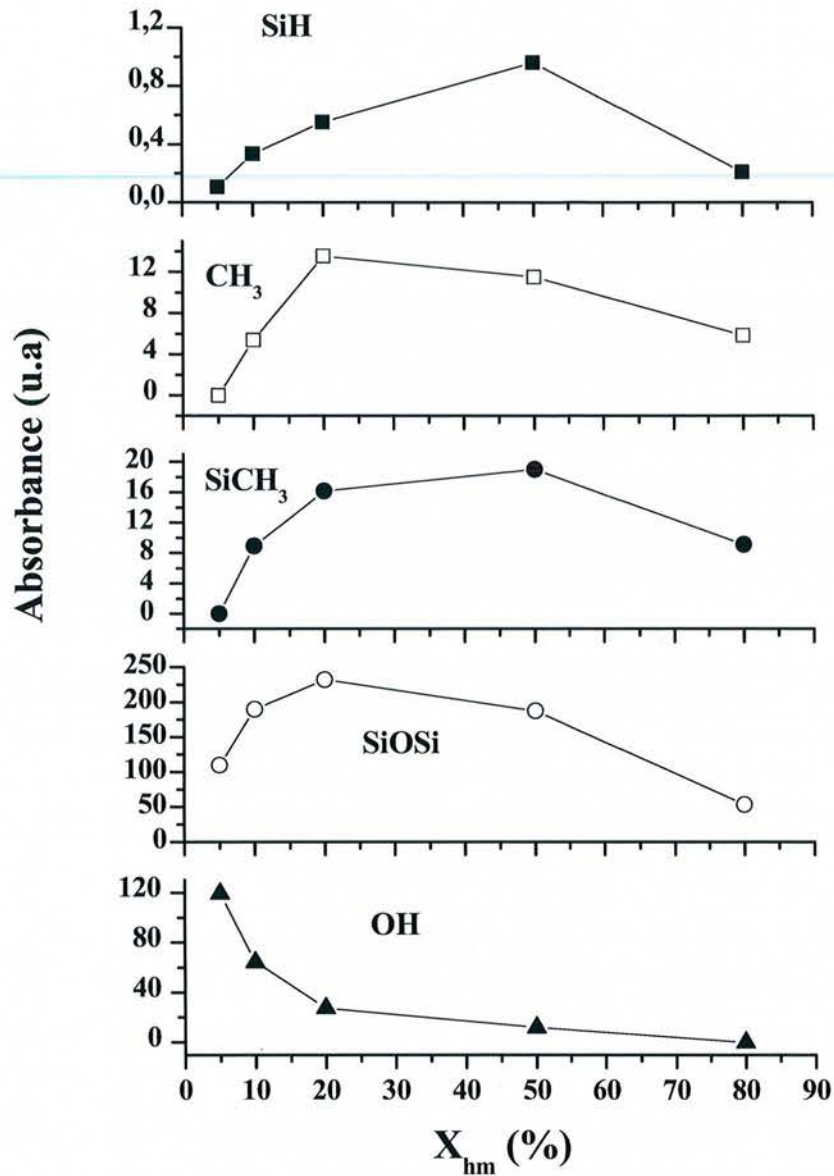


Figure 83 : Evolution des aires des différentes bandes d'absorption dans les films en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène : SiH (2250 cm^{-1}), CH₃ (2960 cm^{-1}), SiCH₃ (1260 cm^{-1}), SiOSi (1070 cm^{-1}) et OH (3400 cm^{-1}), pour une puissance de 50 W

Ces résultats sont différents de ceux de la littérature [Aum00a, Aum00c, Val99b, Vau00], mais avant de conclure sur la composition du dépôt en fonction de la quantité d'HMDSO introduite dans le plasma, nous avons représenté le rapport SiOSi/SiCH₃ (figure 84), ce qui nous permet de mettre en évidence quelle est la nature des liaisons dominantes en fonction de X_{hm} .

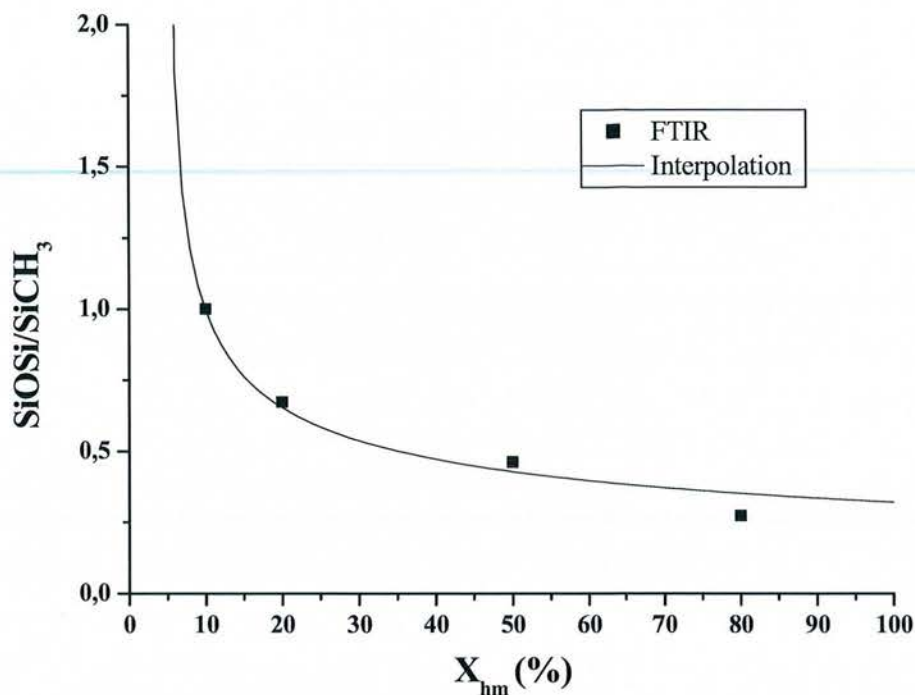


Figure 84 : Evolution du rapport SiOSi/SiCH₃ en fonction de X_{hm}

Le rapport SiOSi/SiCH₃ diminue lorsque le pourcentage d'HMDSO augmente ; le dépôt s'enrichit donc en espèces carbonées à mesure que la quantité de monomère augmente au détriment des espèces possédant la liaison SiO ainsi que nous l'avons déjà évoqué.

Si les comportements des deux groupements SiOSi et SiCH₃ sont passablement différents en fonction de la composition, leur rapport suit une tendance claire. La loi d'interpolation utilisée sera discutée ultérieurement.

Les études de la phase gazeuse et de la phase solide nous ont permis de mieux comprendre les processus de dissociation, le comportement des différentes espèces présentes dans les plasmas O₂/HMDSO et de prédire le type de dépôt selon le pourcentage d'HMDSO introduit dans le plasma.

A partir des résultats que nous avons établis, nous pouvons à présent chercher à établir les corrélations existant entre les caractéristiques de la décharge et celles du dépôt obtenu.

3.2. Corrélations plasma/dépôt

Dans le but de mettre en évidence les corrélations possibles entre la phase gazeuse et la phase solide nous avons confronté leurs spectres d'absorption infrarouge respectifs.

Sur la figure 85 sont représentés ces deux spectres pour une puissance de 50 W, une pression toujours de 0,6 Torr et pour un mélange gazeux contenant 20 % d'HMDSO.

Afin de prédire une éventuelle corrélation entre la phase plasma et la phase solide, nous avons comparé les évolutions des bandes d'absorption des principales liaisons en fonction de la quantité d'organosilicié (figures 86-88) ainsi que les rapports SiOSi/SiCH₃ (figure 89) et SiOH/SiOSi (figure 90).

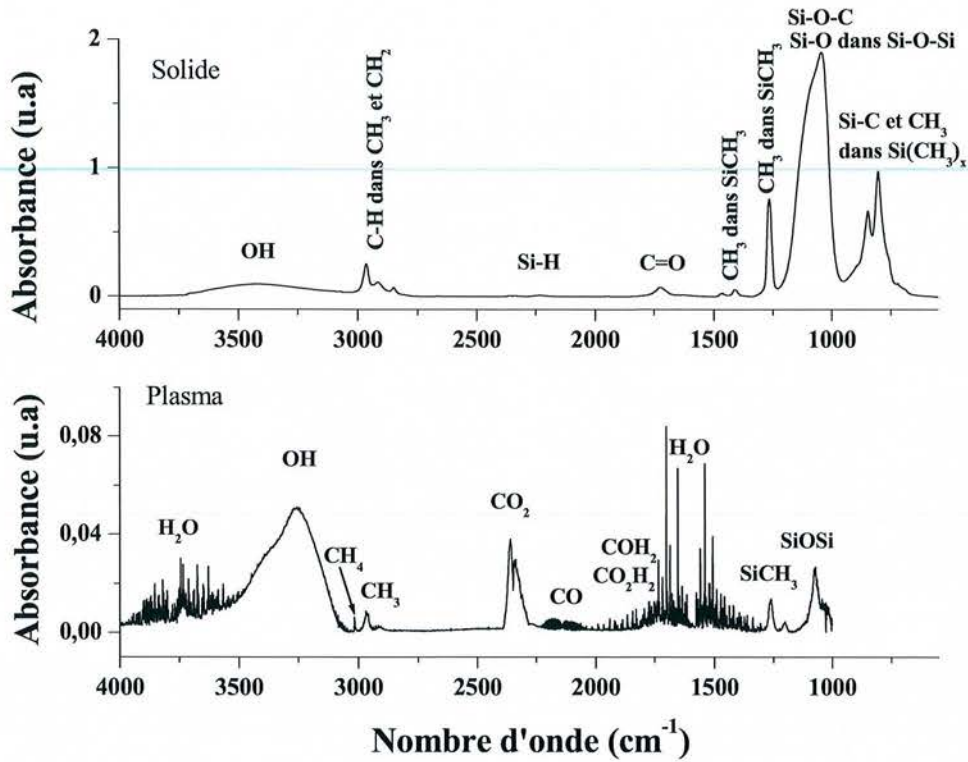


Figure 85 : Spectres infrarouges en phase solide et en phase plasma pour $X_{hm} = 20\%$, pour une pression de 0,6 Torr et une puissance RF de 50 W

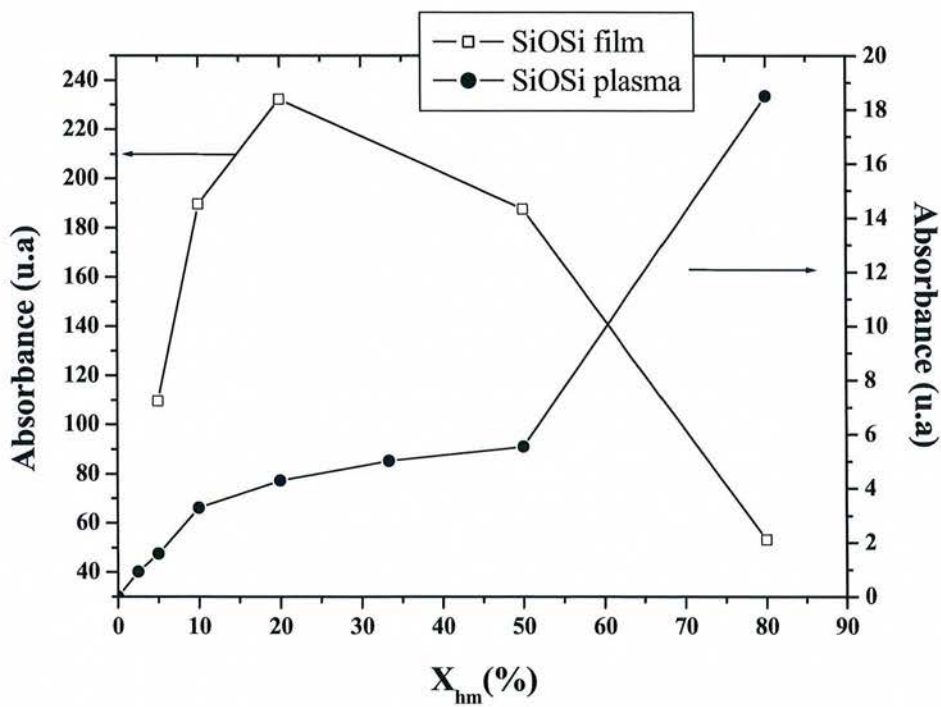


Figure 86 : Evolution de la bande d'absorption de SiOSi en phase plasma et en phase solide en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

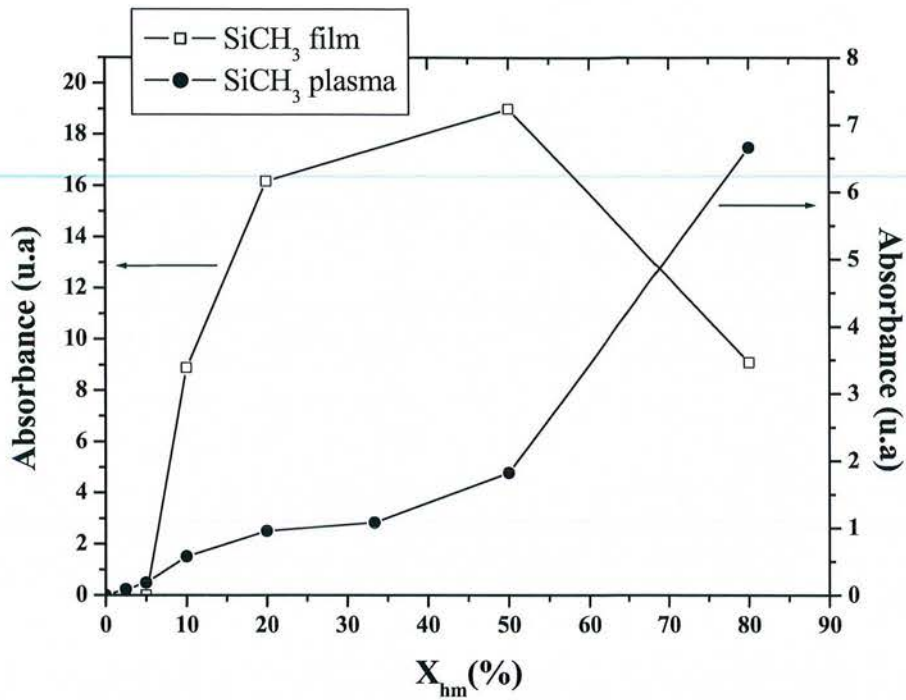


Figure 87 : Evolution de la bande d'absorption de SiCH₃ en phase plasma et en phase solide en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

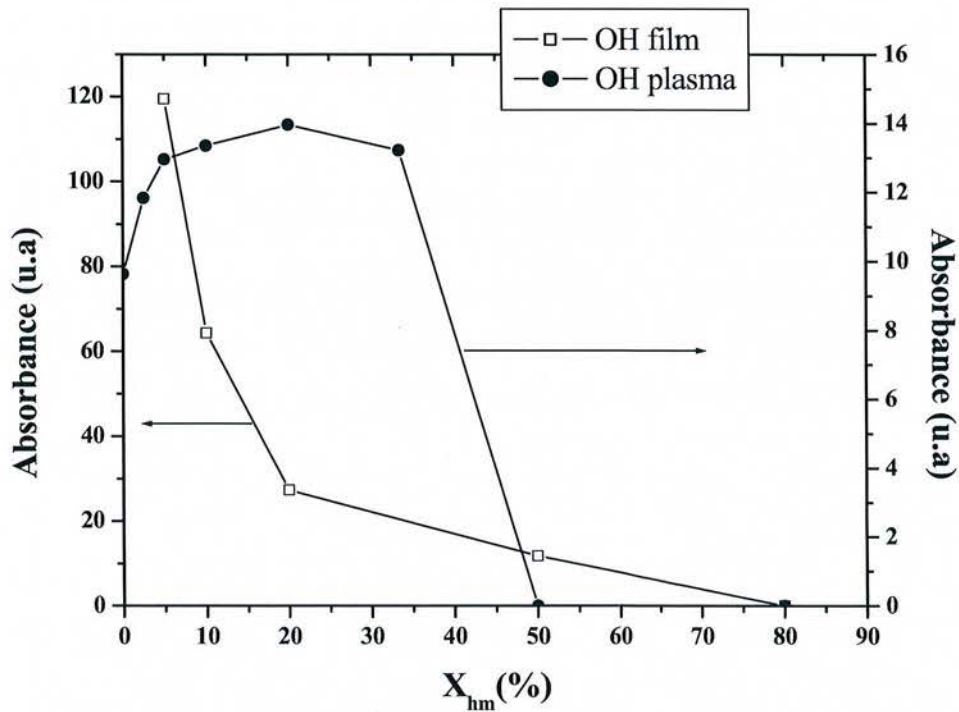


Figure 88 : Evolution de la bande d'absorption de OH lié au silicium en phase plasma et en phase solide en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

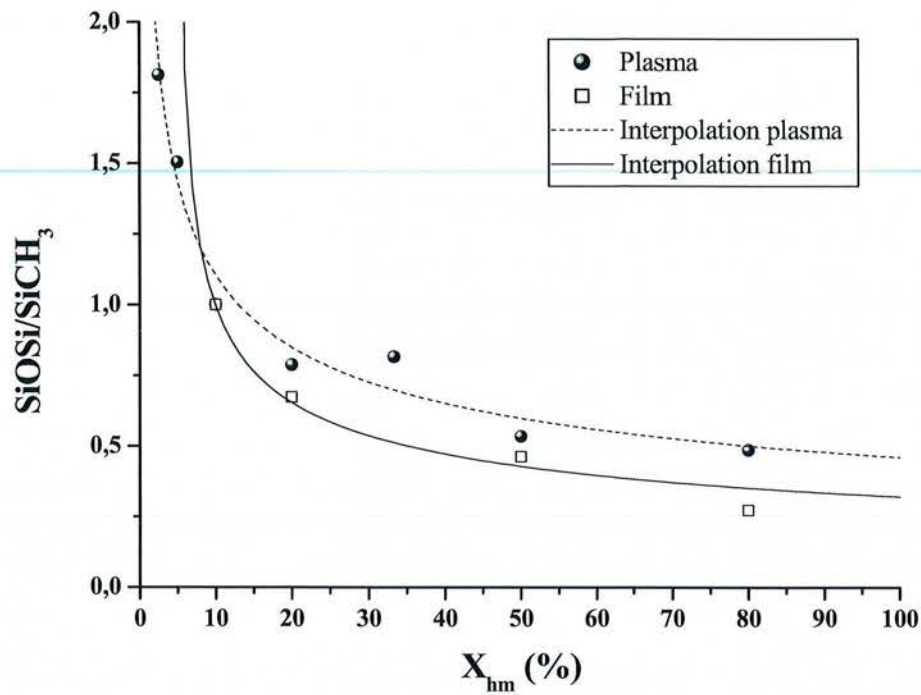


Figure 89 : Evolution du rapport $SiOSi/SiCH_3$ en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

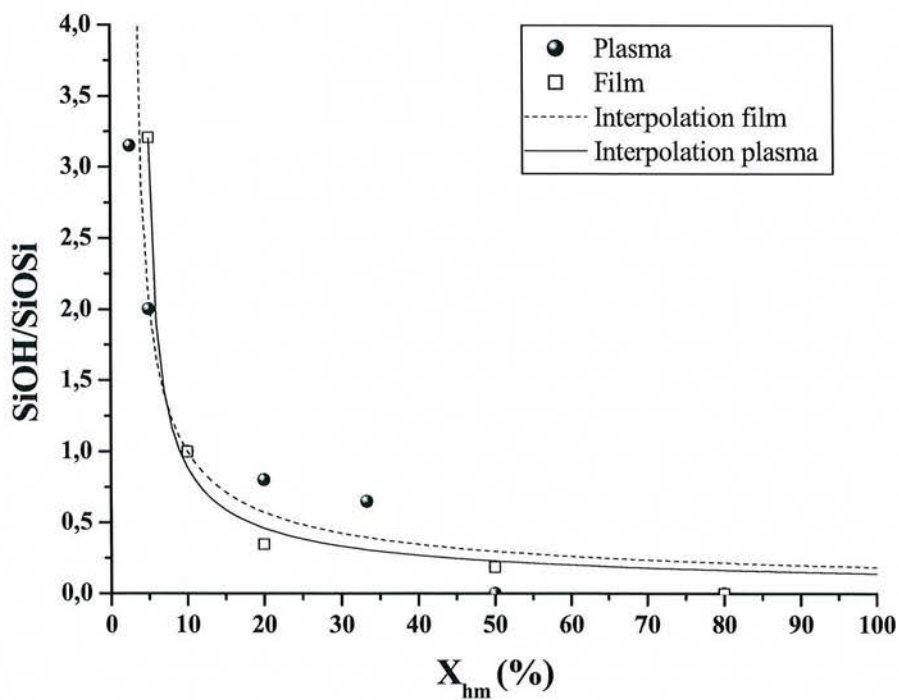


Figure 90 : Evolution du rapport $SiOH/SiOSi$ en fonction du pourcentage d'HMDSO dans l'oxygène

Bien que les comportements en phase plasma et en phase solide des espèces OH, CH₃, SiCH₃ et SiOSi soient différents, les rapports SiOSi/SiCH₃ et SiOH/SiOSi dans les deux phases (figures 90 et 91) diminuent lorsque le pourcentage d'HMDSO augmente, ce qui traduit une modification de la composition du dépôt qui évolue d'un film de type silice (SiO₂) lorsqu'il est réalisé en mélange à faible teneur en HMDSO vers un film de type polymère (SiC_xH_yO_z) obtenu dans des plasmas riches en hexaméthylsiloxane.

Les interpolations utilisées pour les rapports SiOSi/SiCH₃ et SiOH/SiOSi en phase gazeuse et en phase solide sont du type : $y = \frac{a}{(X_{hm} - b)^c}$, dont les valeurs de a, b et c sont reportées dans le tableau 11.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>R</i> ²
SiOSi/SiCH ₃ film	1,85	5	0,384	0,9998
SiOSi/SiCH ₃ plasma	2,65	0	0,384	0,97363
SiOH/SiOSi plasma	3,76	2,5	0,658	0,9081
SiOH/SiOSi film	2,83	4,17	0,658	0,9922

Tableau 11 : Paramètres des interpolations pour les différents rapports

Cette interpolation permet de rendre compte de l'évolution des quantités relatives des différentes liaisons SiOSi, SiCH₃ et SiOH avec le pourcentage d'HMDSO, c'est à dire de la décroissance rapide des liaisons SiOSi par rapport aux liaisons SiCH₃ et des liaisons SiOH par rapport aux liaisons SiOSi. De même une telle interpolation permet d'établir des quantités "seuil" d'HMDSO (pour une quantité X_{hm} = b), pour lesquelles les films seront fortement dominés par les liaisons SiOH par rapport aux liaisons SiOSi, lorsque X_{hm} devient supérieur ou égal à 4,17 % et par les liaisons SiOSi par rapport aux liaisons SiCH₃, lorsque X_{hm} devient supérieur ou égal à 5 %. Malgré les différences observées dans le tableau 11 concernant les valeurs seuil (valeurs de b) pour un même rapport en phase solide et en phase plasma, on constate que les exposants (valeurs de c) pour un même rapport, en phase gazeuse et en phase solide sont identiques (0,384 pour le rapport SiOSi/SiCH₃ et 0,658 concernant le rapport SiOH/SiCH₃).

Les évolutions des rapports SiOSi/SiCH₃ et SiOH/SiOSi assez proches dans les deux phases (gaz et film), montrent l'existence d'une corrélation directe entre la composition de la phase gazeuse et celle de la phase solide. En particulier, la concentration relative en silanol dans le film est directement liée à celle dans la phase plasma, et est réduite lorsque X_{hm} augmente. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le groupement silanol n'empêche pas l'incorporation d'eau dans les couches, et appartiendrait au précurseur du dépôt, à faible dilution (< 10 %) des films de type silice. En effet, la croissance des films SiO₂ est réalisée à partir de deux Si-OH, selon le mécanisme proposé par Selamoglu [Sel95]. On comprend alors tout l'intérêt que représente cette corrélation puisqu'elle offre la possibilité de contrôler la teneur en silanol dans le dépôt par le biais d'une analyse in situ du plasma.

Outre une meilleure connaissance des plasmas à base d'HMDSO, ces études de caractérisation expérimentales nous fournissent des renseignements permettant de proposer des schémas de dissociation et de recombinaison des espèces de la phase gazeuse. Du fait du manque de données concernant l'HMDSO et la cinétique des plasmas O₂/HMDSO, les résultats obtenus et les schémas cinétiques proposés nous ont alors servi de base pour l'établissement du modèle de cinétique chimique.

Chapitre IV

Modèle de cinétique chimique

La première étape de ce travail a consisté à modéliser le transport des espèces chargées présentes dans la décharge. Pour cela, et en raison du manque de données concernant l'hexaméthylsiloxane (sections efficaces de dissociation, constantes de réactions...), nous avons fait l'hypothèse que le plasma $O_2/HMDSO$, à faible teneur en HMDSO, se comportait comme un plasma d'oxygène pur. Afin de prendre en compte la présence de l'organosilicié, nous avons envisagé l'élaboration d'un modèle capable de traiter les collisions entre espèces neutres. L'un des principaux objectifs de ce modèle vise à déterminer l'évolution des différentes espèces neutres, dont les précurseurs potentiels du dépôt, dans l'espace interélectrodes, et en particulier au voisinage du substrat. Pour cela, nous avons opté pour un modèle à une dimension d'espace. Cependant, faute de schémas de dissociation du précurseur organique, nous avons réalisé une caractérisation expérimentale des décharges $O_2/HMDSO$, en focalisant nos études sur les variations des principales espèces issues, directement ou non, de la dissociation de l'HMDSO. Ces mesures nous ont permis de faire un certain nombre d'hypothèses concernant les différents processus de dissociation et de recombinaison.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons ces hypothèses qui sont à la base de notre modèle chimique.

Nous développons ensuite le modèle à une dimension proprement dit, en commençant par un récapitulatif des réactions prises en compte et des coefficients de réaction correspondants.

Les résultats des simulations numériques feront l'objet de la troisième partie ; la discussion de ces résultats portera, entre autres, sur la comparaison avec les mesures expérimentales.

1. Hypothèses sur la fragmentation du monomère et les processus de recombinaisons

Avant tout développement, il est nécessaire de mentionner qu'il n'existe aujourd'hui que très peu de données de base sur la cinétique des organosiliciés.

Les travaux sur le TEOS, quoique les plus avancés, souffrent encore de lourdes lacunes.

La démarche que nous engageons ici vise à poser les bases d'une analyse phénoménologique des processus en phase gazeuse devant moins servir à édicter des lois de comportement qu'à progresser dans la compréhension des mécanismes réactionnels.

Ceci dit, au regard des résultats présentés dans le chapitre précédent, plusieurs points peuvent être notés, pour proposer des schémas cinétiques concernant l'HMDSO. Tout d'abord, nous avons vu que la liaison Si-O était relativement plus fortement cassée que la liaison Si-C. Ensuite, nous avons mis en évidence le rôle des réactions d'oxydation, en particulier l'oxydation de CH_3 et des liaisons C-H, surtout à forte dilution.

Les sous-produits $Si(CH_3)_n$ et $SiO(CH_3)_n$ jouent certainement un rôle important dans la cinétique de formation du revêtement, notamment lorsque l'HMDSO est à forte teneur dans l'oxygène. Les processus réactionnels entre ces radicaux n'étant pas aujourd'hui disponibles, nous les négligerons. Ceci amène aux commentaires suivants.

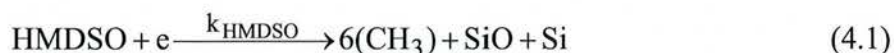
Tout d'abord, le modèle présenté n'est pertinent qu'à forte dilution en HMDSO et à forte fragmentation du précurseur. Rappelons que c'est, initialement, dans le but de répondre à un problème de calcul de réacteur dans les conditions de forte dilution qu'il a été développé.

Ensuite, il n'est pas sans intérêt de l'utiliser dans toute la gamme de compositions gazeuses possible afin de définir le taux de dilution de l'HMDSO au-delà duquel le code proposé ne permet éventuellement plus de décrire avec une précision suffisante les résultats expérimentaux.

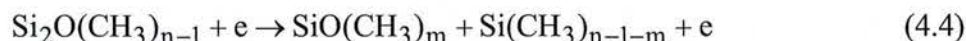
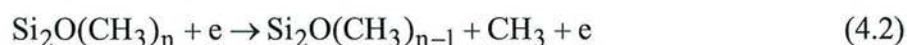
Enfin, il est intéressant ici de reconsidérer un résultat important obtenu par Lamendola et al. [Lam97] et présenté au chapitre I. Ces auteurs ont établi que la vitesse de dépôt apparente rapportée à la masse molaire du revêtement définie par XPS variait linéairement avec le taux de dilution. Autrement dit, la dissociation de l'HMDSO conduirait à créer un précurseur du dépôt dans la même proportion que sa dilution et dont la masse molaire varierait progressivement de SiO₂ à SiO_xC_yH_z.

Il convient d'en déduire qu'à faible niveau de dilution, plusieurs précurseurs au dépôt coexistent en proportion variable. La description que nous proposons ici suppose que les précurseurs en question sont les fragments CH₃, SiO et Si de l'HMDSO, ce qui, faute d'être exact manifestement, permet toutefois d'espérer être capable de fournir une prédiction de la composition du revêtement. Ce dernier aspect est particulièrement intéressant vis-à-vis du choix des applications envisagées.

On peut donc raisonnablement penser que le précurseur organique est dissocié essentiellement par impact électronique selon le schéma :



Cette dissociation se faisant probablement en plusieurs étapes conduisant à la rupture successive des liaisons Si-O, Si-C et C-H.



La liaison C-H dans CH₃ n'étant pas (ou peu) dissociée par impact électronique, mais par réaction d'oxydation :



dont la constante de réaction est très élevée : $k=5,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ [Atk97], ou encore selon :



etc.

Nous obtenons les espèces Si, SiO et CH₃ partir de la fragmentation par impact électronique du monomère (4.1). Les réactions (4.5) et (4.6) quant à elles conduisent à la formation d'espèces supplémentaires comme H₂, CO, COH₂, ...

Ces molécules et radicaux issus directement de la fragmentation du monomère auxquels il faut ajouter O₂ et O, l'oxygène faisant partie du mélange gazeux, constituent ainsi l'ensemble des espèces qui sont à la base de la chimie du plasma O₂/HMDSO qui conduit à la formation d'autres molécules observées par spectroscopie FTIR en phase plasma.

Ainsi, compte tenu des résultats du chapitre 3, CH₄ serait principalement formé par recombinaison de CH₃ avec H selon :



où M est un troisième corps présent dans le plasma et $k = 3,01 \cdot 10^{-28} (T/298)^{-1,80}$ [Bau94].

Cette réaction de création de CH_4 , par recombinaison de CH_3 et H, semble être confirmée par le fait que cette molécule n'est présente qu'en phase plasma et non en l'absence de plasma lorsque seul l'HMDSO est introduit. En effet, la présence du radical CH_3 nécessite la rupture de la liaison Si- CH_3 qui se fait par impact électronique.

A partir des produits de dissociation de l'HMDSO et de l'oxygène, nous avons alors cherché à établir une description plausible de la cinétique en phase homogène entre espèces neutres.

2. Bilan des équations de réaction prises en compte dans le modèle

La mise en place du jeu de réactions retenu s'est faite sur les principes suivants :

- pour toute espèce présente en phase gazeuse, il existe au moins une réaction de création et une réaction de perte (à l'exception des espèces HOSiO – réaction 17 du tableau 12 pour des raisons exposées plus loin, SiO_2 et SiOH),
- pour toute réaction, le choix de la constante cinétique s'est fait en fonction d'une analyse de l'ensemble des données disponibles en privilégiant les valeurs obtenues expérimentalement dans une gamme de température incluant celles prises en compte dans nos conditions (au voisinage de 600 K). Afin de s'assurer au minimum de la validité de ces constantes de réaction, leur choix a été arrêté dès lors que différents auteurs en donnaient des valeurs proches,
- aucune donnée cinétique n'a été modifiée par rapport aux données existantes de manière à n'avoir qu'un nombre le plus réduit possible de paramètres dans le système, à savoir la seule valeur de k_{HMDSO} pour des conditions expérimentales données,
- enfin, lorsque ces précautions n'étaient pas possibles, faute de multiplicité des données par exemple ou de disponibilité aux températures envisagées, les réactions n'ont, le plus souvent, pas été retenues. Certaines l'ont toutefois été et nous allons les discuter.

Nous avons ainsi établi un jeu de 60 équations de réaction à deux ou à trois corps, répertoriées dans le tableau 12, auxquelles nous avons ajouté les équations de dissociation par impact électronique de O_2 et HMDSO.

Nous avons retenu 32 espèces différentes, répertoriées ci-dessous :

HMDSO	C_2	O_2	SiH
O	CH	CO_2	HSiOH
CH_3	CH_2	H_2O	H_2SiOH
Si	CH_4	CH_2O	SiH_3
SiO	C_2H_2	CH_3O	SiH_2
H	C_2H	HO_2	SiH_4
H_2	CO	HCO	HOSiO
C	OH	SiO_2	SiOH

	Réaction	Coefficient ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$) $k = a (T/298\text{K})^b \exp(-E/RT)$	Références
1	HMDSO+e \rightarrow 6(CH ₃)+SiO+Si+e	k_{HMDSO}	
2	O ₂ +e \rightarrow O+O+e	$3,91 \cdot 10^{-11}$	[Fou84]
3	CH ₃ +O ₂ \rightarrow HCO+H ₂ O	$1,66 \cdot 10^{-12}$	[Ser69]
4	CH ₃ +H ₂ O \rightarrow CH ₄ +OH	$1,2 \cdot 10^{-14} (T/298)^{2,90} \exp(-62192/RT)$	[Tsa86]
5	CH ₄ +O ₂ \rightarrow CH ₃ +HO ₂	$6,71 \cdot 10^{-11} \exp(-237794/RT)$	[Tsa86]
6	SiO+OH \rightarrow SiO ₂ +H	$2,54 \cdot 10^{-12} (T/298)^{0,78} \exp(-5097/RT)$	[Zac95]
7	CH ₄ +Si \rightarrow CH ₃ +SiH	$1 \cdot 10^{-14}$	[Hus78]
8	CH ₃ +H \rightarrow H ₂ +CH ₂	$1 \cdot 10^{-10} \exp(-63190/RT)$	[Bau92]
9	CH ₃ +H ₂ \rightarrow CH ₄ +H	$6,86 \cdot 10^{-14} (T/298)^{2,74} \exp(-39411/RT)$	[Bau92]
10	CH ₄ +H \rightarrow H ₂ +CH ₃	$5,83 \cdot 10^{-13} (T/298)^3 \exp(-33590/RT)$	[Bau92]
11	O ₂ +SiO \rightarrow O+SiO ₂	$1,66 \cdot 10^{-11} \exp(-27214/RT)$	[Mee98]
12	O ₂ +Si \rightarrow O+SiO	$2,7 \cdot 10^{-10}$	[Mee98]
13	O+H+M \rightarrow OH+M	$4,36 \cdot 10^{-32} (T/298)^{-1}$	[Tsa86]
14	H ₂ +O \rightarrow OH+H	$3,44 \cdot 10^{-13} (T/298)^{2,67} \exp(-26274/RT)$	[Bau92]
15	OH+H ₂ \rightarrow H ₂ O+H	$2,97 \cdot 10^{-12} (T/298)^{1,21} \exp(-19705/RT)$	[Isa97]
16	OH+Si \rightarrow SiO+H	$3,32 \cdot 10^{-10}$	[Mic94a]
17	OH+SiO \rightarrow HOSiO	$4,32 \cdot 10^{-10} (T/298)^{-3,60} \exp(-7949/RT)$	[Zac95]
18	CH ₄ +O \rightarrow CH ₃ +OH	$8,32 \cdot 10^{-12} (T/298)^{1,56} \exp(-35503/RT)$	[Bau92]
19	H+O ₂ \rightarrow OH+O	$1,62 \cdot 10^{-10} \exp(-62109/RT)$	[Bau94]
20	OH+OH \rightarrow H ₂ O+O	$1,65 \cdot 10^{-12} (T/298)^{1,14} \exp(-416/RT)$	[Bau92]
21	OH+O \rightarrow H+O ₂	$4,33 \cdot 10^{-11} (T/298)^{-0,50} \exp(-249/RT)$	[Coh83]
22	H ₂ O+CH ₂ \rightarrow CH ₃ +OH	$1,6 \cdot 10^{-16}$	[Tsa86]
23	CH ₃ +O \rightarrow CH ₃ O	$7,51 \cdot 10^{-14} (T/298)^{-2,12} \exp(-2611/RT)$	[Dea87]
24	CH ₃ +O \rightarrow CH ₂ O+H	$1,4 \cdot 10^{-10} \times 0,6 = 8,4 \cdot 10^{-11}$	[Bau92]
25	CH ₃ +O ₂ \rightarrow CH ₃ O+O	$2,91 \cdot 10^{-10} \exp(-131369/RT)$	[Bau92]
26	O+CH ₂ O \rightarrow OH+HCO	$1,78 \cdot 10^{-11} (T/298)^{0,57} \exp(-11557/RT)$	[Bau92]
27	HCO+O \rightarrow OH+CO	$5 \cdot 10^{-11}$	[Bau92]
28	CH ₃ O+O ₂ \rightarrow CH ₂ O+HO ₂	$5,99 \cdot 10^{-14} \exp(-8896/RT)$	[Bau92]
29	H+CH ₂ O \rightarrow H ₂ +HCO	$1,5 \cdot 10^{-11} (T/298)^{1,05} \exp(-13719/RT)$	[Bau92]
30	HCO+O ₂ \rightarrow HO ₂ +CO	$5,5 \times 10^{-12}$	[Atk97]
31	OH+CH ₂ O \rightarrow H ₂ O+HCO	$4,98 \cdot 10^{-11} \exp(-4997/RT)$	[War84]
32	CO+Si \rightarrow C+SiO	$1,3 \cdot 10^{-9} \exp(-286849/RT)$	[Mic94b]
33	CH ₂ +O ₂ \rightarrow CO ₂ +H ₂	$2,99 \cdot 10^{-11} (T/298)^{-3,3} \exp(-11973/RT)$	[Dom92]
34	CO ₂ +Si \rightarrow CO+SiO	$1,1 \times 10^{-11}$	[Hus78]
35	CO+OH \rightarrow H+CO ₂	$3,75 \cdot 10^{-14} (T/298)^{1,55} \exp(3342/RT)$	[Lis95]
36	CO ₂ +O \rightarrow CO+O ₂	$2,81 \cdot 10^{-11} \exp(-220334/RT)$	[Tsa86]
37	CH ₂ +CH ₂ \rightarrow C ₂ H ₂ +H ₂	$5,3 \times 10^{-11}$	[Bra70]
38	C ₂ H ₂ +O \rightarrow CO+CH ₂	$3,49 \cdot 10^{-12} (T/298)^{1,50} \exp(-7067/RT)$	[Cve87]
39	C ₂ +H ₂ \rightarrow H+C ₂ H	$1,1 \cdot 10^{-10} \exp(-33258/RT)$	[Kru97]
40	C ₂ H+O \rightarrow CO+CH	$2,41 \cdot 10^{-11} \exp(-1912/RT)$	[Dev97]
41	H ₂ +SiH \rightarrow SiH ₃	$1,2 \cdot 10^{-14}$	[Beg89]
42	H ₂ O+SiH ₂ \rightarrow H ₂ +HSiOH	$2,29 \cdot 10^{-12} (T/298)^{0,73} \exp(-41074/RT)$	[Zac95]
43	SiH ₃ + SiH ₃ \rightarrow SiH ₄ +SiH ₂	$2,99 \cdot 10^{-11}$	[Mat87]
44	SiH ₂ +H ₂ O \rightarrow H ₂ SiOH+H	$6,76 \cdot 10^{-13} (T/298)^{1,95} \exp(-89796/RT)$	[Zac95]
45	HSiOH \rightarrow H ₂ +SiO	$3,72 \cdot 10^{19} (T/298)^{-3,80} \exp(-161301/RT)$	[Zac95]

46	$\text{H}_2\text{SiOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{SiOH}$	$3,72 \cdot 10^{19} (T/298)^{-3,4} \exp(-250266/RT)$	[Zac95]
47	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{C}$	$2,52 \cdot 10^{-11} \exp(-19788/RT)$	[Mur86]
48	$\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}$	$1,31 \cdot 10^{-10} \exp(-665/RT)$	[Har93]
49	$\text{C} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{CH}$	$2,69 \cdot 10^{-12} \exp(-196222/RT)$	[May67]
50	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	[Dor91]
51	$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	$1 \cdot 10^{-15}$	[Hus75]
52	$\text{SiH}_2 + \text{M} \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2 + \text{M}$	$4,98 \cdot 10^{-9} \exp(-19244/T)$	[Mee98]
53	$\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{C}_2$	$2,16 \cdot 10^{-11}$	[Mar68]
54	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	[Bau92]
55	$\text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$3,01 \cdot 10^{-11}$	[Tsa86]
56	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$1,71 \cdot 10^{-12} (T/298)^{2,69} \exp(-6477/RT)$	[Yu00]
57	$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$	$3,01 \cdot 10^{-28} (T/298)^{-1,80}$	[Bau94]
58	$\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$4,38 \cdot 10^{-30} (T/298)^{-2}$	[Bau92]
59	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}_2$	$1,4 \cdot 10^{-10} \times 0,4 = 5,6 \cdot 10^{-11}$	[Bau92]
60	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$5,21 \cdot 10^{-35} \exp(7483/RT)$	[Tsa86]
61	$\text{SiO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{M}$	$6,89 \cdot 10^{-33} \exp(-18295/RT)$	[Mee98]
62	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$1 \cdot 10^{-11} \exp(7483/RT)$	[Bau92]

Tableau 12 : Réactions de recombinaison prises en compte dans le modèle et constantes cinétiques associées

Parmi les réactions que l'on peut discuter, la production de SiO_2 dans la phase gazeuse dans nos conditions de température (quelques centaines de K) et de pression (0,6 Torr) paraît peu probable.

En effet, si on regarde, par exemple, la constante de la réaction 6 du tableau 12, qui est une réaction de production de l'espèce SiO_2 à partir de SiO et de OH , celle-ci est donnée pour une gamme de température comprise entre 1000 et 2000 K, et pour une pression de 1,01 bar. Il s'agit d'une forme gazeuse détectée dans des flammes et non de particules de silice qui peuvent se former par des processus négligés dans ce travail.

De même, d'autres constantes prises en compte dans notre modèle, sont données pour des températures supérieures à 1000 K et des pressions supérieures à 1 bar, voire supérieures à 1,5 bar (cas de la réaction 39).

Ces problèmes de validité des constantes de réactions dans les gammes de température et de pression utilisées, concernent les réactions faisant intervenir SiO_2 (réactions 6, 11, 61), SiO (réactions 12, 16, 17, 32, 45, 61), mais aussi les espèces HOSiO (17), HSiOH (42, 45), H_2SiOH (44, 46).

Une analyse en sensibilité pour SiO , montre que les 6 réactions dont les constantes chimiques sont extrapolées de données disponibles à hautes températures, n'ont pas d'influence notable sur la densité de cette espèce, et restent par conséquent des processus minoritaires.

Pour HSiOH et H_2SiOH , les seules deux réactions 42 et 45 et 44 et 46 respectivement étant disponibles, elles ont été prises en compte afin d'avoir une estimation grossière des densités possibles de telles espèces. Il s'avère qu'elles sont pratiquement nulles.

Pour HOSiO , cette espèce n'a été prise en compte que pour vérifier le rôle que la réaction de SiO avec OH pouvait tenir dans la consommation de ces deux dernières espèces dont on sait l'importance. Il s'avère qu'elle ne modifie les densités de SiO et de OH que d'environ 3% lorsqu'elle est négligée. Par ailleurs, nous ne disposons pas de réaction de

consommation relative à cette espèce, ce qui conduit à obtenir des densités importantes (de l'ordre de quelques 10^{13} cm^{-3}) qui n'ont pas de signification physique.

Enfin, en ce qui concerne SiO_2 , il s'avère que la réaction 11 contribue assez significativement à la consommation de SiO (environ 20%) et à la production de SiO_2 (environ 80%). Nous avons donc jugé utile de la conserver.

En conclusion, les données cinétiques issues de mesures conduites dans des gammes de température supérieures à celle utilisée dans ce travail n'ont pas de rôle déterminant sur les densités des espèces principales de ce modèle dans les conditions expérimentales envisagées.

3. Modèle cinétique

Le modèle de cinétique chimique, présenté brièvement dans cette partie, a été réalisé à partir d'un modèle de post-décharge développé au LSGS.

Les espèces chargées ne sont pas prises en compte dans ce modèle. Le plasma pour ce qui concerne sa chimie, est par conséquent assimilé à une post-décharge, puisque nous nous intéressons à l'étude de la cinétique des interactions entre particules neutres exclusivement dans l'espace interélectrodes. Ainsi, le plasma est assimilé à un cylindre dans lequel s'écoulent les espèces neutres. Le choix d'un modèle à une dimension s'explique par un de notre principal objectif, qui est d'identifier les espèces au voisinage de la surface. Cela nous permet aussi de faire une étude en fonction de la distance interélectrodes.

Dans notre cas, ce cylindre mesure 5 cm de diamètre et de 4 cm de longueur, tel que représenté sur la figure 91. On suppose que l'alimentation se fait par une des deux électrodes (électrodes douche) de sorte que les densités initiales en HMDSO et O_2 sont fixées en ce point qui sert d'origine.

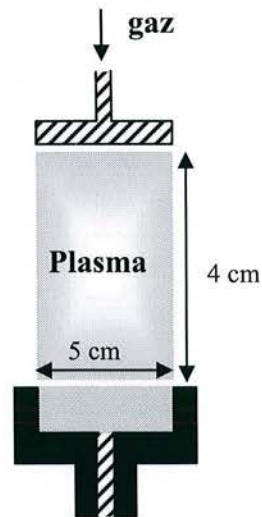


Figure 91 : Représentation schématique de la géométrie du plasma considérée dans le modèle de cinétique chimique

Outre les grandeurs géométriques du système, les paramètres d'entrée du modèle peuvent être classés en deux groupes :

- d'une part, ceux fixés à une valeur constante, et définis par les conditions expérimentales décrites au chapitre III. Ces paramètres sont la pression (0,6 Torr) et le débit de gaz (100 sccm).

- d'autre part, les paramètres qui nous ont servi de variables pour nos études. Il s'agit principalement de la teneur en HMDSO dans l'oxygène et de la température du gaz. Par ailleurs, on peut inclure à cette catégorie de paramètres le taux de dissociation de l'HMDSO par impact électronique et la distance interélectrodes.

3.1. Conditions initiales

Les densités en HMDSO et en oxygène sont initialisées à partir de la pression, selon :

$$O_2 = (1 - X_{hm}) \frac{P}{RT} \times 6,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$HMDSO = X_{hm} \frac{P}{RT} \times 6,02 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

où X_{hm} est la teneur en HMDSO.

La densité électronique, intervenant uniquement dans les deux équations de dissociation de O_2 et d'HMDSO, a été initialisée à la valeur moyenne de la densité obtenue par le modèle fluide.

En fait, compte tenu de la variation de la densité électronique dans l'espace interélectrodes, nous avons utilisé une valeur moyennée dans l'espace. Il faut cependant noter que cette valeur de densité électronique est calculée dans le cas d'un plasma d'oxygène pur. Toutefois, en vertu des hypothèses que nous avons faites quant à l'influence de la teneur en HMDSO sur les variations de n_e et T_e , nous avons retenu la valeur de $1,4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour toutes les conditions de dilution et pour une distance interélectrodes de 4 cm.

En revanche, nous n'avons pas pu utiliser les valeurs données par le code fluide pour l'initialisation de la densité d'oxygène atomique. En effet, celle-ci étant très fortement dépendante du taux de dilution de l'HMDSO dans O_2 , nous ne pouvions utiliser une même valeur (calculée pour un plasma d'oxygène pur) pour toutes les conditions de dilution que nous avons explorées. C'est pourquoi la réaction (2) (tableau 12) a été introduite. Nous avons délibérément choisi de négliger l'influence des états singulets métastables de O_2 , ne connaissant déjà que très approximativement le rôle de O sur l'HMDSO.

Finalement, à l'exception des densités d'HMDSO et de O_2 , les densités de toutes les autres espèces neutres sont initialement nulles.

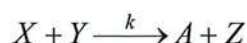
3.2. Le modèle

La modélisation repose sur l'équation de conservation de la masse pour chaque espèce neutre, à une dimension (selon z), qui s'écrit :

$$\frac{\partial [N]}{\partial t} + \frac{\partial ([N]v)}{\partial z} = C - P \quad (4.8)$$

où $[N]$ est la densité de l'espèce neutre N , C est le terme de création et P le terme de perte par les réactions chimiques prises en compte.

Pour une réaction chimique :



le terme de création (C) pour l'espèce A s'écrit : $C = k \times [X] \times [Y]$, qui sera un terme de perte pour l'espèce X.

La résolution de cette équation se fait en considérant le cas d'un régime permanent, l'équation (4.8) s'écrit alors :

$$\frac{\partial([N]v)}{\partial z} = C - P \quad (4.9)$$

La résolution de cette équation se fait par une méthode de différence finie, dont la forme discrétisée s'écrit :

$$\frac{[N_i]v_i - [N_{i-1}]v_{i-1}}{\Delta z} = C - P \quad (4.10)$$

où N_i (N_{i-1}) et v_i (v_{i-1}) sont la densité et la vitesse de l'espèce N au point i (respectivement i-1).

4. Résultats obtenus

Le modèle élaboré nous permet d'obtenir les profils de concentration des espèces neutres en fonction de la distance interélectrodes (suivant z).

Nous avons commencé cette étude en faisant varier le pourcentage d'HMDSO, et ce, pour plusieurs valeurs de la constante de dissociation par impact électronique du monomère, ce qui nous permet de regarder l'influence de ce paramètre inconnu sur les résultats numériques obtenus, et de les comparer à ceux observés lors des analyses de la phase gazeuse.

Sur les figures 92 à 104 sont représentées les évolutions des densités des espèces C, CH₃, CH₄, CH, CO, COH₂, OH, H, O, Si, SiH et SiO, HMDSO, en fonction de la teneur en hexaméthylsiloxane, pour une distance interélectrodes fixée à 4 cm et pour cinq valeurs de k_{HMDSO} ; 5.10^{-8} , 1.10^{-8} , 5.10^{-9} , 1.10^{-9} et 1.10^{-10} cm³s⁻¹. Pour les espèces H, CH₄, OH, CO, COH₂ et O, nous avons rajouté, sur les figures correspondantes, les points expérimentaux observés soit par spectroscopie d'émission optique (SEO), soit par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

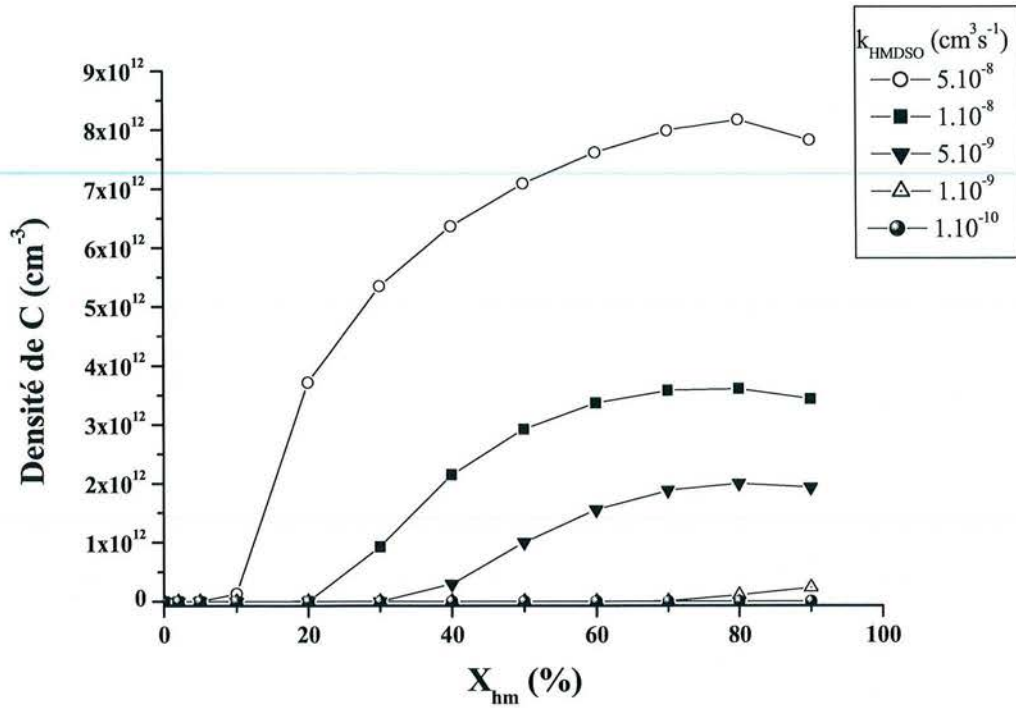


Figure 92 : Evolution de la densité d'atome de carbone en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

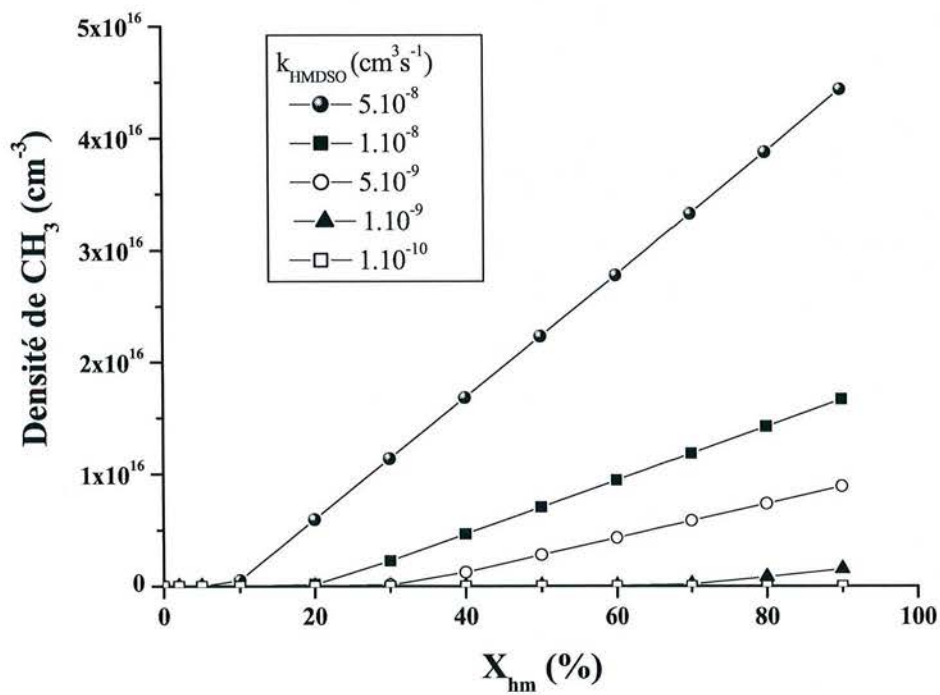


Figure 93 : Evolution de la densité de CH_3 en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

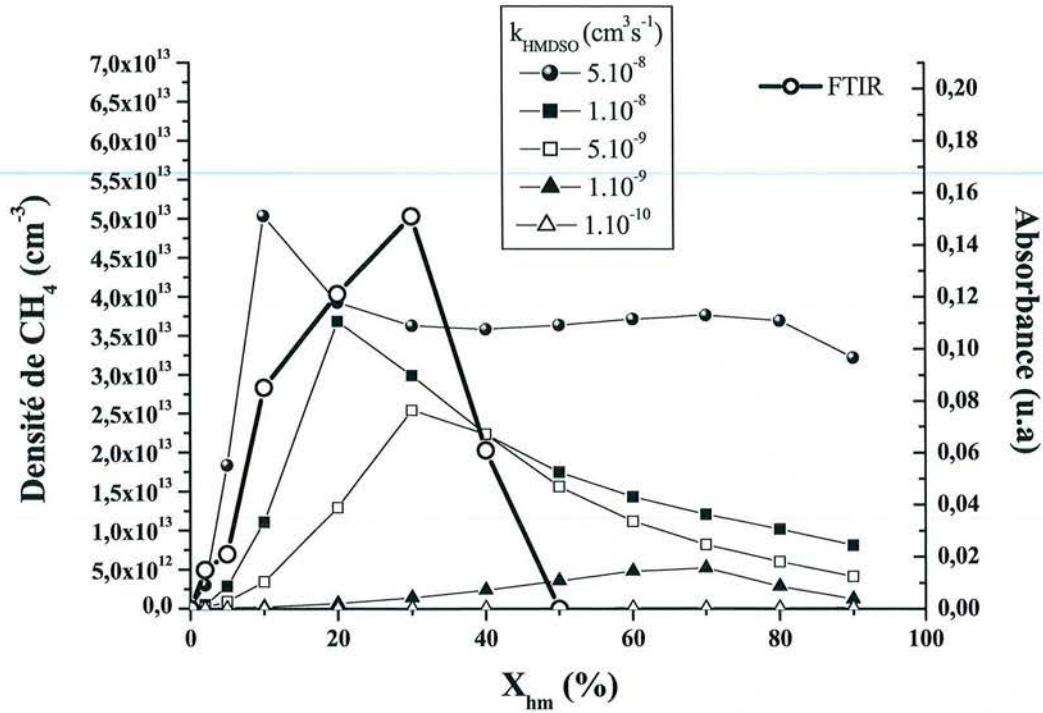


Figure 94 : Evolution de la densité de CH₄ en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}, obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par FTIR

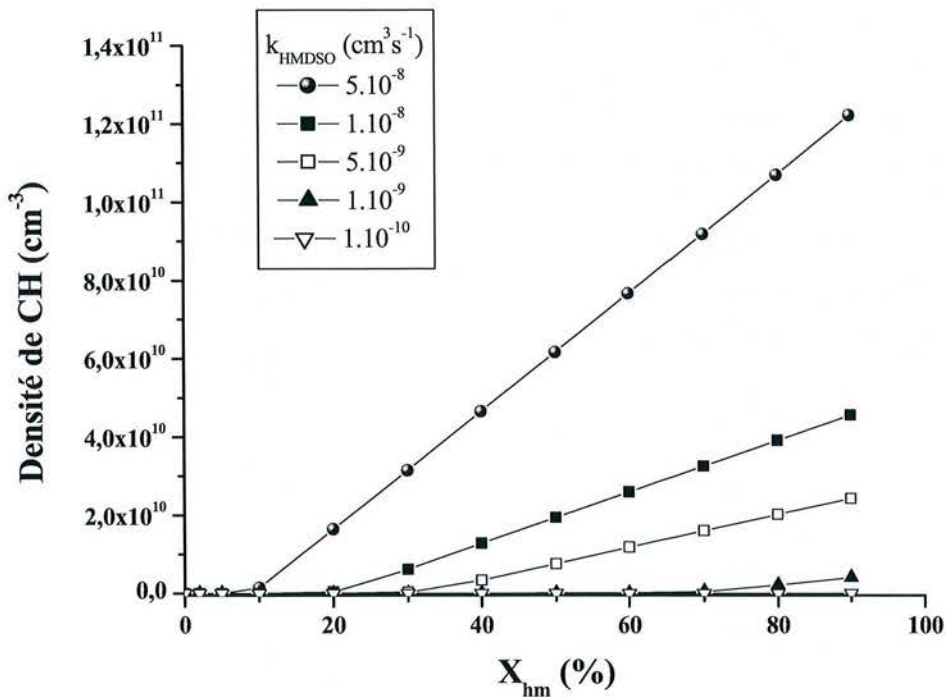


Figure 95 : Evolution de la densité de CH en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

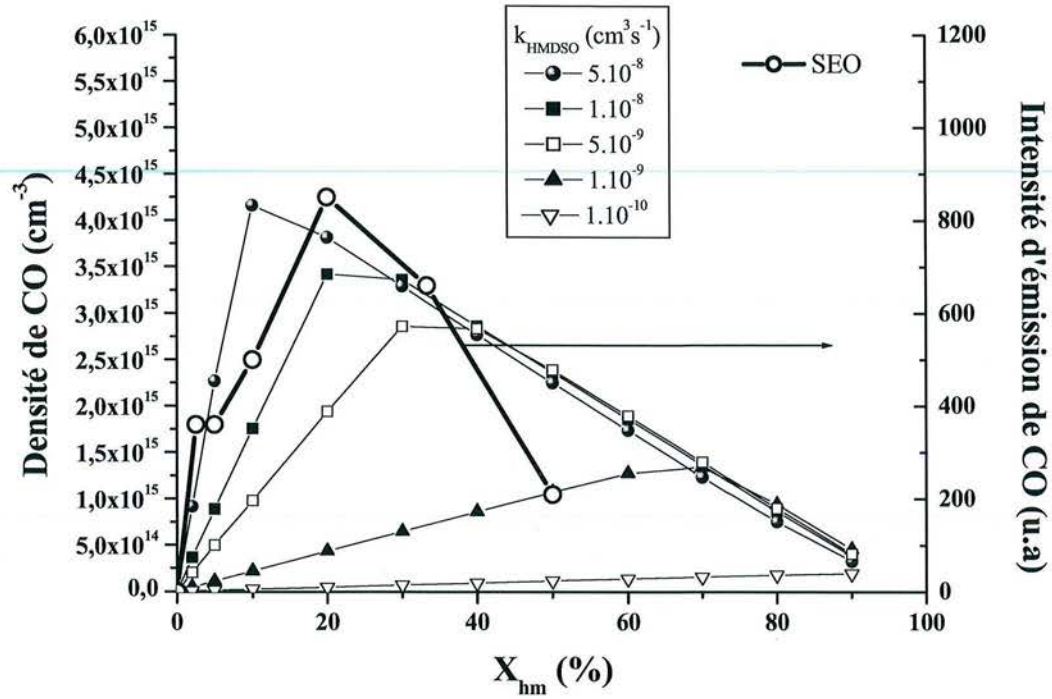


Figure 96 : Evolution de la densité de CO en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO} , obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par SEO

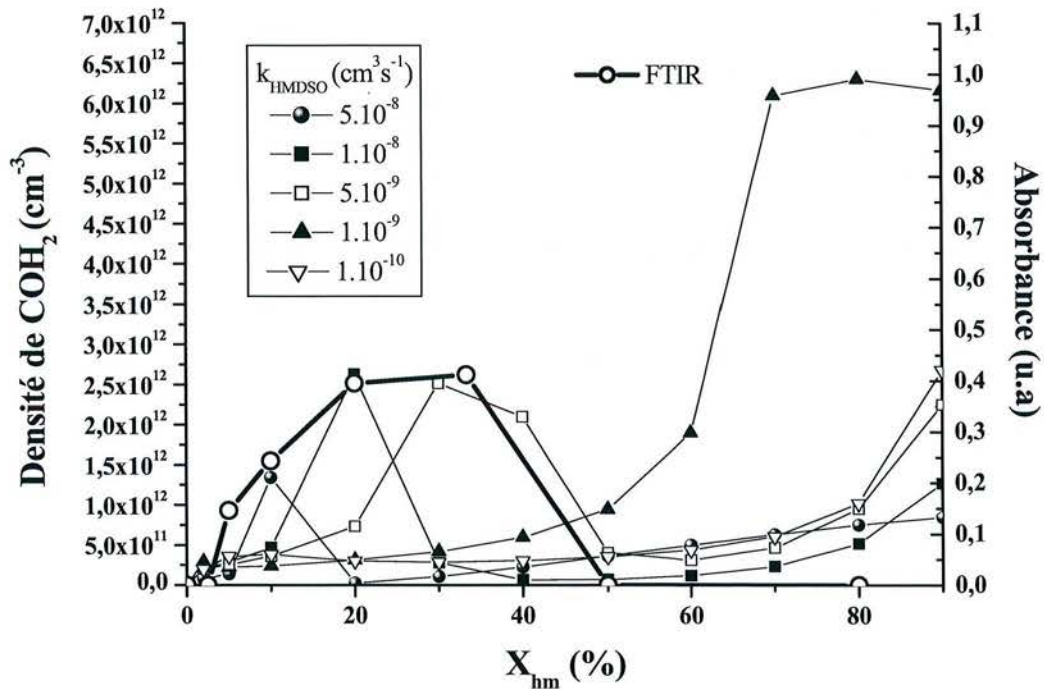


Figure 97 : Evolution de la densité de COH_2 en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO} , obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par FTIR

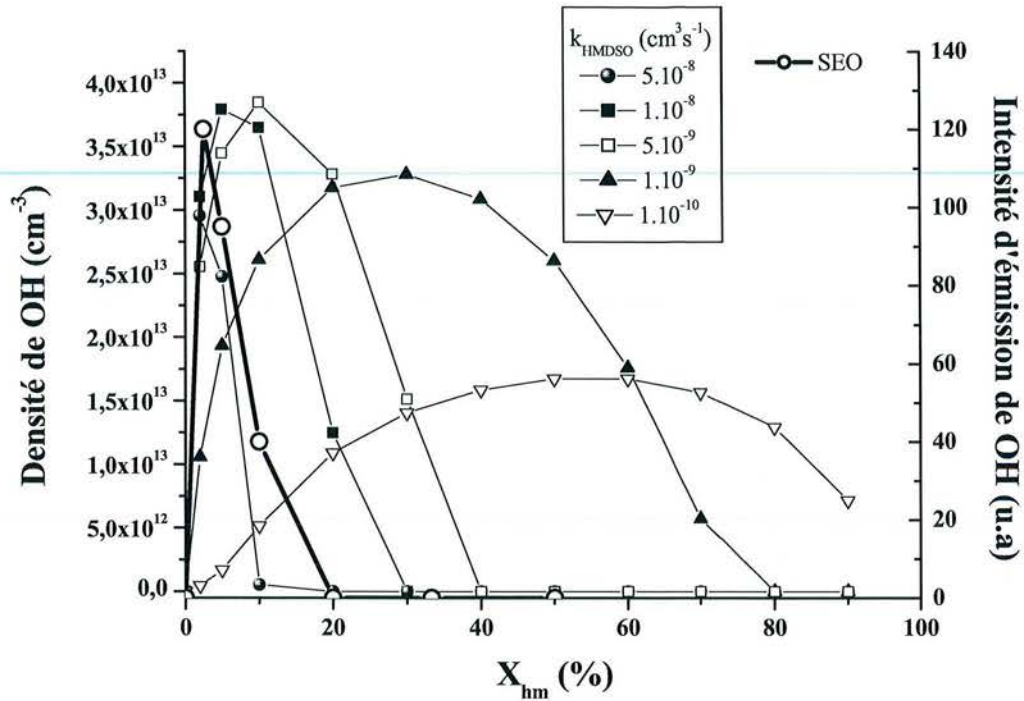


Figure 98 : Evolution de la densité de OH en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO} , obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par SEO

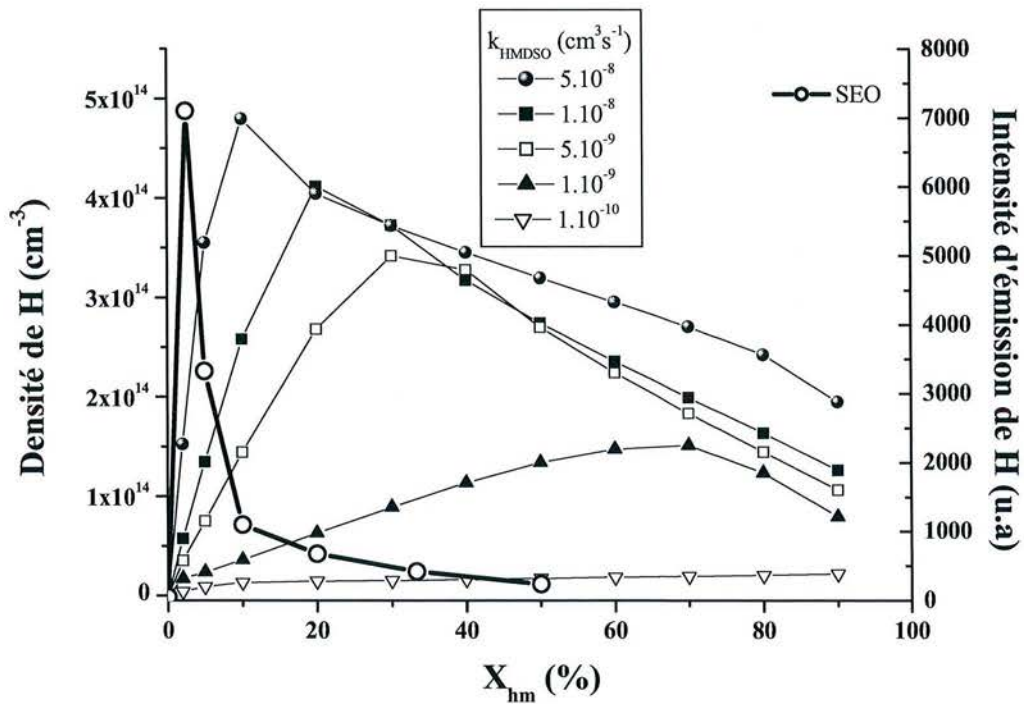


Figure 99 : Evolution de la densité de H en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO} , obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par SEO

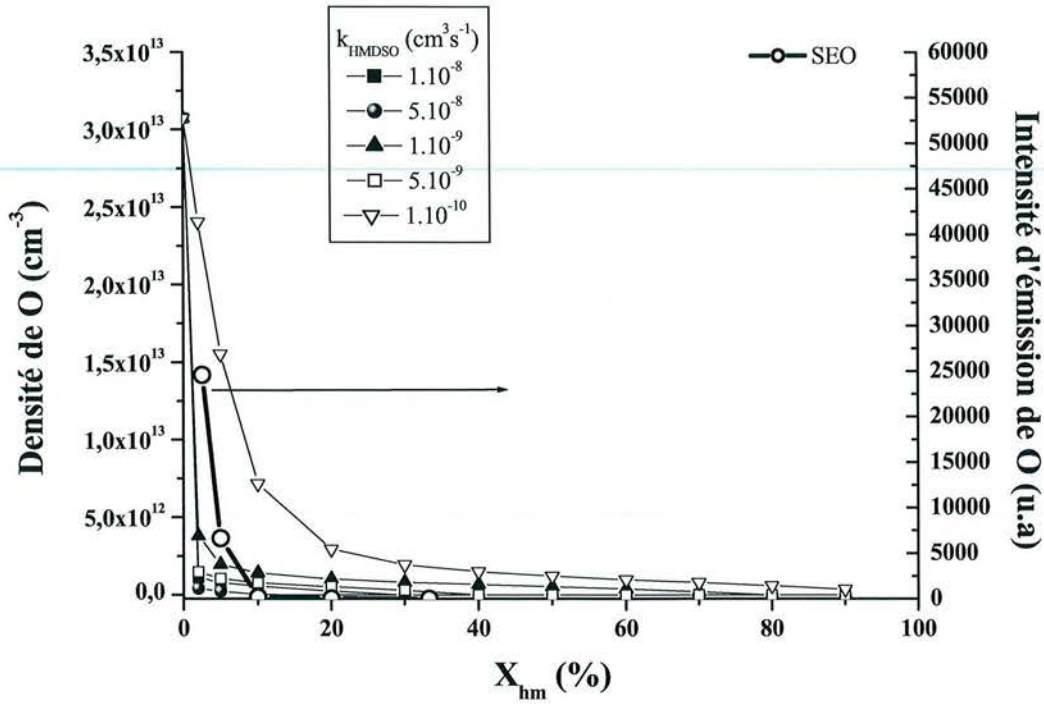


Figure 100 : Evolution de la densité d'oxygène atomique en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO} , obtenue par le modèle cinétique et points expérimentaux observés par SEO

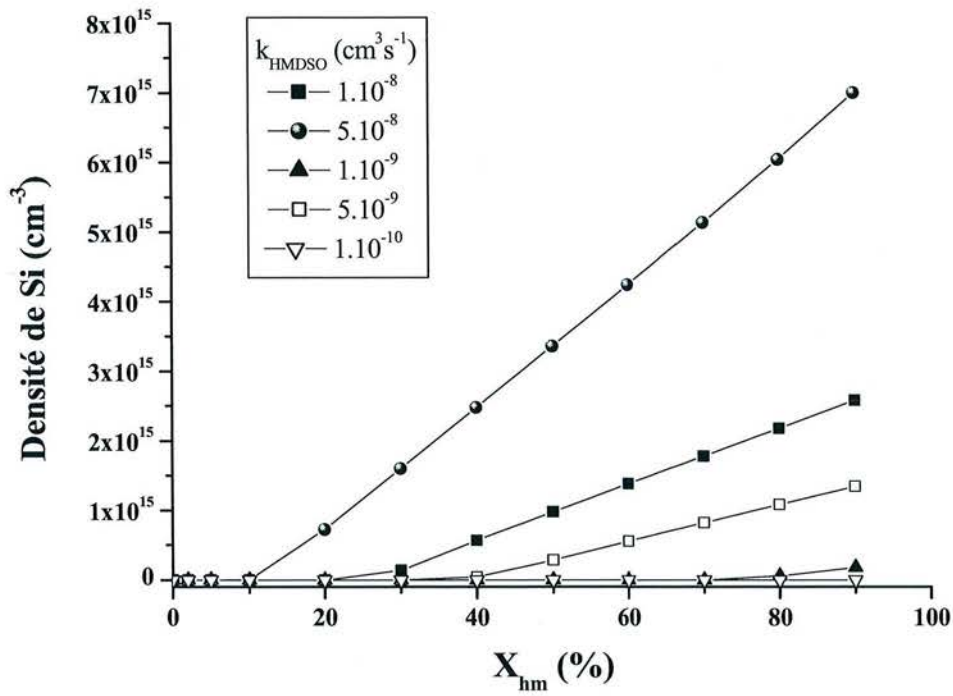


Figure 101 : Evolution de la densité de Si en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

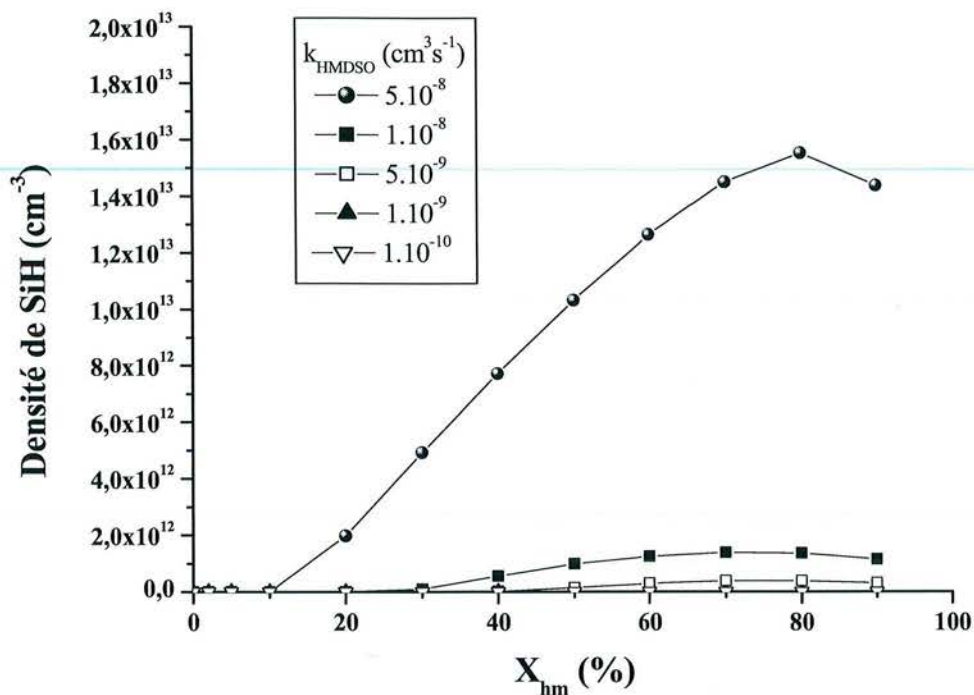


Figure 102 : Evolution de la densité de SiH en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

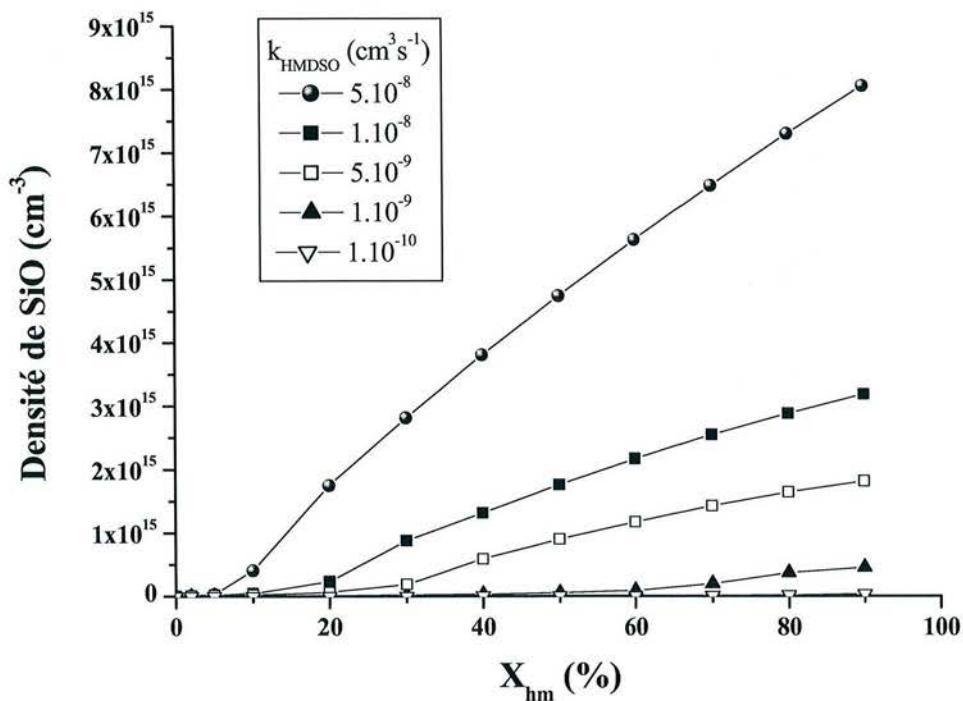


Figure 103 : Evolution de la densité de SiO en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

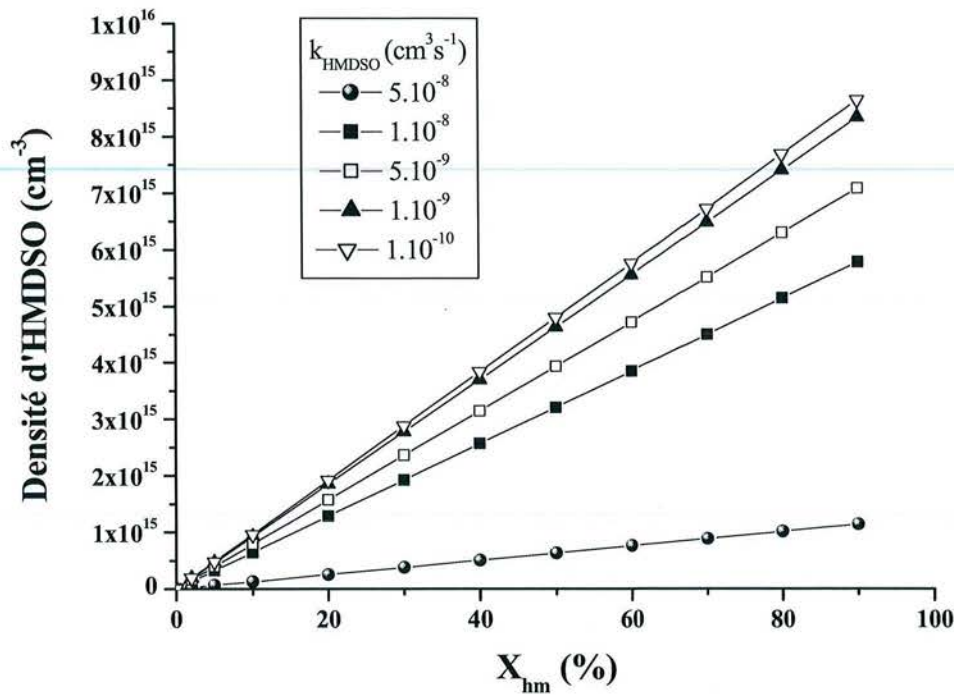


Figure 104 : Evolution de la densité d'HMDSO en fonction de X_{hm} pour cinq valeurs de k_{HMDSO}

Pour les espèces CH_4 , O , OH , H , CO et COH_2 , nous avons donc pu comparer les comportements obtenus grâce au modèle de cinétique chimique et grâce aux analyses de la phase gazeuse. Nous avons pour cela calé les maxima des courbes expérimentales avec celles obtenues par le modèle, lorsque cela était possible. Dans le cas de l'oxygène atomique, nous avons extrapolé les données résultant de la spectroscopie d'émission optique vers $X_{hm} = 0$ % afin de caler la courbe expérimentale avec celles du code.

Les évolutions des espèces O_2 , H_2O , HO_2 , $HOSiO$, CO_2 , H_2 , C_2 , C_2H_2 , CH_2 , CH_3O et SiH_3 en fonction du pourcentage d'HMDSO, sont représentées sur les figures 105 et 106, pour $k_{HMDSO} = 1 \cdot 10^{-8}$ cm³ s⁻¹, valeur de la constante de dissociation qui a été retenue comme étant celle pour laquelle les résultats du modèle sont les plus proches des résultats de spectroscopie d'émission optique et de spectroscopie d'absorption infrarouge, ce que nous expliquons plus en détails par la suite. Les espèces du tableau 12 non représentées sont en quantité négligeables.

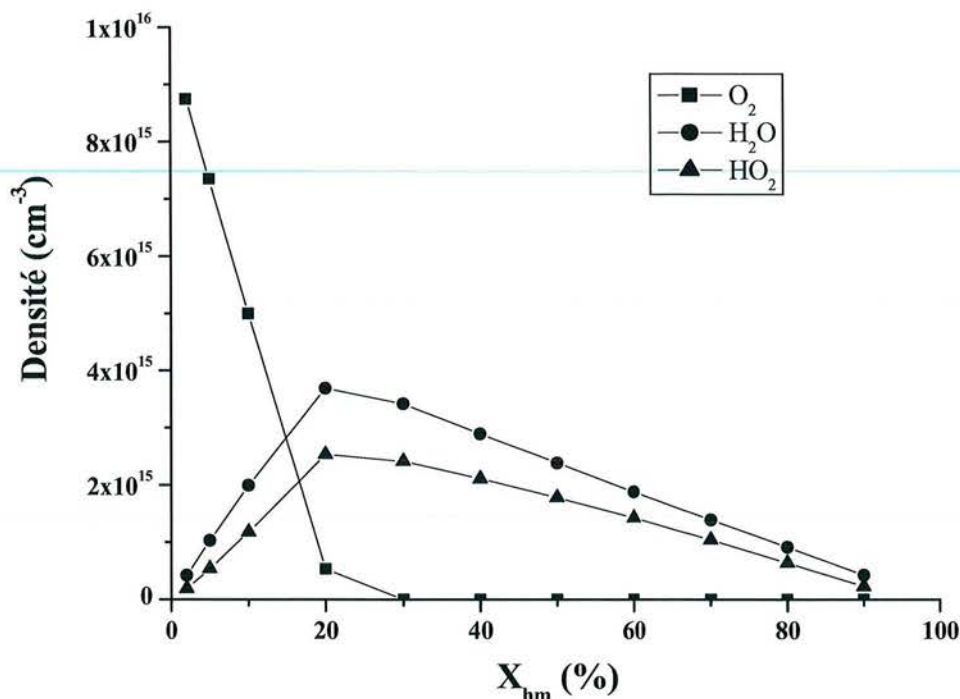


Figure 105 : Evolution des densités des espèces O_2 , HO_2 et H_2O en fonction de X_{hm} pour $k = 1.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

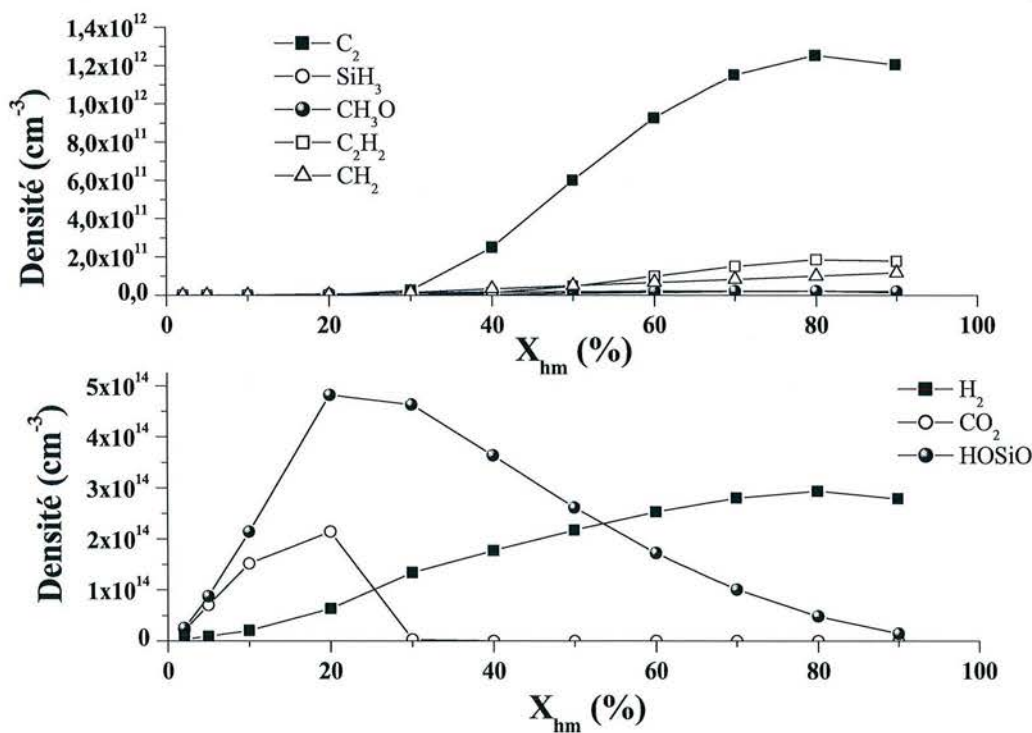


Figure 106 : Evolution des densités des espèces C_2 , C_2H_2 , H_2 , CH_3O , SiH_3 , CH_2 , CO_2 et $HOSiO$ en fonction de X_{hm} , pour $k = 1.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

On remarque que les comportements sont globalement respectés, même si des écarts significatifs sont observés. Les résultats de FTIR et de SEO montrent que les espèces H, CO, CH₄ et OH passent effectivement par un maximum et que O décroît, lorsque le pourcentage de monomère augmente dans le mélange gazeux.

Certains désaccords peuvent être soulignés.

Le maximum de CH₄ se situe expérimentalement vers X_{hm} = 30 %, alors que par le calcul celui-ci est plutôt vers X_{hm} = 20%.

La production de CH₂O est dans notre code assurée par la réaction entre CH₃ et O, ce qui justifie que l'on passe par un maximum assez peu étendu. Il n'est pas impossible qu'il existe un autre mécanisme de formation de cette espèce, plus minoritaire, qui permette de mieux rendre compte des profils observés.

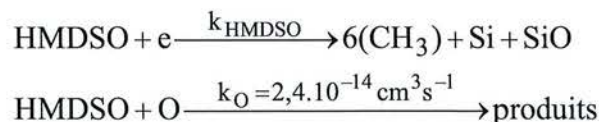
Le comportement de l'hydrogène atomique, dans notre modèle, n'est pas totalement satisfaisant. Cela se traduit évidemment sur le comportement de CH₄ qui est toutefois mieux rendu (CH₄ étant produit par recombinaison à trois corps entre CH₃ et H). En effet, les décroissances des densités obtenues par le modèle pour les espèces H et CH₄, sont moins abruptes que celles obtenues par les analyses SEO et FTIR. La production de H et donc de CH₄ à forte teneur en monomère est trop importante comparée à l'expérience. Il est peu probable qu'une réaction de création ou de consommation de H prise en compte ait une constante cinétique surestimée dans nos conditions. Il nous semble qu'un mécanisme de perte de l'hydrogène atomique supplémentaire, notamment à forte dilution, devrait être pris en compte. Quelques essais ont été conduits pour corriger cet effet, par exemple, l'introduction de la recombinaison à trois corps de l'hydrogène atomique ne change pas significativement les tendances observées.

On remarque également sur les figures présentées précédemment, selon la valeur de la constante de dissociation de l'HMDSO par impact électronique (k_{HMDSO}), que les maxima ne sont pas obtenus pour les mêmes teneurs en monomère, d'où l'importance du paramètre k_{HMDSO}.

Nous pouvons faire le choix de la valeur de k_{HMDSO} pour laquelle les résultats obtenus par le modèle cinétique sont les plus proches de ceux obtenus par les analyses de la phase gazeuse, c'est-à-dire pour k_{HMDSO} = 1.10⁻⁸ cm³s⁻¹. Cette valeur est assez élevée. Elle résulte certainement de ce que la majorité des liaisons cassées par impact électronique sont du type Si-C dont l'énergie est de 4,7 eV alors même que la température électronique mesurée par sonde dans nos conditions expérimentales est comprise entre 4 et 5 eV (cf Chapitre II).

A partir de là, nous pouvons vérifier la validité de notre hypothèse relative à la dissociation de l'hexaméthylidisiloxane par impact électronique plutôt que par réaction chimique avec de l'oxygène atomique.

Si on s'intéresse aux vitesses de production des espèces formées par ces deux réactions, qui s'écrivent :



c'est-à-dire si on compare les vitesses de consommation du monomère par chaque processus définies par les produits densité d'HMDSO × densité électronique × (k_{HMDSO} = 1.10⁻⁸ cm³s⁻¹), et densité d'HMDSO × densité d'oxygène atomique × (k_O = 2,4.10⁻¹⁴ cm³s⁻¹) [Kud03], on remarque (figure 107) qu'il y a bien plus de produits formés par dissociation par impact électronique que par réaction chimique avec O. On trouve donc bien que la dissociation du

monomère par impact avec les électrons est beaucoup plus importante que celle par réaction avec O.

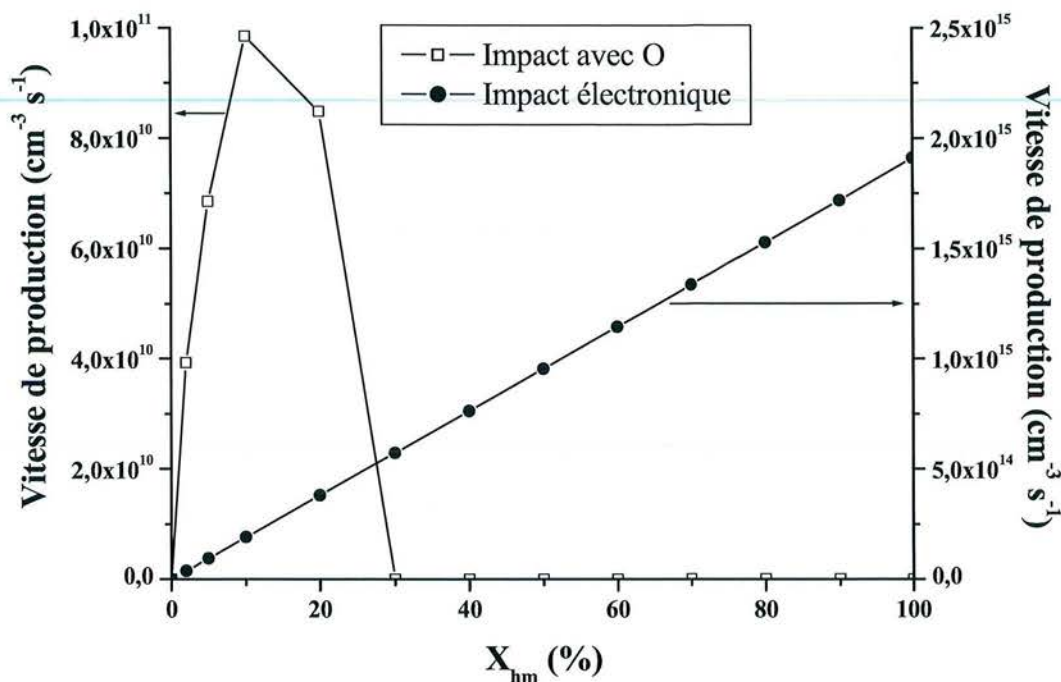


Figure 107 : Comparaison de l'évolution des taux de production des espèces issues de la dissociation de l'HMDSO par réaction chimique avec O et par impact électronique

Il faudrait pouvoir disposer de l'évolution de k_O en fonction de la température pour affiner le calcul. On peut toutefois douter que la constante cinétique augmente de plus de quatre ordres de grandeur entre 300 K, valeur pour laquelle elle est donnée, et 600 K. Il est de toute manière évident que le processus d'oxydation devient négligeable à forte teneur en HMDSO.

Grâce aux résultats obtenus par le modèle, nous voyons qu'il est possible de retrouver les deux comportements de la décharge définis pour $X_{hm} < 20\%$ et $X_{hm} > 20\%$ tels qu'ils ont été introduits au chapitre précédent.

En effet, pour $X_{hm} < 20\%$, on retrouve la décroissance de l'oxygène atomique et la production de CO par réaction entre CH_3 et O dans le domaine 0-5 %. Pour $20\% > X_{hm} > 10\%$, la densité de O devient nulle. Le résultat du modèle cinétique indique que CO est alors principalement formé par réaction entre C et O_2 , comme cela avait été annoncé au début du chapitre III. Il est également formé mais dans une moindre mesure (20% de la production totale contre 80% pour la réaction entre C et O_2) par réaction entre HCO et O_2 , HCO étant issu de la réaction entre CH_3 et O_2 . Ce dernier processus devient majoritaire lorsque X_{hm} dépasse 0,4.

Il est de même possible de rendre compte indirectement des évolutions dans les domaines 0-5 % et 5-10 % qui correspondent aux transitions SiOH/SiH observées par FTIR en phase gazeuse et solide.

En effet, on peut comparer les évolutions du rapport OH/SiOSi obtenu par analyse IR de la phase gazeuse et du rapport OH/HMDSO obtenu par le modèle (figure 108), pour une constante de dissociation k_{HMDSO} dont la valeur a été choisie à $1.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Le choix de l'HMDSO résulte de ce que cette espèce est la seule qui présente le groupement SiOSi. Le

rapport OH/SiO (au lieu de OH/HMDSO) conduit en effet à une décroissance beaucoup trop rapide pour décrire convenablement les résultats infrarouges.

Le fait que les densités des radicaux SiOH, HSiOH et H₂SiOH soient négligeables conduit à ne disposer en phase gazeuse d'aucun précurseur contenant Si et OH. Toutefois, ces liaisons sont bien observées par spectroscopie infrarouge. Par conséquent, notre modèle ne décrit pas correctement la production des espèces à base de silicium contenant un ou plusieurs groupements OH.

Si l'on suppose toutefois que la production de telles espèces résulte d'une réaction directe avec le radical OH, il est possible de considérer que cette espèce est représentative des OH liés au silicium. Cela justifie le choix de comparer le rapport OH/HMDSO au rapport OH/SiOSi obtenu par FTIR (figure 110).

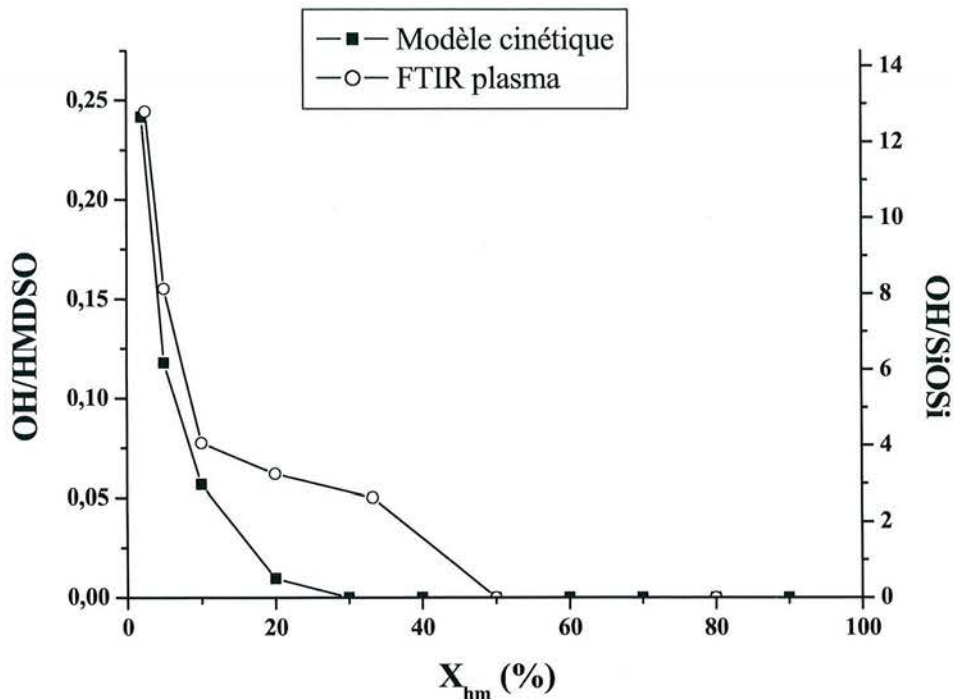


Figure 108 : Evolution du rapport OH/HMDSO obtenu par le modèle et OH/SiOSi obtenu par les analyses FTIR de la phase gazeuse, en fonction de X_{hm} pour $k_{HMDSO} = 1.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

De même que l'évolution du rapport OH/SiOSi en phase gazeuse a pu être interpolée par une fonction $y=a/(x-b)^c$ dans le chapitre III, l'évolution du rapport OH/HMDSO obtenu par notre code numérique peut être interpolée par une telle fonction comme présenté sur la figure 109 (avec : $a = 1,79$, $b = 2$ et $c = 1,14$). Ainsi, si la tendance générale est respectée, l'interpolation des résultats obtenus est malgré tout assez éloignée de l'interpolation des résultats expérimentaux au-delà de $X_{hm} = 20\%$. Nous avons donc là un premier aperçu des limites de notre modèle.

Nous avons aussi comparé les rapports HMDSO/CH₃ du modèle et SiOSi/SiCH₃ des analyses FTIR du plasma (figure 110).

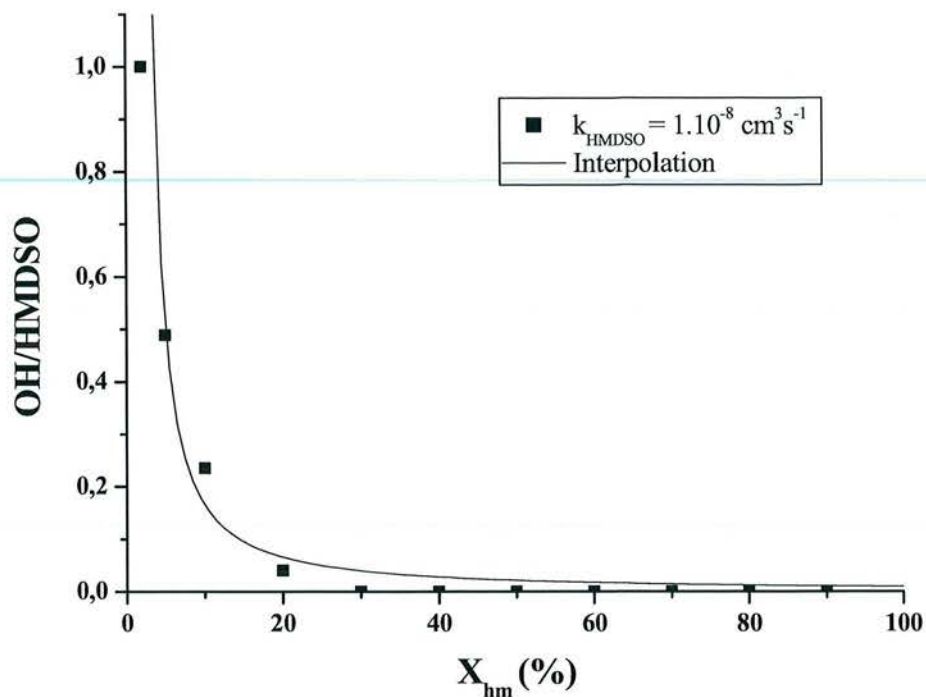


Figure 109 : Interpolation de l'évolution du rapport OH/HMDSO obtenu par le modèle de cinétique chimique

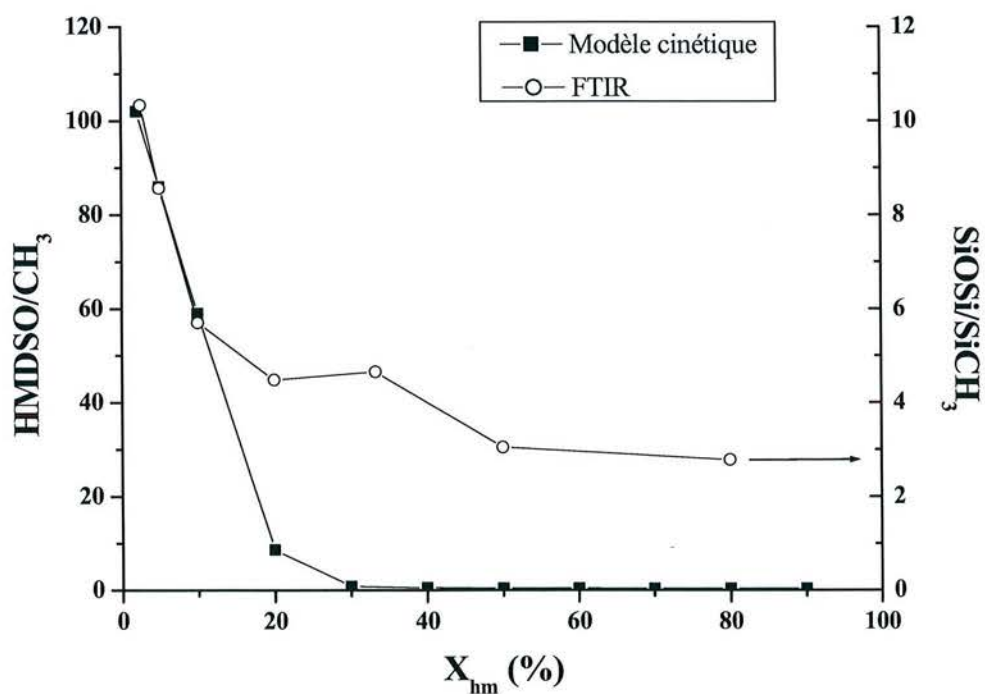


Figure 110 : Evolution du rapport HMDSO/CH₃ obtenu par le modèle et SiOSi/SiCH₃ obtenu par les analyses FTIR de la phase gazeuse, en fonction de X_{hm} pour $k_{HMDSO} = 1.10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Là encore, le modèle fournit des valeurs satisfaisantes pour des valeurs de $X_{hm} < 20\%$.

L'utilisation du code numérique dans toute la gamme de compositions gazeuses permet donc de définir un taux de dilution de l'HMDSO ($X_{hm} = 20\%$) au-delà duquel le code proposé ne permet plus de décrire avec une précision suffisante les résultats expérimentaux.

Dans cette gamme de composition ($X_{hm} < 20\%$), il est maintenant intéressant d'essayer de prédire comment la composition du revêtement évolue lorsque la température de la phase gazeuse change et que la distance interélectrodes augmente. Les résultats sont fournis sur les figures 111 à 112.

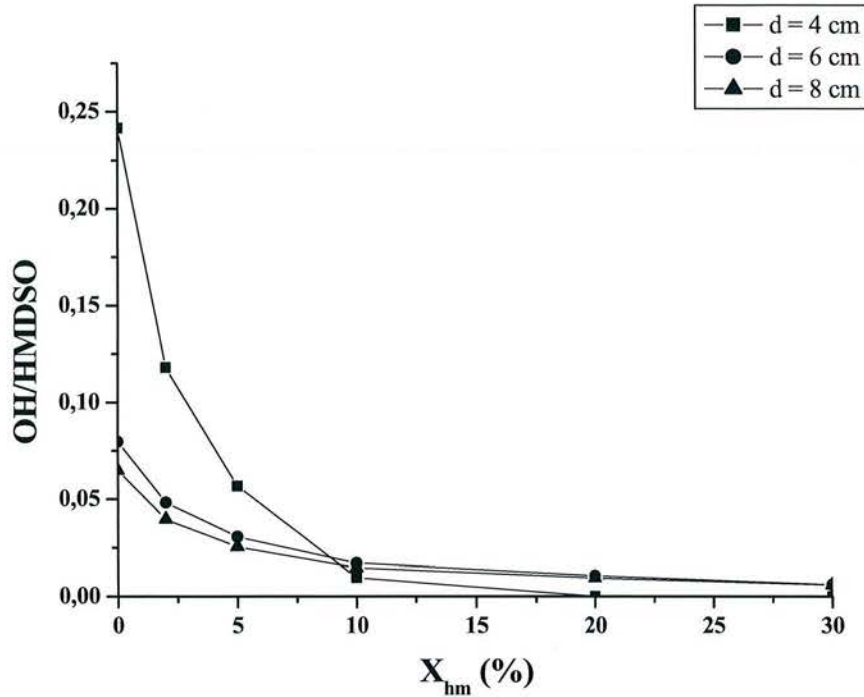


Figure 111 : Evolution du rapport OH/HMDSO en fonction de X_{hm} pour trois valeurs de la distance interélectrodes

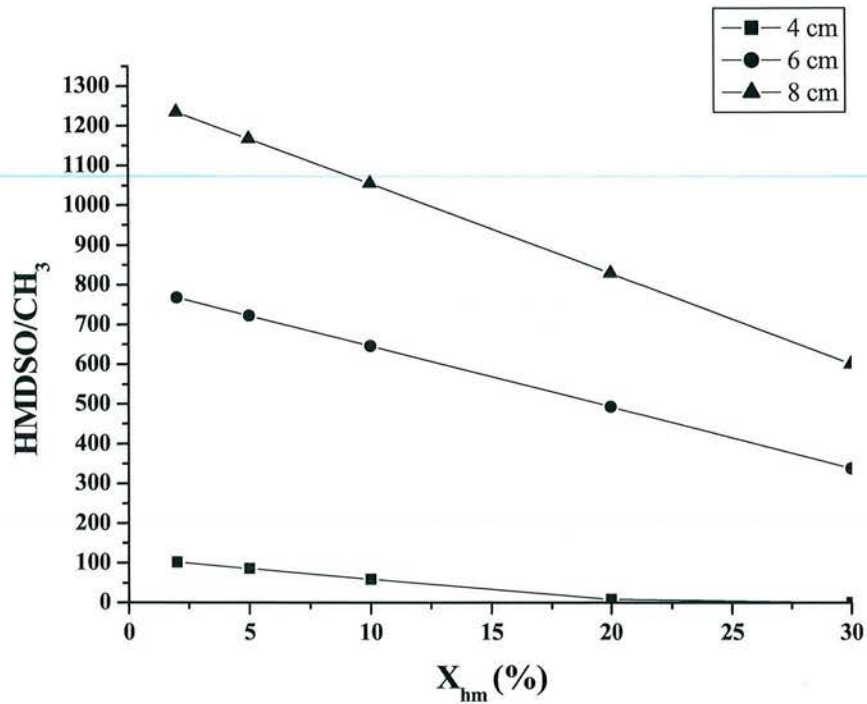


Figure 112 : Evolution du rapport HMDSO/CH_3 en fonction de X_{hm} pour trois valeurs de la distance interélectrodes

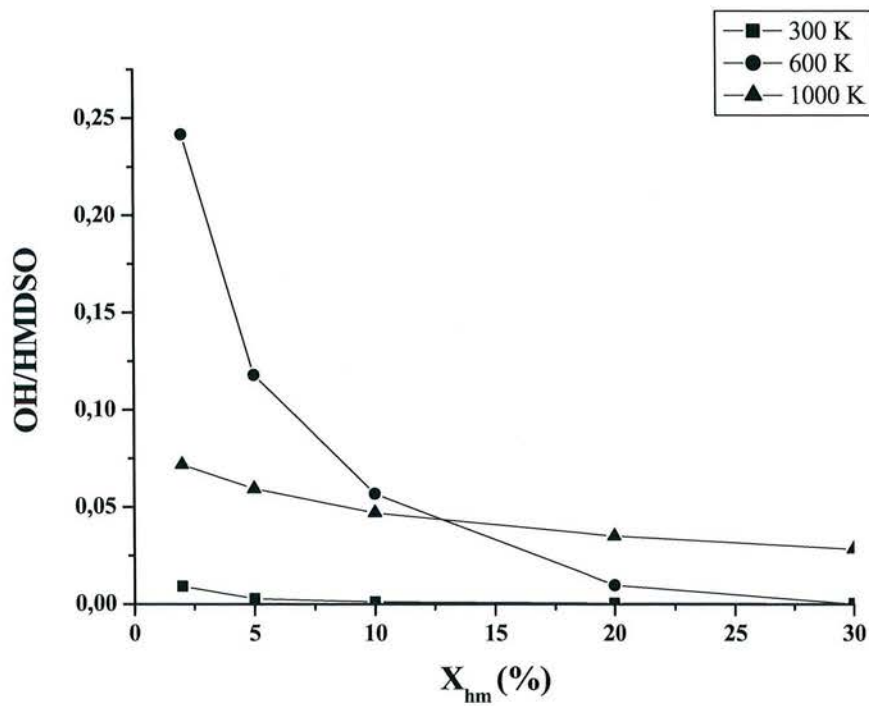


Figure 113 : Evolution du rapport OH/HMDSO en fonction de X_{hm} pour trois valeurs de température

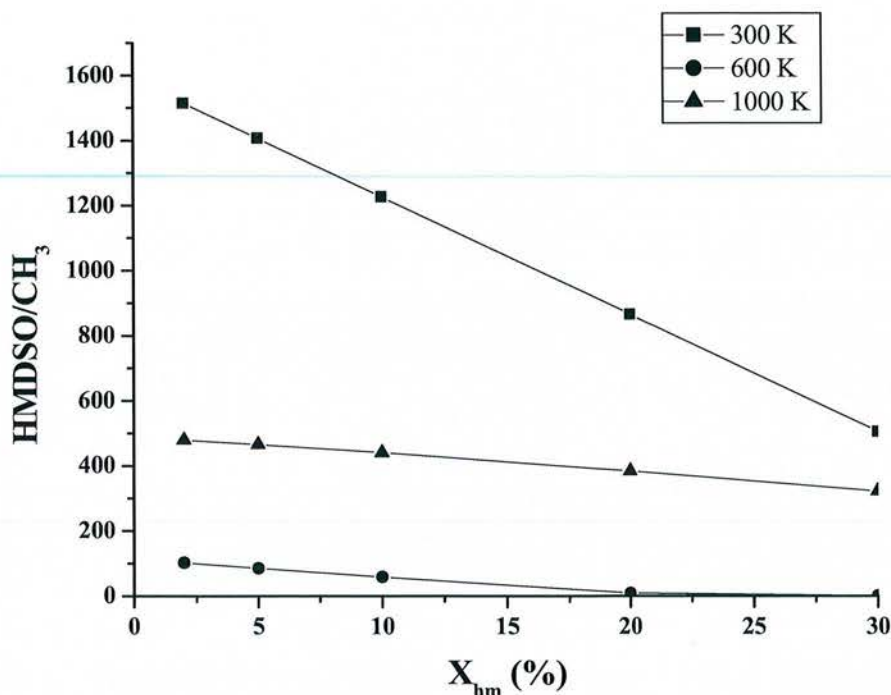


Figure 114 : Evolution du rapport HMDSO/CH₃ en fonction de X_{hm} pour trois valeurs de température

Lorsque la distance interélectrodes passe de 4 à 8 cm, le rapport OH/HMDSO diminue de manière monotone tandis que le rapport HMDSO/CH₃ varie de manière opposée.

En revanche, on constate que lorsque la température passe de 300 à 600 K le rapport OH/HMDSO augmente puis diminue entre 600 K et 1000K. Là encore, le rapport HMDSO/CH₃ varie de manière opposée.

La diminution relative de la teneur en carbone (Figure 112) des films lorsque l'on augmente la distance interélectrodes s'explique assez facilement. Le fait de conserver une constante de dissociation par impact électronique inchangée revient à fixer la densité de puissance dissipée mais pas la puissance totale. Ainsi, on fragmente certes davantage l'HMDSO mais dans la gamme de compositions retenue (X_{hm} < 30%), cette augmentation de la fragmentation du monomère est négligeable puisqu'il est déjà pratiquement totalement dissocié lorsque la distance interélectrodes est minimale (4 cm). L'oxygène moléculaire, quant à lui est davantage dissocié. Par ailleurs, l'augmentation de la distance interélectrodes accroît le temps de séjour des espèces avant qu'elles n'atteignent la surface du substrat. Par conséquent, l'oxydation des groupements CH₃ formés est beaucoup plus importante et leur densité décroît en proportion.

La diminution relative de la densité des groupements OH résulte également d'une consommation qui augmente davantage que la création avec l'accroissement du temps de séjour des espèces.

Le rôle de la température est plus complexe à analyser. Il résulte notamment de la dépendance en température des constantes cinétiques, mais aussi de l'évolution du temps de séjour des espèces qui varie puisque la pression est fixée. Nous ne disposons pas encore de confirmation expérimentale d'un tel comportement qui semble indiquer que les conditions de

température expérimentales dans lesquels nous avons travaillé correspondent à un minimum dans la proportion de CH_3 en phase gazeuse et conséquemment de carbone dans les films.

La température ainsi que la distance interélectrodes sont donc deux paramètres à prendre en compte afin de contrôler la teneur en silanol et en carbone dans la décharge et donc dans le dépôt ; la chimie du plasma étant le reflet de la chimie de la surface, comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent.

La teneur en silanol dans le film, qui joue un rôle important concernant les propriétés barrière de diffusion à l'eau, peut donc être réduite en augmentant la distance interélectrodes ou en augmentant la température, et donc en jouant sur la densité de puissance ou sur le temps de séjour.

Malgré le manque de données concernant l'HMDSO et les constantes de réactions, dont certaines sont valables pour des températures et des gammes de pressions importantes, le modèle de cinétique élaboré nous permet à peu près de prédire l'évolution des principales espèces neutres présentes dans la décharge, ainsi que l'évolution des rapports OH/SiOSi et SiOSi/SiCH_3 , en fonction du pourcentage de monomère introduit.

Nous sommes capables de mettre en évidence les différents régimes du plasma, d'estimer la teneur en silanol ou en carbone que nous allons retrouver dans la décharge et donc dans les films déposés au regard des corrélations existant entre la phase gazeuse et la phase solide (cf. chapitre III) notamment à faibles teneurs en HMDSO.

Il s'agit là d'une première étape dans l'édification d'un modèle cinétique plus complet qui permettra de décrire ce qui se passe lors de l'élaboration de films polymériques obtenus à fortes teneurs en HMDSO. Toutefois, cette étape nécessitera encore de longs développements.

Conclusion

Ce travail de thèse consistait à étudier un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma RF basse pression de mélange oxygène/hexaméthylidisiloxane utilisé pour la réalisation de couches minces d'oxyde de silicium.

Notre approche de caractérisation a été basée sur une étude incluant la modélisation et l'analyse expérimentale du plasma, afin d'obtenir une vision globale des processus de la décharge la plus complète possible.

Nous avons commencé par étudier les propriétés électriques de la décharge, via un modèle fluide, nous permettant l'obtention d'informations quant à la dissipation de l'énergie par le biais des collisions électroniques.

Ce modèle a été élaboré en supposant que, d'un point de vue électrique, le plasma O₂/HMDSO à faible teneur en monomère, se comporte comme un plasma d'oxygène pur.

Le modèle électrique, que nous avons validé par des mesures de sonde de Langmuir, permet de prédire l'importance de l'émission secondaire et donc du bombardement ionique des électrodes en fonction notamment de la fréquence. Ainsi, en régime de courant continu l'état de surface de la cathode a un rôle très important, ce qui implique qu'il n'est pas le régime le plus adapté pour la réalisation de dépôts de silice, puisque dans ce cas, l'état de surface de la cathode évolue et peut être à l'origine de l'extinction de la décharge.

Il est alors davantage judicieux de travailler dans des conditions pour lesquelles l'émission électronique secondaire n'est pas le mécanisme dominant dans l'entretien du plasma, ce qui a pour effet de maintenir les caractéristiques du dépôt constantes dans le temps.

L'utilisation de radiofréquence (13,56 MHz) est donc conseillée, car l'entretien de la décharge est alors due essentiellement (sauf dans le cas d'électrodes métalliques) au "wave-riding", la connaissance du coefficient d'émission électronique secondaire étant alors inutile.

Nous avons dans un deuxième temps mené des analyses expérimentales de la phase gazeuse par spectroscopie d'émission optique (SEO) et spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), complétées par des analyses de la phase solide par FTIR.

Ces études nous ont alors permis d'établir des hypothèses quant aux processus de dissociation du monomère et aux processus de recombinaisons se déroulant au sein de la décharge.

Deux principaux régimes sont alors apparus ; le régime de forte dilution de l'HMDSO dans l'oxygène et le régime de faible dilution, concernant les plasmas riches en HMDSO.

Le premier régime, pour des pourcentages (X_{hm}) de monomère inférieur à 20 %, est lui-même constitué de deux domaines :

- pour $X_{hm} < 10$ %, pour lequel la densité de l'oxygène atomique, présent en grande quantité, décroît, les densités des espèces H et OH passent par un maximum en SEO alors que CO augmente. Parallèlement, la décroissance de O s'explique par le fait que l'oxygène atomique, créé principalement par dissociation par impact électronique de O₂, est consommé par des réactions d'oxydation pour former CO, CO₂...
- pour $X_{hm} > 10$ %, pour lequel tout l'oxygène atomique observé par spectroscopie d'émission optique est consommé, et quasiment tout H et OH.

Puis intervient ensuite le deuxième régime, de faible dilution ($X_{hm} > 20$ %), où les seules espèces observées par SEO sont CO et H, dont les densités décroissent lorsque X_{hm}

augmente. Deux effets concomitants permettent d'expliquer cette diminution. Le premier concerne les espèces atomiques (H ou C) qui sont consommées pour former de grosses molécules comme l'acide formique (CO_2H_2) ou le formaldéhyde (COH_2). Le deuxième effet concerne la dissociation du monomère par impact électronique, dont l'efficacité diminue linéairement lorsque la quantité de monomère augmente.

Il en est de même pour les processus de dissociation du monomère, qui ont été étudiés via la spectroscopie infrarouge. Ces études de spectroscopie ont mis en évidence le fait que la densité de puissance injectée influe sur la dissociation de l'HMDSO, qui est alors plus efficace à forte puissance incidente (≥ 50 W) et devient quasi-totale à 100 W. En effet, nous avons pu, en passant par la mesure des taux de dissociation des liaisons Si-C et Si-O dans la phase gazeuse, remonter au taux de dissociation du monomère, en supposant que celui-ci est essentiellement dissocié par impact électronique pour former les espèces Si, SiO et CH_3 . Cette hypothèse de fragmentation par impact électronique est la suivante : tout d'abord la dissociation se fait par cassure de la liaison Si-C, qui serait plus accessible que la liaison Si-O. Cette dernière serait alors fragilisée, ce qui entraînerait sa rupture. Nous supposons aussi que la liaison Si-O puisse être dissociée par impact électronique, mais en faible quantité. Par contre, les liaisons C-H semblent davantage rompues par réactions d'oxydation que par impact électronique.

De même en étudiant l'évolution du taux de dissociation de l'HMDSO en fonction de la dilution, nous en avons conclu que deux paramètres, densité de puissance et dilution interviennent dans ce processus de fragmentation. Il nous est alors possible de prédire le taux de dissociation de l'HMDSO selon le rapport dilution/puissance, l'explication physique du comportement obtenu est complexe et ne nous paraît pas évidente, et nécessiterait une étude complémentaire.

Le taux de dissociation, qui diminue linéairement lorsque le rapport $X_{\text{hm}}/P_{\text{RF}}$ augmente, semble en effet significatif d'un processus de dissociation qui n'est pas nécessairement le même à faible dilution qu'à forte dilution. Ainsi, comme il existe des régimes de forte et de faible fragmentation à forte concentration en HMDSO, nous avons montré qu'il existait ces mêmes régimes à faibles dilutions.

Le but de ce travail étant aussi d'obtenir un maximum d'informations sur les précurseurs éventuels du dépôt, nous avons mis en évidence, à l'aide des analyses FTIR de la phase solide, une corrélation entre les propriétés du film et celui du plasma.

Ainsi, en comparant l'évolution des rapports SiOSi/SiCH_3 et SiOH/SiOSi dans les deux phases, nous avons obtenu une corrélation claire, qui montre que l'augmentation d'HMDSO dans la décharge, entraîne un changement de propriétés des films élaborés, passant de films riches en liaisons Si-OH à des films contenant plutôt des liaisons Si-H. Nous avons pu, de ce fait, conclure que la croissance des films de type silice est possible à partir de deux liaisons Si-OH. Les films obtenus en plasma riche en monomère sont de type $\text{SiC}_x\text{H}_y\text{O}_z$ et possèdent des liaisons Si-H, empêchant la diffusion d'eau dans le dépôt.

Nous avons donc établi la possibilité de contrôler la teneur en silanol dans les films à partir de la décharge.

Ces analyses expérimentales, outre une meilleure connaissance des processus de la décharge et du dépôt, nous ont permis d'élaborer un modèle de cinétique chimique, traitant des réactions entre espèces neutres.

Le modèle de cinétique chimique, qui a fait l'objet du dernier chapitre, est basé sur l'équation de dissociation par impact électronique de l'hexaméthylsiloxane, et est composé de 62 équations de réactions, ce qui nous permet de regarder l'évolution des différentes

espèces en fonction de la quantité de monomère dans le mélange gazeux, pour plusieurs constantes de dissociation, différentes distances interélectrodes et températures du gaz.

Ce modèle nous a surtout permis de discuter de la constante de dissociation par impact électronique d'HMDSO, qui n'est pas connue, et ce, en comparant les résultats obtenus avec ceux de l'analyse expérimentale.

On trouve alors une valeur proche de $1.10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ pour laquelle les résultats du modèle sont proches de ceux des analyses du plasma.

Cependant, toute la difficulté a résidé dans l'écriture des chemins réactionnels en raison du manque de données concernant, non seulement l'HMDSO, mais aussi concernant les constantes de réactions dans nos conditions de température et de pression, c'est-à-dire pour des températures inférieures à 1000 K et une pression de 0,6 Torr.

Bien que certaines espèces, aient été surévaluées, on peut estimer que le modèle de cinétique chimique, nous permet d'obtenir les tendances des évolutions des espèces et donc des propriétés des couches en fonction des paramètres évoqués, pour des pourcentages d'HMDSO ne dépassant pas 30 %. Il semble toutefois que l'on n'ait pas intégré à ce code le précurseur des revêtements de SiO_2 qui est une espèce comportant Si et OH, mais pas SiOH, HSiOH ni H_2SiOH .

En conclusion, le travail effectué dans le cadre de cette thèse nous a permis de poser des hypothèses sur les processus de dissociation et de recombinaison des décharges RF basse pression de mélange O_2 /HMDSO et de prédire, grâce aux deux modèles élaborés, d'une part le caractère électrique et l'importance du bombardement ionique selon la fréquence utilisée et d'autre part les propriétés des couches déposées, de leur teneur en carbone, en fonction de la température et de la distance interélectrodes.

A partir des modèles élaborés, il apparaît possible de définir d'ores et déjà, les lois d'échelles permettant le passage du prototype développé par ARCELOR à un réacteur pilote, au moins dans le gamme de forte de dilution en HMDSO dans l'oxygène.

Malgré les avancées dans le domaine de la compréhension de tels procédés, beaucoup de questions persistent.

Tout d'abord, il paraît indispensable d'affiner le modèle cinétique en regardant l'influence de précurseurs comme $\text{Si}(\text{OH})_n\text{H}_{4-n}$ qui pourraient être à l'origine de la formation des films de silice. Des compléments expérimentaux sont nécessaires pour vérifier les influences prédites de la température et de la distance interélectrodes. Par exemple, des mesures de mouillabilité effectuées par ARCELOR ont montré qu'il existe une évolution forte de la tension de surface du revêtement lorsque la distance interélectrodes augmente.

Ensuite, il paraît essentiel de développer de mesures de sections efficaces de dissociation de l'HMDSO (mais aussi des autres organosiliciés) ou de les estimer par des techniques de calcul *ab initio*. Il s'agit d'un paramètre clé pour toute approche de modélisation qui manque actuellement fortement à la communauté scientifique préoccupée de quantifier peu ou prou ce qui se passe dans les réacteurs de dépôt à partir d'organométalliques.

Il semble important de pouvoir développer des approches d'interaction plasma-surface spécifiques à ce type de problématique. Les traitements de gravure post-dépôt par des plasmas d'oxygène, du carbone présent dans les couches, mettent en évidence l'importance des phénomènes de surface qui peuvent intervenir non seulement pendant la phase de dépôt mais aussi lors de la remise à l'air des échantillons. Les propriétés de barrière à la corrosion ou de

mouillabilité attendues de tels films en sont fortement tributaires. Sur ce sujet, les développements les plus importants sont encore à venir.

Enfin, à l'heure où l'HMDSO est introduit dans les plasmas à la pression atmosphérique pour revêtir toute sorte de matériaux au défilé, il serait important de maîtriser la croissance des particules que l'on observe dès les niveaux de pression mis en œuvre dans ce travail et d'approfondir les processus de polymérisation des longues chaînes carbonées produites à forte teneur en HMDSO.

Annexes

A. Méthodes numériques utilisées dans le modèle fluide

Le modèle que nous utilisons repose sur une discrétisation par différences finies, et consiste à linéariser le système d'équations différentielles obtenu.

L'algorithme de transport est un schéma centré avec une méthode de correction de flux FCT (Flux Corrected Transport) [Boo75, Bor73].

Nous avons divisé le domaine en N cellules identiques centrées en N points régulièrement espacés, sur lesquels sont discrétisées les équations aux dérivées partielles.

L'équation de transport de la grandeur ρ est de la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = S \quad (\text{A1}^\circ)$$

- Première étape: on transporte ρ de l'instant t à $t+\delta t$ au point i :

$$\rho_i^T = \rho_{i-1/2}^0 - 1/2 (\rho_i^0 + \rho_{i+1}^0) \varepsilon_{i+1/2}^0 + 1/2 ((\rho_i^0 + \rho_{i-1}^0) \varepsilon_{i-1/2}^0 + S \delta t) \quad (\text{A2})$$

ρ_i^T est la valeur de ρ au point i après transport, ρ_i^0 la valeur de ρ au point i à l'instant t et $\varepsilon_{i\pm 1/2}^0 = 1/2 (v_i^0 + v_{i\pm 1}^0) \delta t / \delta x$, avec v_i^0 valeur de la vitesse au point i à l'instant t .

Le schéma de transport étant non conservatif, il y a apparition d'oscillations numériques sans signification physique. La méthode FCT consiste donc à appliquer une diffusion corrective pour éliminer ces oscillations.

- Deuxième étape: on applique la diffusion corrective

$$\rho_i^{TD} = \rho_i^T + v_{i+1/2}^0 (\rho_{i+1}^0 - \rho_i^0) - v_{i-1/2}^0 (\rho_i^0 - \rho_{i-1}^0) \quad (\text{A3})$$

$v_{i\pm 1/2}^0$: coefficient de diffusion; $v_{i\pm 1/2}^0 = 1/6 + 1/6 (\varepsilon_{i\pm 1/2}^0)^2$
 ρ_i^{TD} valeur de la grandeur ρ , au point i après transport et diffusion.

Cette diffusion a été appliquée sur tous les points. Afin de l'annuler, là où elle n'est pas nécessaire, on applique alors une anti-diffusion.

- Troisième étape : on applique une anti-diffusion

Le flux brut d'anti-diffusion est:

$$F_{i\pm 1/2} = \mu_{i\pm 1/2}^0 (\rho_{i+1}^T - \rho_i^T) \quad (\text{A4})$$

Avec $\mu_{i\pm 1/2}^0$ le coefficient d'anti-diffusion;

$$\mu_{i\pm 1/2}^0 = 1/6 - 1/6 (\varepsilon_{i\pm 1/2}^0)^2 \quad (\text{A5})$$

Mais l'anti-diffusion ne doit pas créer de nouveaux extremums ni même accentuer ceux déjà existants, c'est pourquoi Boris et al. [Bor] propose d'appliquer le flux d'anti-diffusion corrigé :

$$F_{i\pm 1/2}^c = S \max \{0, \min [S(\rho_{i+2}^{TD} - \rho_{i+1}^{TD}), |F_{i\pm 1/2}|, S(\rho_i^{TD} - \rho_{i-1}^{TD})]\} \quad (\text{A6})$$

avec

$$S = \text{signe de } (\rho_{i+1}^{TD} - \rho_i^{TD}) \quad (\text{A7})$$

On a donc au point i à l'instant $t+\delta t$ une valeur de ρ donnée par:

$$\rho_i^1 = \rho_i^{TD} - F_{i+1/2}^c + F_{i-1/2}^c \quad (A8)$$

à condition d'avoir en tout point et à chaque instant $v\delta t < \delta x$ ce qui signifie que la cellule i n'a d'échange qu'avec les cellules contiguës $i-1$ et $i+1$.

La méthode exposée calcule l'évolution de l'instant t à l'instant $t+\delta t$ à partir des valeurs à l'instant t de la vitesse v^0 et du second membre, c'est-à-dire du terme source S^0 , ces valeurs étant considérées constantes durant δt .

Nous avons utilisé une amélioration qui consiste à calculer l'évolution durant δt avec les valeurs à l'instant $t+\delta t/2$ de la vitesse $v^{1/2}$ et du second membre $S^{1/2}$.

La démarche est la suivante:

Au départ, on connaît les valeurs des grandeurs à l'instant t :

$$\rho^0, \dots$$

Elles permettent de calculer à l'instant t les termes :

$$\varepsilon^0, v^0, \mu^0 \text{ et } S^0$$

A partir de là, on transporte les grandeurs pendant $\delta t/2$ et on obtient donc leurs valeurs à l'instant $t+\delta t/2$:

$$\varepsilon^{1/2}, v^{1/2}, \mu^{1/2} \text{ et } S^{1/2}$$

On reprend alors toute la procédure à partir des grandeurs à l'instant t , c'est-à-dire:

$$\rho^0, \dots$$

Et on effectue le calcul durant δt avec les coefficients et le terme source précédemment calculés à l'instant $t+\delta t/2$:

$$\varepsilon^{1/2}, v^{1/2}, \mu^{1/2} \text{ et } S^{1/2}$$

On obtient finalement les résultats à l'instant $t+\delta t$:

$$\rho^1, \dots$$

L'intégration de l'équation de Poisson est résolue par la méthode de Simpson généralisée, c'est-à-dire :

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{\Delta x}{3} \left[f(a) + f(b) + 4 \sum_{k \text{ impair}}^{n-1} f(a+kx) + 2 \sum_{k \text{ pair}}^{n-1} f(a+kx) \right] + \mathcal{O}(\Delta x^4) \quad (A9)$$

B. Méthodes d'exploitation des caractéristiques de sonde [Hen01].

La méthode des sondes électrostatiques développée par Langmuir en 1924 [Lan24] consiste à introduire un conducteur de faible dimension à l'intérieur de la décharge. Ce conducteur est polarisé par rapport à une électrode de référence et collecte un courant dont la valeur est fonction de la polarisation appliquée. Cette mesure locale va entraîner une perturbation locale du plasma difficile à quantifier. Le moyen de connaître l'effet de la sonde sur le plasma consiste à mesurer la dépendance du courant collecté en fonction du potentiel appliqué à la sonde. On peut, grâce au montage électrique représenté sur la figure A1, accéder à la caractéristique courant-tension (figure A2), dont l'analyse permet de déterminer certains paramètres du plasma comme la densité et la température électronique, le potentiel flottant, le potentiel plasma...

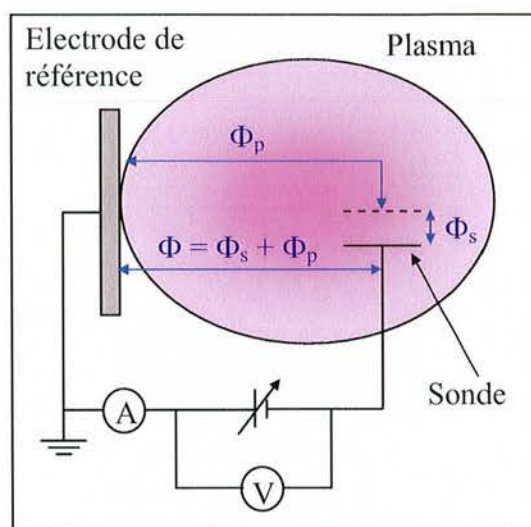


Figure A1 : Montage type pour mesurer une caractéristique de sonde [Hen01]

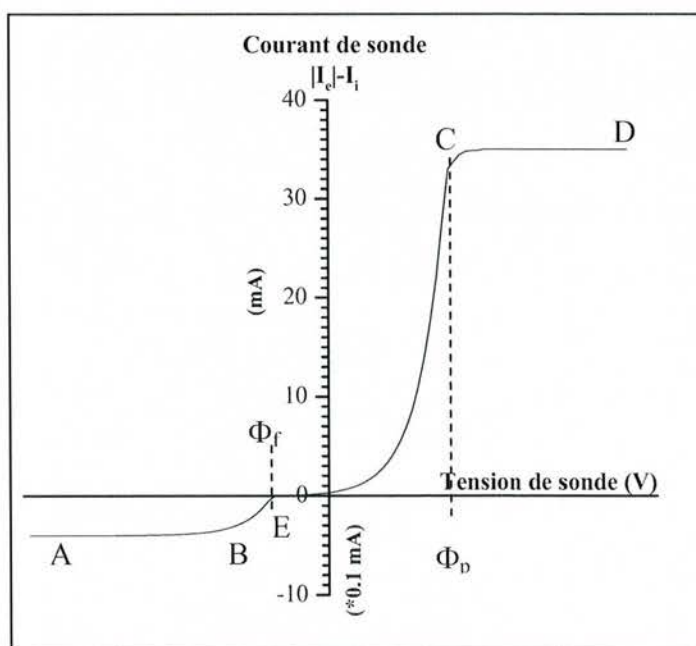


Figure A2 : Caractéristique typique d'une sonde plane. Noter le changement d'échelle entre les courants électronique et ionique [Hen01]

Pour décrire le comportement des particules chargées sous l'influence de la sonde polarisée, la théorie élémentaire des sondes simples est basée sur les hypothèses suivantes :

- Le plasma en l'absence de sonde est supposé homogène et quasi-neutre tel que $n_e = n_i = n$ (n_e est la densité des électrons et n_i celle des ions).
- La sonde ne perturbe pas le plasma au-delà de la gaine qui l'entoure. L'épaisseur de la gaine est petite devant le rayon de la sonde : $\lambda_D \ll r_s$.
- Le plasma est non magnétisé.
- Le matériau de la sonde est parfaitement absorbant, il n'y a pas de ré-émission.
- La gaine est fine et non collisionnelle ; les libres parcours moyens des particules chargées sont grands par rapport à la longueur de Debye : $\lambda_e, \lambda_i \gg \lambda_D$.
- On considère qu'il n'y a pas d'ions négatifs.

Sur la caractéristique de sonde (figure A2), on distingue trois zones différentes:

- la région de saturation ionique (AB) où la polarisation de la sonde est fortement négative ; le courant collecté est donc uniquement dû aux ions positifs.
- la région de sélection (BC), dans laquelle la tension de la sonde augmente; le courant collecté dans cette zone est constitué d'un courant d'ions positifs et d'un courant d'électrons.
- la région de saturation électronique (CD) où le potentiel appliqué à la sonde est fortement positif de telle sorte que la sonde repousse les ions; le courant collecté est uniquement un courant électronique.

Deux points particuliers sont à noter :

- Le point C pour lequel la sonde se trouve au même potentiel que le plasma environnant Φ_p . A ce point le champ électrique créé par la sonde est nul et le mouvement des particules vers la sonde est uniquement dû à leur vitesse thermique.
- Le point E pour lequel le courant collecté par la sonde est nul. Le potentiel correspondant, appelé potentiel flottant Φ_f , est le potentiel auquel se fixerait la sonde si elle était isolée électriquement du circuit extérieur. En raison de la plus grande mobilité des électrons par rapport à celle des ions, le potentiel flottant est toujours inférieur au potentiel plasma.

L'étude du mouvement des particules chargées autour de la sonde permet d'exprimer la variation du courant collecté en fonction de la polarisation de la sonde [Swi70]. En particulier, l'expression du courant dans chacune des trois régions citées précédemment permet de déterminer les grandeurs plasma recherchées.

Dans la région de saturation ionique (région AB), la théorie des sondes simples, en tenant compte du critère de Bohm, prévoit que le courant de saturation ionique s'exprime selon :

$$|I_{+s}| = e n_i A \left(\frac{k_B T_e}{m_i} \right)^{1/2} \exp(-1/2) \approx 0,61 e n_i A \left(\frac{k_B T_e}{m_i} \right)^{1/2} \quad (B1)$$

où A est la surface de collection, le plus souvent la surface de la sonde, Φ_s le potentiel de la sonde par rapport au potentiel plasma, k_B la constante de Boltzmann et T_e la température électronique.

De même, le courant de saturation électronique (région CD) s'exprime, dans le cas d'une sonde cylindrique par :

$$|I_s| = \frac{|e|n_e A}{4} \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{|e|(\Phi - \Phi_p)}{k_B T_e} \right)^{1/2} \quad (B2)$$

Les deux expressions précédentes permettent ainsi de déterminer les densités électronique et ionique, à condition de connaître la température électronique. Celle-ci peut être connue à partir de la valeur du courant électronique dans la région de sélection (région BC) :

$$|I_e| = |I_e(\Phi_p)| \exp\left(+ \frac{|e|(\Phi_p - \Phi)}{k_B T_e} \right) \quad \text{avec } \Phi_p - \Phi > 0 \quad (B3)$$

On peut également utiliser la fonction de distribution énergétique des électrons qui s'exprime, moyennant l'hypothèse d'un plasma isotrope, en fonction de la dérivée seconde du courant de sonde par rapport à la tension de polarisation :

$$f(v) = \frac{m_e^2}{2\pi|e|^3 A} \frac{d^2 I}{dV^2} \quad (B4)$$

ou encore

$$f(E) = \frac{2\sqrt{2m_e E}}{|e|A} \frac{d^2 I}{dE^2} \quad (B5)$$

où v est la vitesse des électrons et E leur énergie ($E = |e|(\Phi_p - \Phi) > 0$)

L'utilisation de ces relations nous ont permis de déterminer les grandeurs du plasma pour différentes conditions expérimentales.

Méthodologie d'exploitation des caractéristiques de sonde :

Afin de déterminer les paramètres du plasma, à partir de l'enregistrement de la caractéristique courant-tension, nous procédons en plusieurs étapes. Tout d'abord, un lissage numérique est appliqué aux données mesurées afin de limiter au maximum l'amplification du bruit lors des opérations de dérivation du courant. Pour cela, nous utilisons une méthode de Savitsky et Golay [Sav64] qui a déjà montré son efficacité pour l'exploitation des caractéristiques de sonde [Fuj90, Hug96, Hug93]. Cette méthode consiste à approximer chaque portion de la courbe I-V, centrée autour d'un point donné, par un polynôme d'ordre deux. L'approximation est réalisée par une méthode des moindres carrés. Les trois coefficients du polynôme obtenu permettent alors d'obtenir directement, pour le point central de la portion de courbe approximée, les valeurs du courant "lissé", ainsi que celles de ses deux premières dérivées.

Le maximum de la dérivée première permet alors de déterminer avec plus de précision la valeur du potentiel plasma.

A partir de la dérivée seconde il est possible de déterminer la température électronique. Pour cela, seule la partie de la courbe correspondant à $\Phi_p - \Phi > 0$ est utilisée. En faisant l'hypothèse d'une distribution maxwellienne, la relation (B4) devient :

$$\frac{d^2I}{dV^2} = n_e \frac{2\pi |e|^3 A}{m_e^2} \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e}\right) = n_e \frac{|e|^3 A}{\sqrt{2\pi m_e}} \left(\frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e}\right) \quad (B6)$$

L'approximation de la dérivée seconde du courant de sonde par une fonction exponentielle décroissante conduit alors à la détermination de la température électronique.

Enfin, la dernière étape consiste à déterminer la densité électronique à partir du courant de saturation ionique ainsi que l'ont proposé récemment Jauberteau et al. [Jau04]. En supposant le plasma quasi-neutre en l'absence de sonde, alors $n_e = n_i$, et la densité électronique peut être connue par la mesure du courant de saturation ionique en utilisant la relation (B1). Le choix de cette méthode pour déterminer n_e se justifie par le fait que la mesure du courant de saturation ionique est directe et obtenue en polarisant la sonde suffisamment négativement (typiquement dans notre cas, -10V à -20V). L'utilisation de la valeur du courant au potentiel plasma et de la relation (B2) en imposant $\Phi = \Phi_p$ nécessite quant à elle de soustraire au courant mesuré la valeur du courant ionique au potentiel plasma, afin de ne conserver, pour l'application de (B2), que le courant électronique. Cependant, la valeur de $I_i(\Phi_p)$ n'est pas connue et ne peut être approchée qu'en faisant une extrapolation du courant de saturation ionique au potentiel plasma. De même, le fort bruit présent sur la dérivée seconde du courant de sonde ne nous a pas permis d'intégrer de manière satisfaisante la dérivée seconde pour obtenir la densité électronique.

Références bibliographiques

- [Agr96] L. Agres, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse (1996)
- [Ale97] M. R. Alexander, F. R. Jones, R. D. Short, *Plasmas Polym.* **2** (1997) 277-299
- [Alm90] R.M. Almeida, C.G. Pantano, *Journal of Appl.Phys.*, **68** (1990) 4225
- [Aum00a] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, *Thin Solid Films* **359** (2000) 188-196
- [Aum00b] K. Aumaille, A. Granier, M. Schmidt, B. Grolleau, C. Vallée, G. Turban, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** (2000) 331-339
- [Aum00c] K. Aumaille, Thèse de doctorat, Université de Nantes (2000)
- [Atk89] R. Atkinson, D. L. Bauch, R. A. Cox, R. F. Jr. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18** (1989) 881-1065
- [Atk91] R. Atkinson, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 863-866
- [Atk97] R. Atkinson, D. L. Bauch, R. A. Cox, R. F. Jr. Hampson, J.A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26** (1997) 521-1011
- [Bab98] S.E. Babayan, J.Y. Jeong, V.J. Tu, J. Park, G.S. Selwyn, R.F. Hicks, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** (1998) 286-288
- [Ban03] S. B. Bang, T. H. Chung, Y. Kim, *Thin Solid Films* **444** (2003) 125-131
- [Bap01] E. Bapin, Ph. R. von Rohr, *Surf. Coat. Technol.* **142-144** (2001) 649-654
- [Bas98] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **176** (1998) 245-252
- [Bau92] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W.Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992) 411-429
- [Bau94] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrels, M.J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23** (1994) 847- 1033
- [Bay86a] P. Bayle, J. Vacquie , M. Bayle, *Phys.Rev A*,**34** (1986) 360-371
- [Bay86b] P. Bayle, J. Vacquie , M. Bayle, *Phys.Rev A*,**34** (1986) 372-380
- [Beg89] M. H. Begemann, R. W. Dreyfus, J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **155** (1989) 351-355
- [Bel75] L. J. Bellamy, *"The IR spectra of complex molecules"*, Chapman et Hall, London (1975)
- [Bel90a] Ph. Belenguer, J. P. Boeuf, *Phys. Rev. A* **41** (1990) 4447-4459
- [Bel90b] Ph. Belenguer, Thèse de doctorat de l'Université de Nancy I (1990)
- [Ben99] N. Benissad, C. Boisse-Laporte, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, *Surf. Coat. Technol.* **116-119** (1999) 868-873
- [Ben00] F. Benitez, E. Martinez, J. Esteve, *Thin Solid Films*, **377-378** (2000) 109-114
- [Ble03] K. De Bleecker, D. Herrebout, A. Bogaerts, R. Gijbels, P. Descamps, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** (2003) 1826-1833
- [Boe91] J.P. Bœuf, Ph. Belenguer, L.C. Pitchford, I. Pérès, Journées de Formation "CIP91", Antibes (France), 9-14 juin 1991

- [Boe96] J. P. Boeuf, A. Merad, Int. Conf. Plasma Processing of Semiconductors, Chateau de Bonas (France) 17-28 juin 1996, proc. p. 291-319
- [Boo75] D. L. Book, J. P. Boris, K. Hain, J. Comp. Phys. **18** (1975) 248-283
- [Bor02] G. Borvon, A. Gouillet, A. Granier, G. Turban, Plasmas and Polym. **7** (2002) 341-352
- [Bor73] J. P. Boris, D. L. Book, J. Comp. Phys. **11** (1973) 38-69
- [Bor76] J. P. Borris, D. L. Book, "*Methods in computational Physics. volume 16 : Controlled Fusion*", Academic Press, New-York (1976).
- [Bou90] C. Bourreau, Y. Catherine, P. Gracia, Plasma Chem. Plasma Process. **10** (1990) 247-260
- [Bra70] W. Braun, A. M. Bass, M. Pilling, J. Chem. Phys. **52** (1970) 5131, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Bor97] K.B. Borisenko, B. Rozsondai, I. Hargittai, J. Mol. Struct. **406** (1997) 137-144
- [Cha02] C. Charles, J. Vac. Sci. Technol. **A20** (2002) 1275-1283
- [Che04] J. Chen, J. H. Davidson, Plasma Chem. Plasma Process. **24** (2004) 169-187
- [Col75] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, "*Introduction to infrared and Raman spectroscopy*", Academic Press, New York (1975)
- [Cou28] R. Courant, K. O. Friedrichs, H. Lewy, Math. Ann., **100** (1928) 32-74
- [Cou96] C. Courteille, Ch. Hollenstein, J.L Dorier, P. Gray, W. Schwarzenbach, A.A. Howling, J. Appl. Phys. **80** (1996) 2069-2078
- [Cre01] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Fayet, Surf. Coat. Technol. **142-144** (2001) 163-168
- [Cre02] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, Plasmas and Polym. **7** (2002) 291-310
- [Cve87] R. J. Cvetanovic, J. Phys. Chem Ref. Data, **16** (1987) 261-326 <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Dav87] I.M.T. Davidson, K.J. Hughes, S. Ijadi-Maghsoodi, Organometallics **6** (1987) 639-643
- [Dea87] A. M. Dean, P. R. Westmoreland, Int. J. Chem. Kinet. **19** (1987) 207-228, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [DeP00] L. de Poucques, Thèse de doctorat, Université Henri-Poincaré, Nancy I (2000)
- [DeP01] L. Depoucques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion, P. Alnot, J. Phys. D : Appl. Phys. **34** (2001) 896-904
- [Des02] J. Desmaison, C. Tixier, P. Tristant, dans "*Traitements de surfaces en phase vapeur*" (ed. A. Galerie), Lavoisier, Paris (2002)
- [Dev97] K. Devriendt, J. Peeters, J. Phys. Chem. A. **101** (1997) 2546-2551
- [Dom92] Ch. Dombrowsky, H. G. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 1048-1055
- [Don01] Dong-Cheol Seol, Tae-Hun Chung, J. Phys. D ; Appl. Phys. **34** (2001) 2854-2861
- [Dor91] G. Dorthe, Ph. Caubert, Th. Vias, B. Barrere, J. Marchais, J. Phys. Chem. **95** (1991) 5109-5116

- [Ebi93] K. Ebihara, T. Fujishima, D. Kojyo, M. Murata, Plasma Sources Sci. Technol. **2** (1993) 14-17
- [Fal91] C. Falcony, A. Ortiz, S. Lopez, J.C. Alonso, S. Muhl, Thin Solid Films **199** (1991) 269-278
- [Foe03] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, M. Schmidt, Surf. Coat. Technol. **163-164** (2003) 323-330
- [Fou84] G. Fournier, *"Réactivité dans les plasmas"*, Les Editions de Physique, Paris (1984) 297
- [Fra03] F. Fracassi, R. d'Agostino, F. Fanelli, A. Fornelli, F. Palumbo, Plasmas and Polym. **8** (2003) 259-269
- [Fuj90] F. Fujita, H. Yamazaki, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2139-2144
- [Gan97] A. Granier, F. Nicolazo, C. Vallée, A. Goullet, G. Turban, B. Grolleau, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 147-156
- [Gau89a] M. J. Mc Caughey, M. J. Kushner, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 1642-1644
- [Gau89b] M. J. Mc Caughey, M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **65** (1989) 186-195
- [Gir94] G. Giroult-Matlakowski, C. Charles, A. Durandet, R.W. Boswell, S. Armand, H.M. Persing, A.J. Perry, P.D. Lloyd, S.R. Hyde, J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 2754-2761
- [God86] V.A. Godyak, A.S. Khanneh, IEEE Trans. Plasma Sci. **14** (1986) 112-123
- [God99] V. A. Godyak, R. B. Piejak, B. M. Alexandrovich, Journal of Appl. Phys. **85** (1999) 3081-3083
- [Goz01a] G. Gozadinos, D. Vender, M .M. Turner, M. A. Lieberman, Plasma Sources Sci. Technol. **10** (2001) 117-124
- [Goz01b] G. Gozadinos, M .M. Turner, D. Vender, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 135004-1/135004-4
- [Gra03] A. Granier, M. Vervloet, K. Aumaille, C. Vallée, Plasma Sources Sci. Technol. **12** (2003) 89-96
- [Gud00] J. T. Gudmundson, A. M. Marakhtanov, K. K. Patel, V. P. Gopinath, M.A. Lieberman, J. Phys. D : Appl. Phys. **33** (2000) 1323-1331
- [Gue97a] V. Guerra, J. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 361-372
- [Gue97b] V. Guerra, J. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 373-385
- [Gui97] E. Guiberteau, G. Bonhomme, R. Hugon, G. Henrion, Surf. Coat. Technol. **97**, (1997) 552-556
- [Gui98] E. Guiberteau, Thèse de doctorat Université Henri Poincaré Nancy I (1998)
- [Gup03] S. Gupta, B. Murphy, Solid State Technol. **46** (2003) 109-110
- [Han96] S.M. Han, E.S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 1795-1805
- [Har93] L. B. Harding, R. Guadagnini, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. **97** (1993) 5472-5481
- [He93] L. He, Y. Kurata, T. Inokuma, S. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 162-164
- [Hen01] G. Henrion, M. Remy, M. Fabry, Le Vide: Sciences, Techniques et Applications **301** (2001) 626
- [Hes65] G. G. Hess, F. W. Lampe, L. H. Sommer, J. Chem. Soc. **57** (1965) 5331

- [Hol96] Ch. Hollenstein, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1996) 535-539
- [Hol98a] Ch. Hollenstein, A.A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S.M. Schalz, G.M.W Krosen, W de Zeeuw, W. Schwarzenbach, J. Phys. D : Appl. Phys **31** (1998) 74-84
- [Hol98b] Ch. Hollenstein, Plasmas and Polym. **3** (1998) 249-256
- [Hol98c] J.M Hollas, "*Spectroscopie, cours et exercices*", Dunod, Paris (1998)
- [How97] R. P. Howson, N. Danson, G. W. Hall, Nucl. instrum. methods phys. res., Sect. B Beam interact. mater. atoms **121** (1997) 90-95
- [Hug93] R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry, Surf. Coat. Technol. **59** (1993) 82-85
- [Hug96] R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry, Plasma Sources Sci. Technol. **5** (1996) 553-559
- [Hus75] D. Husain, A. N. Young, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II **71** (1975) 525-531, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Hus78] D. Husain, P. E. Norris, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II **74** (1978) 106, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Hyo00] Hyo-UK. Kim, Shi-Woo. Rhee, J. Mat. Sci. : Mat. Elect. **11** (2000) 579-586
- [Hwa96] W. Hwang, Y. K. Kim, M. E. Rudd, J. Chem. Phys, **104** (1996) 2956-2966
- [Isa97] A. D. Isaacson, J. Chem. Phys. **107** (1997) 3822-3839
- [Ito03] M. Ito, K. Ro, S. Yneyame, Y. Ito, H Uyama, T. Mates, M. Ledinsky, K. Luterova, P. Fujtik, H. Stuchlikova, A. Fejfar, J. Kocka, Thin Solid Films **442** (2003) 163-166
- [Ing78] J. H Ingold, dans "*Gaseous electronics*", M.N Hirsh and H.J Orskam (Ed), Academic Press, New York (1978)
- [Jau04] J. L. Jauberteau, I. Jauberteau, J Aubreton, J. Phys. D : Appl. Phys. **37** (2004) 1241-1247
- [Kim97] M. T. Kim, Thin Solid Films **311** (1997) 157-163
- [Kim00a] H. U. Kim, S. W. Rhee, J. Mat. Sci.: Mat. Elect. **11** (2000) 579-586
- [Kim00b] M. T. Kim, Thins Solid Films **360** (2000) 60-68
- [Kis95] K. Kis-Sion, J. Pinel, V. Dolle, L. Pichon, O. Bonnaud, Microelectron. Eng. **28** (1995) 459-462
- [Kos92] J. A. Kosyiy, A. Y. Kostynsky, A. A. Matveyev, P. P. Silakov, Plasma Source Sci. Technol. **1** (1992) 207-220
- [Kud03] V. Kudrle, V. Dolezal, A. Talsky, J. Janca, XVI Intern. Symp. Plasma Chem., Taormina (Italie), 22-27 Juin 2003
- [Kus87] M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **62** (1987) 2803-2811
- [Kus88] M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **63** (1988) 2532-2551
- [Kus92] M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **71** (1992) 4173-4189
- [Kus93] M. J. Kushner, J. Appl. Phys. **74** (1993) 6538-6553
- [Kru97] T. Kruse, P. Roth, J. Phys. Chem. A. **101** (1997) 2138-2146
- [Lam97] R. Lamendola, R. d'Agostino, F. Fracassi, Plasmas and Polym. **2** (1997) 147-164

- [Lam03] T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. Henrion, M. Remy, Surf. Coat. Technol. **174-175** (2003) 784-789
- [Lan24] I. Langmuir, H. Mott-Smith, Gen. Electric. Rev. **25** (1924) 449
- [Lee98] S. H. Lee, D. C. Lee, Thin Solid Films, **325** (1998) 83-86
- [Ler98] O. Leroy, G. Gousset, L. L. Alves, J. Perrin, J. Jolly, Plasma Source Sci. Technol. **7** (1998) 348-358
- [Li99] K. Li, J. Meishner, Surf. Coat. Technol. **116-119** (1999) 841-847
- [Lie94] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, "*Principles of plasma discharges and materials processing*", John Wiley and Son, New York (1994)
- [Lie02] M. A. Lieberman, J. P. Booth, P. Chabert, J. M. Rax, M. M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) 283-293
- [Lis95] V. Lissianski, H. Yang, Z. Qin, M. R. Mueller, K. S. Skin, W. C. Jr. Gardiner, Chem. Phys. Lett. **240** (1995) 57-62
- [Lon00] S. Longo, Plasma Sources Sci. Technol. **9** (2000) 468-476
- [Low00] W. L. Morgan, C. Winstead, V. McKoy, J. Appl. Phys. **92** (2002) 1663-1667
- [Mag01] D Magni, Ch. Deschenaux, Ch. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, J. Phys. D : Appl. Phys **34** (2001) 87-94
- [Maj97] T. Majeed, D. J. Strickland, J. Phys. Chem. Ref. Data, **26** (1997) 335-349
- [Mar68] F. F. Martinotti, M. J. Welch, A. P. Wolf, Chem. Commun. (1968) 115-116, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Mar04] S. Martin, F. Massines, N. Gherardi, C. Jimenez, Surf. Coat. Technol. **177-178** (2004) 693-698
- [Mar97] S.J. Markgraf, J.R. Wells, Int. J. Chem. Kinet. **29** (1997) 445 – 451
- [Mat87] Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita, K. Tachibana, Jpn. J. Appl. Phys. Part I. **26** (1987) 1575-1580, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [May67] S. W. Mayer, L. Schieler, H. S. Johnston, Sympt. Int. Combust. Proc. **11** (1967) 837-844
- [Mee98] E. Meeks, R. S. Larson, C. Apblett, S. M. Hans, E. Edelberg, E. S. Aydil, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 544-563
- [Mic94a] H. J. Mick, P. Roth, J. Phys. Chem. **98** (1994) 5310-5313
- [Mic94b] H. J. Mick, P. Roth, J. Phys. Chem. **98** (1994) 7844-7847
- [Muk72] S. P. Mukherjee, P.E. Evans, Thin Solid Films **14** (1972) 105-118
- [Nic98] F. Nicolazo, A Goulet, A. Granier, C. Vallée, G. Turban, B. Grolleau, Surf. Coat. Technol. **98** (1998) 1578-1583
- [Orc86] G. Orcel, J. Phalippou, L.L. Hech, Journal of Non-Crystalline Solids, **88** (1986) 114
- [Pfu04] A. Pfuch, R. Cihar, Surf. Coat. Technol. **183** (2004) 134-140
- [Phe87] A.V Phelps, B.M Jelenkovic, L.C Pitchford, Phys. Rev A, **36**, 5327 (1987)
- [Pin03] D. Pintassilgo, T. Belmonte, J Loureiro, V. Guerra, XVI Intern. Symp. Plasma Chem., Taormina (Italie), 22-27 Juin 2003

- [Pin95] R. Pinto Mota, D. Galvao, S. F. Durrant, M. A. Bica de Moreas, S. de Oliveira Dantas, M. Cantao, *Thin Solid Films* **270** (1995) 109-113
- [Rad95] V. A. Radtsig, E. G. Baskir, V. A. Korolev, *Kinet. and Catal.* **36** (1995) 142-146
- [Rai91] Y. P. Raiser, "*Gas discharge physics*", Springer Verlag, Berlin (1991)
- [Ran79] M. J. Rand, *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 420-427
- [Rau93] G. B. Raupp, T. S. Cale, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10** (1992) 37-45
- [Ray90] S. K. Ray, C. K. Maiti, S. K. Lahlri, N. B. Chakraborti, *Semcond. Sci. Technol.* **5** (1990) 361-363
- [Ray97a] P. Raynaud, C. Marlière, D. Bethomieu, Y. Ségui, J. Durand, XXIII Int. Conf. Phenomena Ionized Gases, 17-22 July 1997, Toulouse (France)
- [Ray97b] P. Raynaud, Y. Ségui, G. Balmer, A. Boulanger, R. R. Burke, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **30** (1997) L23-L27
- [Ray99] P. Raynaud, T. Amilis, Y. Segui, *Appl. Surf. Sci.* **138-139** (1999) 285-291
- [Reg96] C. Regnier, P. Tristant, J. Desmaison, *Surf. Coat. Technol.* **80** (1996) 18-22
- [Rev00] I. Revel, L. C Pitchford, J. P. Boeuf, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2234-2239
- [Ric95] A. Ricard, "*Plasmas réactifs*", SFV, Paris (1995)
- [Rha01] A. Rhallabi, G. Turban, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 743-749
- [Röp02] J. Röpcke, G. Revalde, M. Osiac, K. Li, J. Meichsner, *Plasma Chem. Plasma Process.* **22** (2002) 137-157
- [Ros93] J.C. Rostaing, F. Coeuret, *Thin Solid Films* **236** (1993) 58-63
- [Rot01a] J. R. Roth, "*Industrial Plasma Engineering. Vol 1*", IOP Publishing, Bristol and Philadelphia (2001)
- [Rot01b] J. R. Roth, "*Industrial Plasma Engineering. Vol 2*", IOP, Publishing Bristol and Philadelphia (2001)
- [Rou02] V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, *CVD* **8** (2002) 155-161
- [Sah93] S. Sahli, M. A. Djouadi, S. Hadj-Moussa, F. Mansour, M. S. Aida, Y. Ségui, *Mat. Chem. Phys.* **33** (1993) 106-109
- [Sal02] A. Salabas, G. Gousset, L. L. Alves, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** (2002) 448-465
- [Sav64] A. Savitzki, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **36** (1964) 1627
- [Saw95] Y. Sawada, S. Ogawa, M. Kogoma, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **28** (1995) 1661-1669
- [Sch89] M. Schmidt, M. Maass, *Contrib. Plasma. Phys.* **29** (1989) 197-209
- [Sch98] J. Schwartz, A. Schmidt, *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 859-864
- [Sch99] V. A. Schweigert, A. L. Alexandrov, S. F. Gimelshtein, M. S. Ivanov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** (1999) B1-B3
- [Sco61] D. W. Scott, J.F. Messerly, S.S. Todd, G.B. Gothrie, I.A. Hossenlopp, R.T. Moore, A.G. Osborn, W.T. Berg, J.P. McCullough, *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 1320-1326
- [Sel89] N. Selamoglu, J.A. Mucha, D.E. Ibbotson, D.L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **7** (1989) 1345-1351

- [Ser69] D. J. Serry, Symp. Int. Combust. Proc. **12** (1969) 588, <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Sho98] V. Shogun, A. Tyablikov, St. Schreiter, W. Scharff, T. Wallendorf, S. Marke, Surf. Coat. Technol. **98** (1998) 1382-1386
- [Siglo] The Siglo Data Base', CPAT and Kinema Software (1995), <http://www.siglo-kinema.com/database/>
- [Snu71] R. M. Snuggs, D. J. Volz, I. R. Gatland, J. H. Schummers, D. W. Martin, E. W. McDaniel, Phys. Rev. A **3** (1971) 487-493
- [Ste86] Ch. Steinbrüchel, B. J. Curtis, H. W. Lehmann, R. Widmer, IEEE Tans. Plasma Sci. **14** (1986) 137-144
- [Sto93] P. J. Stout, M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A **11** (1993) 2562-2571
- [Swi70] J.D. Swift, M.J.R. Schwar, "*Electrical probes for plasma diagnostics*" Iliffe Books Ltd, Londres (1970)
- [Tak98] A. Takahashi, K. Nishijima, Jpn. J. Appl. Phys. A. **37** (1998) 313-319
- [Tem94] F. Templier, L. Vallier, R. Madar, J-C. Oberlin, R.A.B. Devine, Thin Solid Films **24** (1994) 251-254
- [Tes02] K. Teshima, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, Thin Solid Films **420-421** (2002) 324-329
- [The03] D. Theirich, Ch. Sll, F. Leu, J. Engemann, Vacuum **71** (2003) 349-359
- [Tsa86] W. Tsang, R. F. Hampson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **15** (1986) 1087-1125
- [Tsu89] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson, Phys. Rev. B : Cond. Matt. **40** (1989) 1795-1805
- [Tur95] M. M. Turner, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 1312-1315
- [Tur96] M. M. Turner, D. A. W. Hutchinson, R. A. Doyle, M. B. Hopkins, Phys. Rev. Lett **76** (1996) 2069-2072
- [Val99a] C. Vallée, A. Granier, K. Aumaille, C Cardinaud A. Goulet, N. Coulon, G. Turban, Appl. Surf. Sci. **138-139** (1999) 57-61
- [Val99b] C. Vallée, Thèse de doctorat, Université de Nantes (1999)
- [Vau00] C. Vautrin, C. Boisse-Laporte, N. Benissad, A. Chausse, P. Leprince, R. Messina, Prog. Org. Coat. **38** (2000) 9-15
- [Via97] N. Viart, D. Niznansky, J.L. Rehspringer, Journal of Sol-Gel Science and Technol., **8** (1997) 183
- [Wal00] M. Walker, K. M. Baumgätner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, E. Raüchle, Vacuum **57** (2000) 387-397
- [Wan99] L. A. Wang, H. L. Chen, J. Vac. Sci. Technol. B **17**(1999) 2772-2775
- [Wan00] L. A. Wang, H. L. Chen, Microelectron. Eng. **53** (2000) 141-144
- [War84] J. Warnatz, dans "*Combustion Chemistry*", (ed. W.C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, New-York (1984), <http://kinetics.nist.gov/index.php>
- [Yan00] M. Yan, A. Bogaerts, W. J. Goedheer, R. Gijbels, Plasma Sources Sci. Technol. **9** (2000) 583-591

- [You03] G. Younis, M. Yousfi, B. Despax, H. Caquineau, K. Radouane, XVI Intern. Symp. Plasma Chem., Taormina (Italie), 22-27 Juin 2003
- [Yu00] X. Yu, S. M. Li, C. C. Sun, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 9207-9212
- [Zac95] M. R. Zachariah, W. Tsang, J. Phys. Chem. **99** (1995) 5308-5318
- [Zaj01] L. Zajickova, V. Bursikova, V. Perina, A. Mackova, D. Subedi, J. Janca, S. Smirnov, Surf. Coat. Technol. **142-144** (2001) 449-454
- [Zaj03] L. Zajckova, V. Bursikova, A. Gouillet, A. Granier, V. Perina, A. Mackova, XVI Intern. Symp. Plasma Chem., Taormina (Italie), 22-27 Juin 2003

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Agnès GRANIER, Directeur de Recherche, LPCM, Polytech'Nantes, Nantes

Monsieur Gérard GOUSSET, Directeur de Recherche, LPGP, Université Paris-Sud, Orsay

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GOUJON Marjorie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches
minces d'oxyde de silicium en plasma radio-fréquence O₂/HMDSO à basse pression"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Science et ingénierie des matériaux »

Fait à Vandoeuvre, le 24 août 2004

Le Président de l'IN.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANOEUVRE CEDEX

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude d'un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma froid radiofréquence (RF) dans un mélange oxygène-hexaméthylsiloxane (HMDSO) à basse pression, destiné à l'élaboration de couches minces d'oxyde de silicium sur des substrats métalliques. Un modèle fluide est tout d'abord développé pour décrire le comportement de la décharge au cours d'une période RF, et en particulier l'évolution du champ électrique et des densités des espèces chargées. Grâce à ce modèle, l'importance relative du bombardement ionique des électrodes et du phénomène de "wave-riding" pour la production d'électrons est mise en évidence et permet de définir des conditions de fonctionnement qui tendent à minimiser le bombardement des électrodes. Dans une seconde partie, la mise en œuvre de moyens de caractérisation tels que la spectroscopie d'émission optique et la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'estimer le taux de dissociation du monomère organosilicié et d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de dissociation du précurseur organique. Des analyses FTIR des films déposés sont couplées aux analyses de la phase gazeuse et permettent d'établir des corrélations entre la nature des films déposés et la composition chimique du plasma. Ces résultats sont complétés par l'établissement d'un modèle décrivant la cinétique chimique des neutres du plasma $O_2/HMDSO$, à partir duquel l'évolution, dans l'espace interélectrodes, de la concentration de différentes espèces moléculaires est calculée, afin de prédire l'enrichissement en carbone des films déposés.

Mot-clés : PACVD ; SiO_x ; couches minces ; oxygène ; HMDSO ; spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) ; spectroscopie d'émission ; modélisation ; décharge RF capacitive

Modelling and experimental investigation of a low pressure $O_2/HMDSO$ radio-frequency plasma process for silicon oxide thin film deposition.

Abstract

The presented works deal with the investigation of a low pressure oxygen-hexamethylsiloxane radio-frequency plasma assisting a chemical vapour deposition process used to deposit silicon oxide thin films onto metallic substrates. The first step consists in developing a fluid model to describe the plasma behaviour over a RF period. A particular attention is paid to the time variation of the electric field and the charged particle densities. Moreover, the relative influence of the electrode ion bombardment and the wave-riding process on the secondary electron creation is pointed out and helps determine working conditions where ion impingement on the electrodes is reduced. In a second step, the plasma is studied by means of optical emission spectroscopy and Fourier transform infra-red absorption spectroscopy (FTIR). From the experimental results, the dissociation rate of the organo-silicon monomer is estimated and valuable insights into the dissociation mechanisms of the organic precursor are obtained. FTIR analyses of the deposited films are carried out and coupled with the gas phase characterization, providing correlations between the film and the plasma compositions. These results are completed by a kinetic modelling of the neutral species in the $O_2/HMDSO$ plasma. This numerical simulation computes the variation of the main species density over the inter-electrode space and especially in the close vicinity of the substrate, allowing prediction of the carbon incorporation in the films.

Keywords : PACVD ; SiO_x ; thin films ; oxygen ; HMDSO ; infra-red absorption spectroscopy (FTIR) ; optical emission spectroscopy ; modelling ; capacitive RF discharge