

CARACTÉRISATION DE DÉCHARGES À BARRIÈRES DIÉLECTRIQUES ATMOSPHÉRIQUES ET SUB-ATMOSPHÉRIQUES ET APPLICATION À LA DÉPOSITION DE COUCHES D'OXYDE DE SILICIUM

THÈSE N° 3801 (2007)

PRÉSENTÉE LE 22 JUIN 2007

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BASE
CRPP ASSOCIATION EURATOM
SECTION DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Alban SUBLET

ingénieur en physique appliquée et instrumentation, Université de Savoie, Annecy, France
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. R. Schaller, président du jury
Dr C. Hollenstein, directeur de thèse
Dr P. Fayet, rapporteur
Dr F. Massines, rapporteur
Prof. Ph. R. von Rohr, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Lausanne, EPFL

2007

*“La vie, c’est très drôle, si on prend le
temps de regarder”*

Jacques Tati

Version abrégée

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont utilisées depuis plus d'un siècle, principalement pour la production d'ozone. Les recherches réalisées ces vingt dernières années ont permis de mieux comprendre les principes physiques régissant ce procédé plasma ainsi que les différents régimes de décharges observables (filamentaire, luminescent, Townsend et multi-pics). Elles ont mis en évidence le rôle essentiel joué par les espèces métastables pour l'établissement et l'entretien d'une décharge homogène. Ces découvertes ont permis l'émergence de nouvelles applications et un regain d'intérêt pour le traitement de surfaces à la pression atmosphérique.

La possibilité de travailler à la pression atmosphérique pour la déposition de couches minces d'oxyde de silicium (SiO_x) est d'un grand intérêt : elle offre la possibilité de travailler en flux continu sans installation à vide coûteuse, de réduire la maintenance et le temps de production. Cependant, par rapport à un procédé de déposition chimique assistée par plasma (PECVD) sous vide, travailler à la pression atmosphérique et de ce fait à haute densité de gaz, va privilégier une chimie en phase gazeuse et la formation de particules dans le plasma. L'exploration d'une nouvelle gamme de pressions entre 10 et 1000 mbar peut être une alternative à ce procédé.

La première partie de ce travail a été consacrée à une étude systématique, en fonction de la pression, d'une DBD en gaz non réactifs (helium, argon et azote), puis en mélange gaz non réactif/oxygène. Elle a été réalisée à l'aide de mesures électriques (courant de décharge et tension appliquée), de mesures par imagerie rapide et par spectroscopie optique résolue en temps. La deuxième partie de ce travail a été dédiée à la caractérisation (FTIR-ATR, XPS, AFM et SEM) de couches SiO_x barrières à l'oxygène obtenues par DBD à différentes pressions en mélange oxygène/hexaméthylsiloxane (HMDSO) hautement dilué en azote, ainsi qu'à la caractérisation des particules formées dans ce type de plasma.

L'exploration des différents régimes de décharge en fonction de la pression, en azote, met en évidence une transition progressive entre 320 et 160 mbar du régime de Townsend vers le régime multi-pics. Une étude par imagerie rapide du régime multi-pics, obtenu à la pression atmosphérique en hélium et à 40 mbar en azote montre que chaque multi-pic correspond à une nouvelle décharge, homogène sur tout l'espace inter-électrodes. Cependant, la décharge ne s'éteint pas complètement entre chaque pic et l'émission lumineuse observée à ce moment témoigne d'une activité continue des métastables (transfert d'excitation ou effet Penning). La caractérisation électrique de la décharge a permis de tracer les courbes de Paschen propres à une DBD pour différentes pressions et distances inter-électrodes. Elles montrent une anomalie, par rapport aux courbes de Paschen standard, dans le cas de l'hélium dont la courbe est en dessous de celle de l'argon. Cette anomalie met en évi-

dence la plus haute énergie des métastables d'hélium qui sont susceptibles d'ioniser, par effet Penning, toute impureté présente dans le réacteur et permettent ainsi un claquage sous plus faible champ qu'en argon. Une étude détaillée du régime luminescent en hélium en fonction de la pression et du taux d'impureté a été conduite par spectroscopie d'émission optique résolue en temps. Elle a permis de suivre l'évolution des métastables au sein d'une décharge et a montré le rôle des impuretés sur l'équilibre entre création et "quenching" des métastables. Cette étude a aussi mis en évidence un temps de stabilisation thermique (échauffement des électrodes et thermodésorption) et chimique de la décharge de 4 minutes. L'exploration des toutes premières décharges d'azote, par des mesures électriques du courant de décharge, a mis en évidence une transition très rapide ($\sim 200 \mu\text{s}$) du régime filamentaire vers le régime de Townsend. L'ajout d'oxygène, qui attache facilement les électrons et "quenche" efficacement les métastables, fait transiter la décharge en régime filamentaire si son taux est supérieur à ~ 1500 ppm à la pression atmosphérique. Le fait de diminuer la pression permet d'élargir la plage de fonctionnement du régime de Townsend : avec 2 % d'oxygène dans une décharge d'azote, la transition de régime a lieu à 350 mbar. La présence d'un substrat polymère diminue encore ce seuil, car les espèces gravées en surface sont une source supplémentaire de "quencheurs" de métastables. En revanche, le greffage de terminaisons azotées sur des polymères est très efficace. Avec une décharge en azote pur à la pression atmosphérique il est possible de greffer jusqu'à 23 % d'azote en surface d'un substrat en PET.

Pour la déposition de couches de SiO_x , l'ajout d'HMDSO, même en très faible quantité (~ 100 ppm) fait transiter la décharge en régime filamentaire. Il faut descendre en dessous de 40 mbar pour obtenir un régime multi-pics. Cependant, il est possible avec ce procédé de déposer des couches quasi-stœchiométrique à la pression atmosphérique (SiO_2). A une pression de 500 mbar, des taux de déposition allant jusqu'à 17 nm/s ont été obtenus. Les analyses FTIR, AFM et SEM des couches déposées ont montré une composition et une structure inhomogène entre l'entrée et la sortie de la décharge dans le sens de l'écoulement du gaz. Dans ces conditions, la meilleure barrière à l'oxygène obtenue est de $41 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$. En fonction des paramètres de la décharge (fréquence, temps de résidence, puissance et pression) les couches sont plus ou moins organiques. Une décarbonification progressive de la couche suite à la déplétion progressive du monomère le long de la décharge explique ce phénomène. Un taux d'oxygène plus important permet d'accroître l'uniformité de la composition du dépôt le long de la décharge, ainsi que l'oxydation du monomère et des radicaux en surface. Un temps de dépôt plus important résulte en un dépôt plus rugueux, mais a peu d'effet sur la composition de la couche. La géométrie particulière de la cellule de décharge (6 cm \times 6 cm et distance inter-électrodes de 2 mm) avec distribution de gaz depuis un côté, implique une évolution des mécanismes chimiques le long du flux de gaz. En entrée le dépôt est lisse ($R_a \sim 5$ nm), dense et organique, alors qu'en sortie il est plus rugueux ($R_a \sim 15$ nm) avec une composition quasi-stœchiométrique. Ces différences s'expliquent par des réactions hétérogènes en entrée (chimie de surface) semblables à celles des procédés PECVD et une transition progressive vers des réactions homogènes en sortie (réactions en volume) qui résultent en une formation de particules. L'analyse de ces particules par diffusion de lumière laser (LLS) a permis de déterminer leur seuil d'apparition spatial dans la décharge en fonction de la pression, qui, pour un mélange

gazeux constant, se situe à 200 mbar ; les premières particules observables apparaissent en bout de décharge. De 200 à 1000 mbar ce seuil s'approche progressivement de l'entrée de la décharge, mais correspond toujours à un temps de résidence du gaz d'environ 30 ms. Ce temps de résidence représente donc le temps caractéristique nécessaire à la formation des premières particules observables dans ces conditions. Le seuil d'apparition varie linéairement avec la puissance injectée dans la décharge. Des mesures spatio-temporelles de la lumière diffusée ont mis en évidence une formation cyclique ($T \sim 1-2$ s) de particules. Ces cycles de formation sont liés à une croissance puis à un piégeage des particules dans la décharge lorsque leur taille avoisine 200 nm ; ensuite, lorsque leur taille ou leur densité devient trop importante (~ 240 nm), elles sont collectées sur les surfaces ou expulsées par la force de poussée des neutres qui devient prépondérante par rapport à la force électrostatique de piégeage. Elle s'agglomèrent ensuite en sortie de décharge où leur taille atteint environ 300 nm. Puis un nouveau cycle recommence.

Cette approche globale de la déposition de SiO_x par DBD a permis d'étendre le champ d'application de ces décharges à une nouvelle gamme de pressions et de mettre en évidence les paramètres clés à ajuster en vue d'une adaptation à une échelle industrielle.

Mots-clés : décharge à barrière diélectrique, DBD, plasma atmosphérique, plasma sub-atmosphérique, pression, courbes de Paschen, régimes de décharge, spectroscopie d'émission optique, imagerie rapide, HMDSO, oxyde de silicium, SiO_2 , couche barrière, FTIR-ATR, AFM, SEM, particules, poudres, diffusion de lumière par des particules, LLS.

Abstract

Dielectric Barrier Discharges (DBD) have been used for more than a century, especially for ozone production. Research conducted within the last twenty years has investigated the discharge mechanisms involved and the different discharge regimes observable (filamentary, glow, Townsend and multi-peaks). These studies highlight the fundamental role of metastable species to establish and maintain a homogeneous discharge. These recent improvements in understanding the physics of DBD's open perspectives for new applications and new interests in atmospheric pressure surface treatment.

Working at atmospheric pressure for silicon oxide deposition is of great interest : the possibility of continuous process, no vacuum component costs and maintenance, no loading/unloading time. However, in comparison with a classical plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process, the high pressure and thus the high gas density may result in a gas phase chemistry and a larger formation of dust particles. Exploring a new pressure range from 10 to 1000 mbar could be an alternative for this process.

In the first part of this work the effect of the pressure on a DBD in non-reactive gases (helium, argon and nitrogen), then in neutral gas/oxygen mixture has been investigated with electrical measurements (discharge current and applied voltage), with high-speed imaging and with time-resolved optical emission spectroscopy. The second part of this work is dedicated to SiO_x barrier coating characterization (FTIR-ATR, XPS, AFM and SEM) as a function of pressure in oxygen/hexamethyldisiloxane (HMDSO) gas mixture highly diluted in nitrogen.

The exploration of discharge regimes as a function of pressure shows, in nitrogen, a progressive transition from Townsend to multi-peaks regime between 320 and 160 mbar. A detailed study of this regime in helium and nitrogen with high-speed imaging shows that each multi-peak corresponds to a new spatially homogeneous discharge. However, the discharge is not completely extinguished between each pulse and the remaining light emission reveals the metastable activity (excitation transfer or Penning effect). Paschen's curves obtained from electrical characterization of the discharge show an inversion (compared to standard cuves) of argon and helium cuves. This inversion shows the importance of metastable energies and capabilities to ionize almost all impurities, in the case of helium. This explains why in helium a breakdown under a lower electric field than in argon is possible. A detailed study of a glow discharge in helium as a function of pressure and impurities with time-resolved spectroscopy showed the metastables evolution within a discharge and the role of impurities in quenching or creation rate of metastables. This study also shows a 4 minutes time for thermal stabilization of the discharge (electrode heating and thermosdesorption). In helium and nitrogen, the very first microseconds of

discharge are filamentary and change after 2-3 periods ($\sim 200 \mu\text{s}$) to the glow or Townsend regime respectively. Adding oxygen, an electronegative and metastable quencher gas, make the discharge change to filamentary when a proportion of more than 1500 ppm is added at atmospheric pressure. This rate is increased until 2 % in nitrogen at 350 mbar. The presence of a polymer substrate reduced this Townsend working domain due to the increase of impurities in the discharge caused by polymer etching. However, this process in pure nitrogen is very efficient for implanting nitrogen functional groups on the surface of polymer films. An incorporation of 23 % of nitrogen onto a PET surface has been reached.

Regarding SiO_x thin film deposition, adding HMDSO, even for ~ 100 ppm make the discharge change to filamentary. A pressure below 40 mbar must be reached to obtain a multi-peak regime. This high pressure process is fast and deposition rate of 17 nm/s could be obtain at 500 mbar. FTIR, AFM and SEM characterisation of the coatings showed an inhomogeneous composition and structure of the layer between entrance and exit of the discharge along the gas flow. These conditions could explain that the best oxygen barrier obtained was $40.5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day})$. Depending on the discharge parameters (frequency, residence time, power and pressure) the coatings are more or less organic. A progressive decarbonification of the layer due to progressive monomer depletion explains this behavior. A higher oxygen rate allows a better film composition homogeneity along the discharge, while a longer deposition time results in a rougher coating but has no effect on the layer composition. The particular geometry of the discharge cell (6 cm by 6 cm electrodes and 2 mm gap) with gas injection from one side, leads to a different chemistry along the gas flow. At the entrance, the coating is smooth ($R_a \sim 5 \text{ nm}$) and dense but organic whereas at the exit it is rough ($R_a \sim 15 \text{ nm}$) but has a quasi-stoichiometric composition. These differences are explained by heterogeneous reactions, comparable to PECVD process (surface chemistry) close to the gas input and a progressive transition to homogeneous reactions at the exit of the discharge (volume chemistry) which result in particle formation of nanometric size. Analysis of these particles by laser light scattering (LLS) shows a pressure threshold of 200 mbar with a constant gas mixture and flow within all the pressure range. At this pressure, the first detectable particles appear at the end of the discharge. From 200 to 1000 mbar, this threshold becomes closer and closer to the discharge entrance, but it always corresponds to a residence time of the gas in the discharge of around 30 ms. Thus this time corresponds to the characteristic formation time of detectable particles in the discharge. We also showed that this threshold varies linearly with the power injected in the discharge, the higher the power the faster the particles appear. Spatio-temporal LLS measurements show a cyclic ($T \sim 1\text{-}2 \text{ s}$) formation of particles. This behavior is linked to a rapid growth and a trapping of the particle in the discharge when they reach a 200 nm size. Then, when their size or density increases ($\sim 240 \text{ nm}$) they are collected on the electrodes or expelled by the flow drag force which becomes preponderant in comparison with the electrostatic trapping force. Finally, they agglomerate at the exit of the discharge up to $\sim 300 \text{ nm}$ size. Then a new cycle starts.

This global approach of SiO_x deposition process by DBD opens new perspectives of applications in a new pressure range and show the key parameters to be adjusted for an industrial application.

Keywords : dielectric barrier discharge, DBD, atmospheric plasma, sub-atmospheric plasma, pressure, medium pressure, Paschen's curves, discharge regime, optical emission spectroscopy, fast imaging, HMDSO, silicon dioxide, SiO₂, barrier layer, FTIR-ATR, AFM, SEM, particles, powder, laser light scattering, LLS.

Table des matières

Version abrégée	i
Abstract	iii
Introduction	1
1 Phénoménologie	5
1.1 Les décharges à barrières diélectriques (DBD)	5
1.1.1 Les décharges dans les gaz	6
1.1.2 Caractéristiques d'une DBD	12
1.2 Dépôt de couches minces par DBD	17
1.3 Les plasmas poudreux	21
2 Dispositif expérimental et diagnostics	25
2.1 Réacteur plasma	25
2.1.1 Alimentation électrique et accord d'impédance	25
2.1.2 Réacteur et électrodes	26
2.1.3 Pompage et distribution de gaz	28
2.2 Analyse du plasma	30
2.2.1 Caractérisation électrique	30
2.2.2 Mesure de l'intensité de la lumière émise par le plasma	31
2.2.3 Spectroscopie d'émission optique en continu et résolue en temps	32
2.2.4 Imagerie rapide	33
2.3 Caractérisation des dépôts	33
2.3.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion totale (ATR-FTIR)	33
2.3.2 Analyse XPS	35
2.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)	36
2.3.4 Analyse SEM	36
2.3.5 Analyse XRF	37
2.3.6 Mesure de perméabilité à l'oxygène (OTR)	37
2.4 Diffusion élastique de lumière par les particules	38
2.4.1 Théorie de Lorentz-Mie et approximation de Rayleigh	39
2.4.2 Méthode de mesure et limites	44

3	DBD en He, Ar, N₂ et en mélange avec O₂	49
3.1	Régimes de décharge	49
3.1.1	Caractérisation des régimes de décharge en fonction du gaz et de la pression	49
3.1.2	Le régime multi-pics en hélium et en azote	54
3.1.3	Courbes de Paschen	57
3.1.4	Les premiers instants de la décharge	59
3.2	Etude détaillée d'une DBD luminescente en hélium	60
3.2.1	Effets de conditionnement de surface	60
3.2.2	Dynamique spatio-temporelle de la décharge	62
3.2.3	Evolution temporelle des espèces métastables en fonction de la pression et des impuretés	63
3.3	Etude en mélanges He/O ₂ , Ar/O ₂ et N ₂ /O ₂	66
3.3.1	Démarche expérimentale	67
3.3.2	Influence de l'ajout d'oxygène sur le régime de la décharge	67
3.3.3	Influence du substrat en PET et de la géométrie du réacteur sur le régime de décharge	73
3.4	Synthèse	76
4	Déposition de couches minces de SiO_x	79
4.1	Déposition de couches minces de SiO _x sur films polymères	80
4.1.1	Ajout d'HMDSO et modification de la décharge	80
4.1.2	Caractéristiques de couches SiO ₂ obtenues par DBD	81
4.1.3	Influence des différents paramètres de la décharge	84
4.1.4	Etude détaillée d'un dépôt obtenu à 500 mbar	90
4.1.5	Effets de la proportion d'oxygène et du temps de dépôt sur les caractéristiques structurales de la couche à 500 mbar	93
4.1.6	Synthèse	98
4.2	Caractérisation des particules	101
4.2.1	Seuil d'apparition des particules dans la décharge	101
4.2.2	Dynamique spatio-temporelle de formation et de croissance des particules dans la décharge	105
	Conclusions	112
	Bibliographie	117
	Remerciements	127
	Curriculum Vitae	129

Introduction

Les décharges à barrière diélectrique (DBD)

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont connues depuis plus d'un siècle et les premières expériences sur ces décharges ont été reportées par Siemens [1]. Le champ d'application de ce procédé est très large [2] : génération d'ozone, traitement d'effluents gazeux, activation et traitement de surface, laser CO₂, lampe excimer, écrans plasmas, etc. et touche de nombreux domaines industriels : électronique, textile, emballage, automobile.

Les caractéristiques principales de cette décharge sont : une pression de travail élevée (autour de la pression atmosphérique), une tension de l'ordre du kilovolt, une fréquence d'excitation de l'ordre du kilohertz et au moins une électrode recouverte par un diélectrique, la distance inter-électrodes étant de l'ordre de quelques millimètres.

Les DBD concilient une simplicité de mise en œuvre et d'utilisation avec les propriétés d'un plasma hors équilibre. En travaillant à la pression atmosphérique, il est possible d'effectuer des traitements à grande échelle, économiques et compatibles avec une production en ligne. Les plasmas hors équilibre [3], que l'on rencontre généralement dans les procédés plasma sous vide, permettent un traitement de surface sans altérer le matériaux et sa surface grâce à une température de gaz comparable à la température ambiante ($T_{ions} \sim 300 \text{ K} \ll T_e \sim \text{qqes eV}$). De plus, l'utilisation de la barrière diélectrique homogénéise la répartition des charges en surface des électrodes et empêche toute transition à l'arc et tout échauffement local important. Ce procédé permet donc le traitement de films polymères tels que le polyéthylène (PE) ou le polyéthylène téréphtalate (PET) sans risque d'altération (trou, échauffement, etc.). L'exploration, dans le cadre du présent travail, d'une nouvelle gamme de pressions allant de 10 à 1000 mbar pour ce procédé offre une ouverture vers de nouvelles applications.

La déposition de couches minces de SiO_x

Dans l'industrie de l'emballage, un intérêt grandissant est porté aux couches barrières inorganiques, comme l'oxyde de silicium (SiO₂). Les emballages cartonnés (figure 1) sont constitués de films polymères, d'une couche d'aluminium et de carton, qui confère sa rigidité à l'emballage. Le rôle de l'aluminium est d'empêcher toute altération du produit à conserver par diffusion d'eau ou d'oxygène atmosphérique vers le produit ou du produit vers l'atmosphère (effet barrière). Il assure aussi une protection à la lumière et aux bactéries.



FIG. 1: Emballage Tetra Classic, ©Tetra Pak [4].

Pour certains emballages, les performances barrières des films SiO_2 offrent une alternative économique et écologique aux couches d'aluminium. Elles répondent aussi à la demande de pays où l'utilisation de l'aluminium est restreinte, comme au Japon. L'aluminium permet actuellement d'atteindre un taux de perméation à l'oxygène de l'ordre de $0.01 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$. Quelques dizaines de nanomètres de SiO_2 déposés par plasma sous vide sur un substrat polymère (PET) permettent d'atteindre, quant à eux, un taux de perméation de $2 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$. Afin d'obtenir des propriétés suffisantes, tant pour la perméation que pour la mise en forme, la couche déposée doit être parfaitement uniforme, sans défauts et avoir de très bonnes propriétés mécaniques (adhésion et résistance). L'un des procédés permettant la réalisation de telles couches est la déposition chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). Ce procédé fonctionne à basse pression (10^{-3} à 1 mbar) et utilise la plupart du temps le silane comme simple précurseur. La tendance actuelle se tourne vers des précurseurs organosilicés tels que l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), le tétraéthoxysilane (TEOS) ou le tetraméthylsiloxane (TMDSO), moins toxiques et moins réactifs que le silane ; de plus, ils permettent une installation et une distribution simplifiée, à moindre coût. Des procédés industriels à grande échelle fonctionnent actuellement en PECVD pour la production de films SiO_x barrière avec ces précurseurs [5].

Le transfert de ces méthodes de traitement à un procédé de dépôt SiO_2 fonctionnant à plus hautes pressions (sub-atmosphériques et atmosphériques, de 10 à 1000 mbar) permettrait de le rendre compatible avec une production en ligne à grande vitesse et à grande échelle. L'infrastructure serait dans ce cas plus simple d'utilisation et plus économique : maintenance réduite, type de pompes moins onéreuses et plus simples d'entretien, facilité d'intervention, contrôle "in-situ", procédé "roll to roll" continu à grande échelle et temps

de roulement réduit.

Au delà des contraintes liées au vide (sas, chargement, déchargement) et au pompage, l'un des inconvénients majeur des procédés PECVD est la formation de particules (poudres nano/micro-métriques) [6] susceptibles de polluer la couche déposée, d'altérer ses performances et de modifier les propriétés du plasma. Ces poudres sont créées par agglomération de radicaux réactifs issus de la dissociation du précurseur par impact électronique. Pour un précurseur tel que l'HMDSO, il apparaît que le type de radicaux produit dépend fortement des paramètres externes : puissance, pression, etc. Le fait d'augmenter la pression de travail peut donc nous orienter vers une production plus importante de particules. Ceci s'explique par une densité de gaz élevée et un libre parcours moyen très court à ces pressions qui résulte en une chimie gouvernée par les réactions en phase gazeuse. Ces processus de formation à haute pression ne sont pour l'instant pas encore bien compris.

Etat de l'art

Le regain d'intérêt, autour des années 90, pour les DBD à la pression atmosphérique a été initié par l'émergence de nouvelles applications pour la dépollution et le traitement d'effluents, la stérilisation et la décontamination biologique, le traitement de textiles, les lampes excimers, les lasers, etc. Dans les domaines de l'activation et du traitement de surface, ce regain d'intérêt a été initié dans le but de s'affranchir d'installations de pompage onéreuses - par rapport aux procédés PECVD - ou des inhomogénéités d'un procédé corona classique. Un ouvrage a récemment (2005) été dédié à l'étude des plasmas hors équilibre en air à la pression atmosphérique, offrant de larges chapitres aux DBD et à leurs applications [7]. Les études dans ce domaines se concentrent en ce moment, pour la physique de la décharge : sur les processus de stabilisation/déstabilisation de la décharge, les mécanismes de pré-ionisation et pour ses applications sur : la déposition de couches minces [8–13], l'activation de surface et la réduction des chocs supersoniques et des effets de traînée en aérodynamique [14, 15].

Ces technologies émergentes sont, pour certaines, déjà en phase d'industrialisation et offrent par leur flexibilité de mise en œuvre une alternative prometteuse aux procédés PECVD.

Objectifs et structure de la thèse

La réalisation de couches d'oxyde de silicium assistée par décharge à barrière diélectrique, à pression atmosphérique et sub-atmosphérique représente un objectif de taille pour l'industrie de l'emballage. L'exploration d'une nouvelle gamme de pressions et une étude de faisabilité basée sur la physique de la décharge et l'analyse des couches obtenues font l'objet de cette thèse, dans le but d'apporter des éléments de réponse à la réalisation de cet objectif.

La physique des DBD à pression atmosphérique est maintenant relativement bien comprise, cependant très peu de travaux ont été réalisés sur les DBD sub-atmosphériques

[16]. Cette thèse propose une exploration de ce domaine en étudiant des DBD sur une gamme de pressions allant de 10 à 1000 mbar. Le premier objectif est de caractériser, en fonction de la pression les différents régimes de décharge en gaz non réactifs : hélium, argon et azote. Le rôle des impuretés sur la stabilisation de la décharge sera également investigué, ainsi que l'effet du taux d'oxygène et la présence d'un substrat polymère sur le régime de décharge à différentes pressions. Le deuxième objectif est d'appliquer ce procédé de DBD à pression atmosphérique et sub-atmosphérique à la réalisation de couches minces de SiO_x en utilisant un mélange réactif oxygène/HMDSO hautement dilué en azote. La caractérisation des dépôts obtenus dans différentes conditions permettra de mettre en avant les rôles respectifs de la pression, de la puissance, du taux d'oxygène et du temps de dépôt sur la composition, la structure et la qualité des couches. Cette partie offrira aussi, de part l'analyse des processus de formation de la couche, un premier aperçu de la formation de particule dans une DBD. Enfin, une étude présentera le seuil d'apparition de ces particules en fonction de la pression et de la puissance ainsi que leur dynamique spatio-temporelle de formation dans le plasma.

Ces travaux de recherche ont été réalisés dans le cadre d'un projet de la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI 6043.1 KTS) en collaboration avec Tetra Pak (Suisse) SA.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante : le chapitre 1 propose une présentation générale de la phénoménologie liée aux DBD, ainsi que les principes de déposition de couches minces et de formation de particules dans un plasma. Le chapitre 2 présente le dispositif expérimental ainsi que les différents diagnostics utilisés pour caractériser le plasma, les dépôts et les particules. Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans les chapitres 3 (résultats DBD en gaz non réactifs et en mélange avec oxygène) et 4 (caractérisation des dépôts et des particules). Enfin, une synthèse de ces résultats sera proposée dans les conclusions.

Chapitre 1

Phénoménologie

Ce chapitre décrit dans une première section les principes fondamentaux d'une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique : les conditions d'obtention et d'entretien, les différents régimes de décharge ainsi que leurs transitions. La deuxième section est consacrée à la déposition assistée par plasma de couches minces d'oxyde de silicium. Enfin, la troisième section traite de la formation de particules dans un plasma.

1.1 Les décharges à barrières diélectriques (DBD)

Une décharge à barrière diélectrique est un plasma froid hors équilibre généré à la pression atmosphérique entre deux électrodes recouvertes de diélectrique. Ce plasma faiblement ionisé ($n_e = 10^9\text{-}10^{11} \text{ cm}^{-3}$) est caractérisé par une température électronique de quelques électron-volts (eV) bien supérieure à celle des espèces neutres ($\sim 300 \text{ K}$) qui sont majoritaires.

Les premières expérimentations connues sur ces décharges sont de Siemens en 1857 [1]. Les applications principales étaient la production d'ozone ou d'oxyde d'azote. En 1932 Buss [17] décrit le caractère filamentaire de cette décharge dans l'air à travers les premiers clichés photographiques et mesures à l'oscilloscope réalisés sur les DBD. Dans les années septantes, les premières simulations et recherches sur les DBD permettent d'élargir le champ d'application de ces décharges à la modification de surface, à la déposition assistée par plasma, aux lasers puis, plus tard, aux écrans plats, au traitement d'effluents gazeux. Il faut attendre 1988 pour découvrir l'existence d'un régime de DBD homogène à la pression atmosphérique grâce aux recherches des japonais Kanazawa *et al* [18]. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées afin de comprendre les phénomènes physiques régissant les DBD [2, 7, 19, 20].

1.1.1 Les décharges dans les gaz

Cette section décrit les principales caractéristiques d'une décharge dans un gaz, objet de nombreuses études et publications [21–23]. Elle traite plus particulièrement des DBD : les différents régimes de décharge ainsi que leurs principes d'établissement et de maintien.

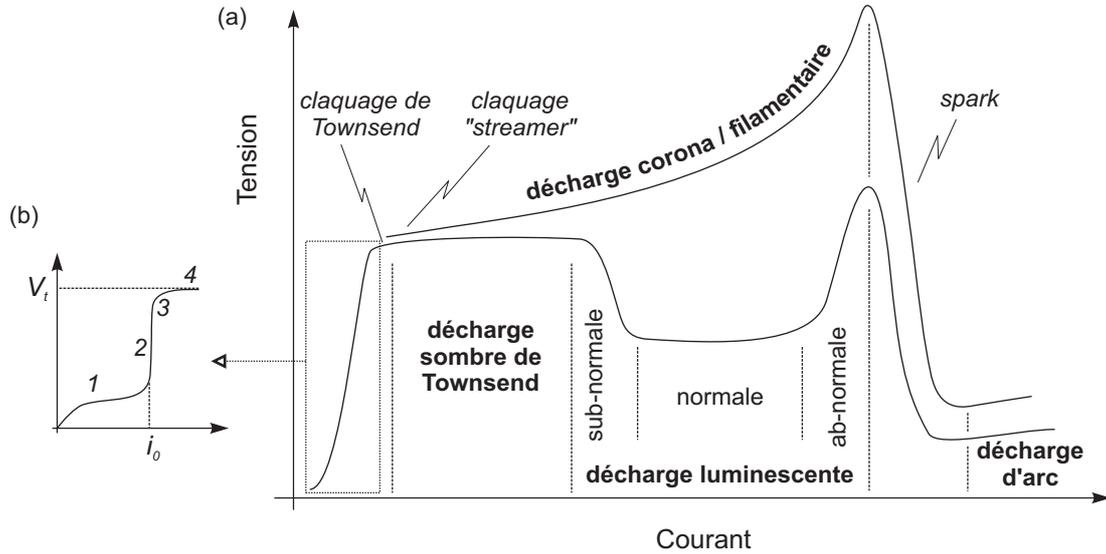


FIG. 1.1: (a) Caractéristiques courant-tension de différents types de décharges dans les gaz [21,22,24], (b) zoom sur la caractéristique de la décharge non-entretenu [21,23].

En fonction de la pression, de la distance inter-électrode et du matériau des électrodes, différents types de décharges peuvent être distingués. Celles-ci sont classifiées par rapport à leurs caractéristiques courant-tension, comme présenté à la figure 1.1 (a).

La courbe supérieure correspond aux décharges observées à haute pression (autour de la pression atmosphérique) et la courbe inférieure aux décharges basse pression (< 1 mbar). A haute pression, la décharge est donc de type filamentaire. Cependant, sous certaines conditions, énoncées dans la section suivante, il est possible d'obtenir une décharge lumineuse à la pression atmosphérique.

On distingue quatre catégories de décharges stables ou quasi-stables (figure 1.1 (a)) :

- . la **décharge sombre de Townsend**, caractérisée par un courant très faible ($\sim 10^{-8}$ A).
- . la **décharge lumineuse** ("glow"), largement utilisée dans les procédés industriels, principalement à basse pression (< 1 mbar) à faible courant ($\sim 10^{-2}$ A) et moyenne tension (~ 1 kV). C'est un plasma faiblement ionisé et hors équilibre. Comme pour la décharge de Townsend, les électrons sont émis par impacts ioniques à la cathode.
- . la **décharge corona ou filamentaire** que l'on rencontre généralement à la pression atmosphérique. Courant faible ($\sim 10^{-6}$ A), elle se développe localement sous

un champ électrique non-uniforme.

- la **décharge d'arc**, caractérisée par un fort courant (> 100 A), une faible tension (< 100 V) et une émission lumineuse très intense. A la différence de la décharge luminescente, les électrons sont émis par un procédé thermoionique dû au chauffage de la cathode. Le plasma d'arc haute pression peut être considéré comme étant à l'équilibre thermodynamique.

A l'enclenchement de ces décharges on distingue deux, voire trois types de claquage (figure 1.1) (a) : le claquage de type Townsend, le claquage de type "streamer" et le claquage de type "spark" (étincelle).

Pour une décharge à barrière diélectrique, on rencontre les deux premiers types de claquage qui sont présentés ci-après. Ces deux claquages résultent en deux décharges différentes, la décharge de Townsend et la décharge filamentaire.

Quel que soit le type de claquage, l'origine - *processus primaire* - du procédé de claquage est une *avalanche électronique*. Elle se développe dans le gaz lorsqu'un champ électrique suffisamment intense est appliqué. La distinction entre le claquage de Townsend et le claquage "streamer" vient des différents *processus secondaires*, issus de l'avalanche primaire, qui vont gouverner la décharge.

On définit le claquage comme le seuil de tension au delà duquel la décharge est auto-entretenu par les processus secondaires.

Claquage de type Townsend et décharge de Townsend

Le processus de claquage à basse pression ou pour de faibles valeurs du produit pd (quelques Torr·cm) est de type Townsend [21,23,25]. La courbe de la figure 1.1 (b) présente une vue détaillée, avant le claquage, de la caractéristique courant-tension (figure 1.1 (a)).

Si l'on considère deux électrodes planes séparées par une distance d et que l'on applique une tension V à leurs bornes, il va se former un champ électrique, considéré comme homogène, de la forme, $E = V/d$. Des *électrons germes* provenant de sources externes (rayons cosmiques, radioactivité naturelle ou source ionique artificielle) vont être accélérés et rejoindre l'anode si le champ est suffisamment intense et s'ils ne se sont pas attachés à une molécule électronégative. En conséquence, le courant i généré dans le circuit, en fonction du nombre d'espèces chargées ayant rejoint les électrodes, va croître, dans un premier temps, avec la tension appliquée V (étape "1" sur la figure 1.1 (b)). A partir d'une certaine tension, presque toutes les espèces chargées (ions et électrons) rejoignent les électrodes. Le courant sature (i_0 , figure 1.1 (b)) et cesse de dépendre de la tension (étape "2", figure 1.1 (b)). Cette saturation est déterminée par le taux de charges créées par les sources externes. Si la tension augmente encore, le gaz s'ionise par impact électronique, amplifiant le courant dû aux sources externes. C'est l'avalanche électronique résultant de ces processus primaires.

Le courant est multiplié par un facteur $e^{\alpha d}$, qui correspond au nombre de paires d'ions produites par une avalanche électronique traversant l'espace inter-électrodes. d est la distance séparant les électrodes. α est le premier coefficient de Townsend, le coefficient d'ionisation, il définit le nombre d'électrons produits sur le chemin d'un électron parcourant

1 cm dans le sens du champ électrique. Ce coefficient est d'autant plus grand si le mélange gazeux est composé d'une "mixture de Penning" (mélange néon et impuretés d'argon par exemple) où les métastables sont susceptibles d'ioniser - par effet Penning - des impuretés présentes dans le gaz et ainsi de diminuer le champ électrique de claquage [21, 22].

La courbe verticale de saturation du courant s'adoucit (étape "3", figure 1.1 (b)), mais le courant n'est toujours pas auto-entretenu. Pour cela il faut augmenter encore la tension pour que les processus d'émission secondaire (photo-ionisation, bombardement ionique et métastables [22]) entrent en jeu : création d'électrons par les particules issues des processus primaires d'ionisation ou d'excitation par impact électronique. Les processus d'émission secondaire sont d'autant plus efficaces, pour la multiplication des avalanches, s'il se produisent à la cathode : les électrons sont ainsi accélérés sur tout l'espace inter-électrodes jusqu'à l'anode, fournissant une ionisation plus importante qu'un électron provenant du milieu de l'espace inter-électrodes. En tenant compte de ce processus, l'amplification du courant peut s'écrire [26]

$$i = i_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma[e^{\alpha d} - 1]}$$

où γ est le second coefficient de Townsend, qui dépend du matériau de la cathode, du gaz et qui tient compte de la contribution des ions positifs, des photons et des espèces métastables.

Le claquage a lieu quand la tension aux bornes des électrodes atteint un seuil V_t (seuil de claquage, étape "4", figure 1.1 (b)), tel que l'amplification du courant entre les électrodes tende vers l'infini :

$$\gamma[e^{\alpha d} - 1] = 1$$

Cette équation représente l'établissement d'un courant stable auto-entretenu sous un champ électrique homogène $E_t = V_t/d$. Le processus d'auto-entretien dans l'espace inter-électrodes peut être décrit de la manière suivante : un électron émis par la cathode produit $e^{\alpha d} - 1$ ions qui, en interagissant avec la cathode, extraient γ électrons chacun (dans le cas d'une émission ion-électron). Un électron primaire est remplacé par un électron secondaire ($\mu = \gamma[e^{\alpha d} - 1] = 1$).

Cependant, le claquage ne peut être entretenu si la tension appliquée est exactement V_t , car cette tension permet uniquement d'entretenir la première reproduction d'électrons : $\mu = 1$. Afin d'augmenter la quantité d'électrons germes à la cathode, il faut augmenter légèrement la tension appliquée ($V > V_t$) et ainsi accéder au régime d'auto-entretien. On introduit donc une légère sur-tension, $\Delta V = V - V_t > 0$ pour assurer un renouvellement étendu d'électrons : $\mu > 1$ [23].

Cette condition de claquage a été définie de manière empirique par la loi de Paschen [27]. Selon cette loi, la tension de claquage, pour un gaz et un matériau d'électrode donnés, dépend uniquement du produit entre la pression (p) et l'espace inter-électrodes (d), $V_t = f(pd)$. Un exemple de la représentation de la tension de claquage en fonction du produit $p \cdot d$ pour différent gaz, communément appelée "courbe de Paschen", est proposé sur la figure 1.2.

Une fois la tension de claquage atteinte et la condition d'auto-entretien remplie, un premier type de décharge s'établit : la *décharge de Townsend* (ou "Townsend dark discharge", décharge sombre de Townsend). Pour l'établissement de cette décharge, la résistance

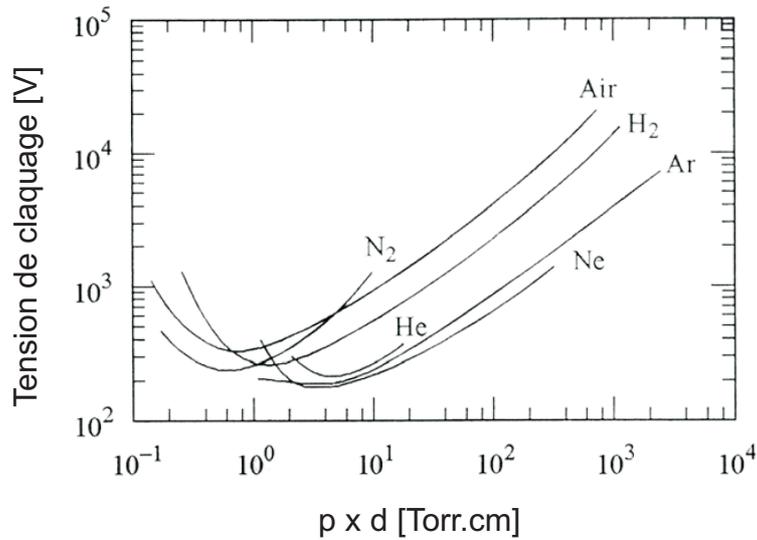


FIG. 1.2: Courbes de Paschen pour des claquages en air, N_2 , H_2 , He, Ne, Ar, [28] p.81

du circuit doit être très grande afin de limiter le courant de décharge à une valeur suffisamment faible pour que la *charge d'espace* positive qui s'accumule entre les électrodes ne déforme pas le champ électrique appliqué.

Si le courant augmente, le champ devient spatialement inhomogène et la décharge de Townsend transite en *décharge lumineuse*. Le champ de charges d'espace devenant plus important, la tension nécessaire pour maintenir la décharge diminue. Une chute cathodique se forme, caractérisée par une région de charges d'espace positives autour de la cathode avec des champs électrique élevés. Une colonne positive de plasma quasi-neutre se crée entre l'anode et la cathode.

Durant le processus de claquage chaque avalanche s'étend généralement transversalement à cause de la diffusion des électrons. D'autre part, un processus ne débute pas nécessairement avec un seul électron, plusieurs peuvent être émis simultanément à des endroits différents. Ainsi, le claquage de Townsend occupe le plus souvent *tout le volume* inter-électrodes par diffusion. Il en va de même pour les décharges, dites, de ce fait, *homogènes* résultantes : décharge de Townsend ou décharge lumineuse. Ceci constitue une différence importante par rapport aux décharges *filamentaires*, issues d'un claquage de type "streamer", qui sont très *localisées*, comme nous allons le voir à la section suivante.

Claquage de type "streamer" et décharge filamentaire

La plupart des décharges que l'on rencontre à la pression atmosphérique (corona, arc) sont initiées par un claquage de type "streamer".

Dans l'air, d'après le critère proposé en 1940 par Raether [25], lorsque le produit "pression \times distance inter-électrodes" devient supérieur à 1000 Torr.cm on peut s'attendre à un claquage de type "streamer" et à un claquage de type Townsend s'il est inférieur. Une sur-tension trop importante résulte aussi en un claquage de type "streamer". La courbe

de la figure 1.3 propose une limite entre ces deux types de claquage dans l'air en fonction de la sur-tension appliquée et du produit pd .

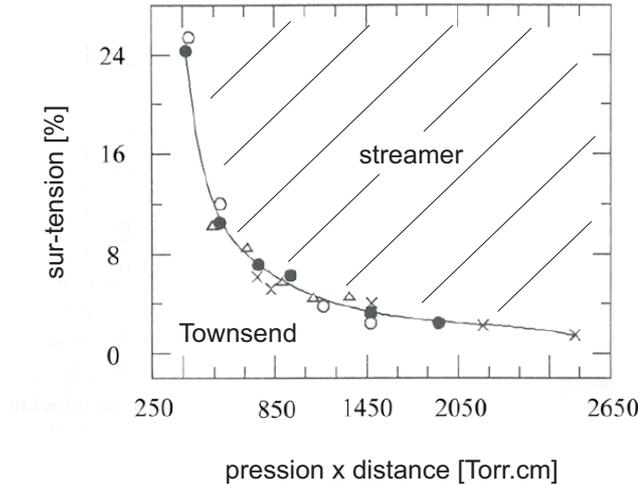


FIG. 1.3: Courbe séparant les conditions en air résultant d'un claquage de Townsend (région inférieure) d'un claquage de type streamer (région supérieure), [29] p.65.

Dans ces conditions ($pd > 1000$ Torr.cm ou sur-tension élevés), le processus de claquage observé est trop rapide pour être expliqué par un mécanisme d'avalanches électroniques successives assistées par l'émission d'électrons secondaires à la cathode [30]. Cette émission secondaire due à l'impact des ions à la cathode n'est tout simplement pas possible car le temps de propagation de l'avalanche primaire est beaucoup plus rapide que le temps de transit des ions à la cathode.

D'autre part, une des caractéristiques essentielles du claquage de Townsend est que le champ de charges d'espace d'une seule avalanche électronique ne modifie pas le champ électrique appliqué dans l'espace inter-électrodes.

Cependant, quand le nombre d'électrons dans l'avalanche dépasse un seuil critique N_{cr} ($\sim 10^8$) avant d'atteindre l'anode, l'accumulation de charges d'espaces locales engendre un mécanisme de claquage complètement différent. Le critère de Meek [21] définit ce seuil :

$$e^{\alpha d} \leq N_{cr}$$

avec α , 1^{er} coefficient d'ionisation de Townsend et d , distance inter-électrodes.

On parle alors de *claquage de type streamer* [31]. Ce claquage est beaucoup plus rapide ($\sim 10^{-9}$ s) que le claquage de Townsend et résulte en un fin canal de décharge, constituant un *filament*.

Le mécanisme de claquage de type "streamer" se décompose en plusieurs phases (figure 1.4) :

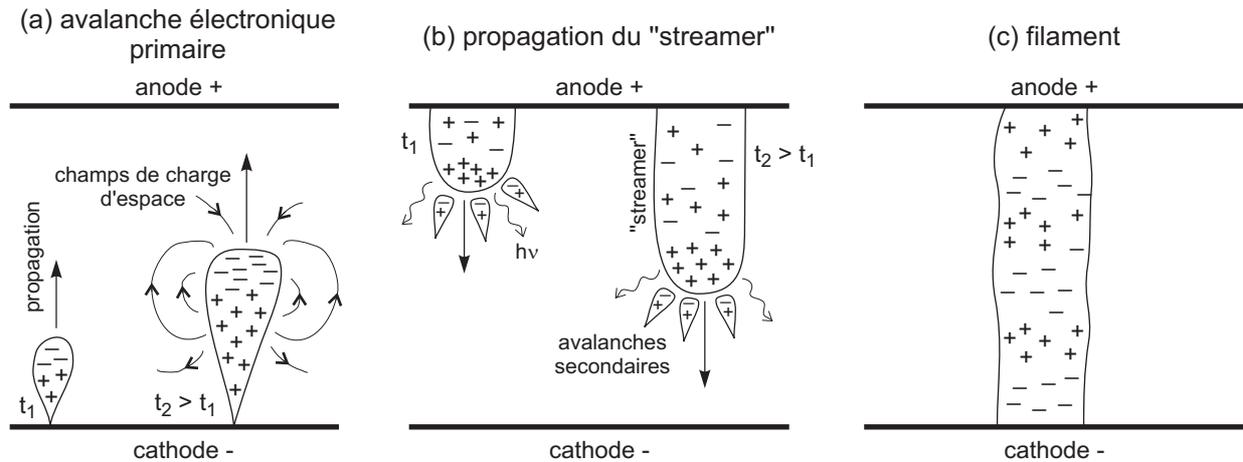


FIG. 1.4: Mécanisme de claquage de type "streamer". Propagation de : (a) l'avalanche primaire ; (b) du "streamer". Décharge : (c) filament [21,23].

- Avalanche primaire (figure 1.4 (a))

Une avalanche intense se forme et croît très rapidement de la cathode vers l'anode. Les charges d'espace forment une sorte de dipôle au sein même de l'avalanche : les électrons sont en tête d'avalanche alors que les ions positifs restent en queue. Le champ de charges d'espace résultant va distordre localement le champ appliqué. Puis, la croissance rapide de l'avalanche et son amplification lui permettent d'atteindre une taille telle que le champ de ces charges d'espace va devenir aussi important que le champ appliqué. A ce moment, le nombre d'électrons atteint son seuil critique, $N_{cr} \approx 10^8$). Ce champ s'additionne au champ appliqué et une zone faiblement ionisée peut alors se créer. Lorsque l'avalanche atteint l'anode, il ne reste plus que les charges d'espace positives de la queue de l'avalanche dans l'espace inter-électrodes. Le champ est formé par ces charges ioniques et leur image à l'anode. Pour que l'avalanche primaire se transforme en "streamer", il faut qu'elle atteigne un niveau d'amplification très élevé. Le champ de charge d'espace doit atteindre la valeur du champ appliqué, sinon il n'y aurait aucune raison que l'évolution normale de l'avalanche soit perturbée.

C'est ce point particulier qui permet de distinguer la transition de l'avalanche primaire vers le "streamer" et le claquage de type "streamer" de la multiplication des avalanches et du claquage de type Townsend.

- Transition avalanche - "streamer" et propagation (figure 1.4 (b))

Lorsque l'avalanche primaire rejoint l'anode, au moment où son amplification est maximum et où la zone faiblement ionisée se crée, le "streamer" va se former. Il va ensuite se propager et croître de l'anode vers la cathode. Cette croissance est causée par des avalanches secondaires qui se créent au voisinage de la tête du "streamer". Elles sont initiées par des électrons émis par photo-ionisation. Ces électrons sont

rapidement attirés dans le “streamer” et se mélangent aux ions issus de l’avalanche primaire pour former un plasma quasi-neutre. Les ions de l’avalanche secondaire, se déplaçant bien plus lentement que les électrons, sont à leur tour intégrés à la tête du “streamer”. Ils forment la nouvelle tête, chargée positivement, du “streamer” qui s’étend de cette manière. Ces charges attirent à leur tour les électrons issus d’une deuxième génération d’avalanche secondaire et ainsi de suite jusqu’à rejoindre la cathode.

Cette description correspond à la propagation d’un “streamer” positif, comme on peut l’observer avec une distance inter-électrode faible et une sur-tension peu élevée, ce qui est le cas pour les DBD. Lorsque la distance inter-électrodes est grande et que la sur-tension appliquée est importante, un “streamer” négatif peut se propager. Dans ce cas, le champ de charge d’espace de l’avalanche primaire peut être suffisamment grand pour initier un “streamer” avant d’atteindre l’anode et la transition avalanche - “streamer” a lieu dans l’espace inter-électrodes.

- Etablissement d’un canal de décharge (figure 1.4 (c))

Une fois que le “streamer” a rejoint l’anode, la phase de claquage est terminée et un *filament*, mince canal de décharge partiellement ionisé, se forme. Dans une DBD, la présence du diélectrique empêche la transition du filament à l’*arc* (canal hautement ionisé), figure 1.1 (a), et limite sa durée de vie à une dizaine de nanosecondes.

Une *décharge filamentaire* est par définition composée d’une multitude de filaments, initiés par un claquage de type “streamer”, apparaissant de manière aléatoire et indépendante dans l’espace inter-électrode. Suivant la densité d’avalanches primaires simultanées, ce type de claquage peut aussi conduire à une décharge homogène dite “par couplage de streamer” [32, 33].

Dans une DBD à la pression atmosphérique il est possible, sous certaines conditions [18, 34], de générer une décharge luminescente ou de Townsend selon le gaz utilisé. Les paragraphes précédents ont montré que pour obtenir un claquage de type Townsend la croissance de l’avalanche primaire ne doit pas être trop rapide. A haute pression il est possible de limiter cette croissance en générant suffisamment d’électrons sous faible champ [34]. En présence de gaz rares ou d’azote il est possible de générer ces électrons par l’intermédiaire des espèces métastables [34, 35]. Dans ces conditions, ces processus remettent en cause la règle du produit pd .

1.1.2 Caractéristiques d’une DBD

Cette section décrit les différents régimes de décharge ainsi que les moyens d’obtenir une décharge homogène à la pression atmosphérique.

Trois régimes de décharge

La section précédente a mis en évidence deux types de décharge en fonction du mode de claquage du gaz : décharge filamentaire et décharge homogène (de townsend ou lumi-

nescente). Il existe un troisième type de décharge qui dérive de la décharge homogène, il s'agit de la *décharge multi-pics*. Ces différentes décharges ou *régimes de décharge* se distinguent par leurs caractéristiques électriques (figure 1.5) : évolution du *courant de décharge* (I_2), de la *tension d'alimentation* (U_2) et de la *tension aux bornes du plasma*, généralement appelée *tension gaz* (U_{gaz}).

Le *régime filamentaire* se caractérise par une multitude de décharges de courte durée distribuées aléatoirement dans l'espace inter-électrodes. Ceci se traduit sur les traces de courant par une forêt de pulses très courts (quelques nanosecondes) dont la distribution est non reproductible d'une décharge à la suivante (figure 1.5 (a)).

Le *régime homogène* comprend deux types de décharge : la décharge luminescente (observée dans les gaz rares) ou de Townsend (observée en azote).

Une *décharge luminescente*, comme celle obtenue en hélium, est caractérisée par un seul pulse de courant par demi période, d'une durée de quelque microsecondes (figure 1.5 (b)). Cette caractéristique intrinsèque de la décharge luminescente suggère un développement unique de la décharge dans tout l'espace inter-électrodes.

Il en est de même pour la *décharge de Townsend* observée en azote (figure 1.5 (b)), mais le pulse de courant qui apparaît à chaque demi période est plus étendu, d'une durée de quelques dizaines de microsecondes.

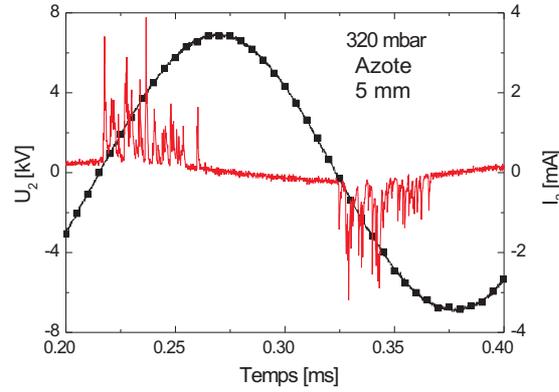
Dans chaque cas la forme du courant est identique d'une décharge à la suivante, quelle que soit l'alternance, positive ou négative.

La *transition vers le régime filamentaire* a lieu lorsque l'on augmente la puissance et/ou que le taux d'impuretés ou de gaz électronégatif devient trop important. La pression joue un rôle important en azote car on observe une *transition vers le régime multi-pics*, en dessous de 300 mbar.

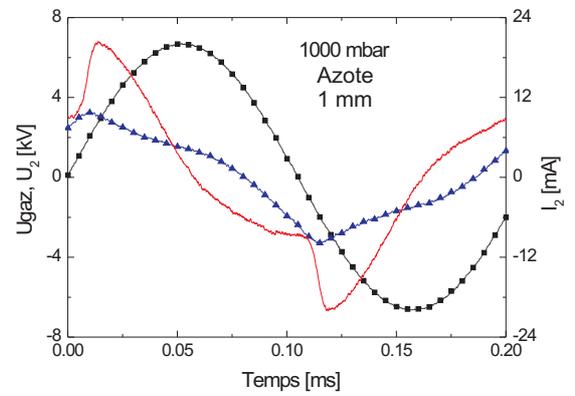
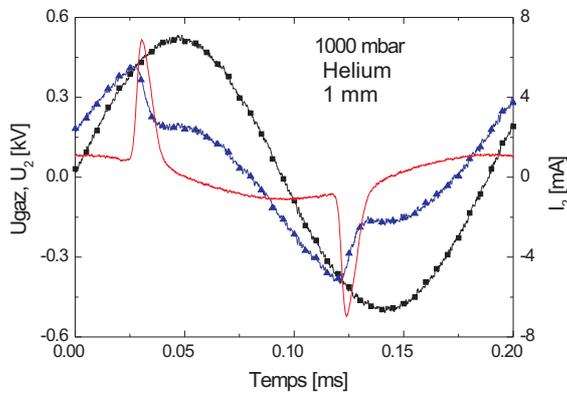
Le *régime multi-pics*, issu d'une décharge luminescente ou de Townsend, se caractérise par une multiplication des décharges au sein même d'une demi-période. A la différence du régime filamentaire, ce phénomène est entièrement reproductible d'une demi-période à la suivante. D'autre part, la durée des multi-pics (de l'ordre de la microseconde) est relativement longue par rapport au régime filamentaire et l'intensité du courant est du même ordre de grandeur qu'en régime homogène.

Ce régime observé pour la première fois par Bartnikas [36] est une dégénérescence du régime luminescent/de townsend lorsque l'on augmente la tension appliquée au gaz ou que l'on ajoute des impuretés (oxygène notamment) [37, 38]. Akishev *et al* [39] attribuent la formation de ces multi-pics à une résistance négative dans la région de chute cathodique : le premier pulse de courant correspond au claquage du gaz et à l'apparition de la chute cathodique, alors que les pulses suivant sont dus à une oscillation de la chute cathodique qui dure jusqu'à l'alternance suivante. Pour Mangolini *et al* [40, 41] et Golubovskii *et al* [42], cette succession de pulses de courant correspond à un développement radial de la décharge d'un pulse à l'autre. A contrario, les mesures expérimentales et les simulations de Yuan *et al* [43, 44] montrent que la formation des multi-pics est essentiellement un phénomène uni-dimensionnel sans inhomogénéités latérales.

(a)



(b)



(c)

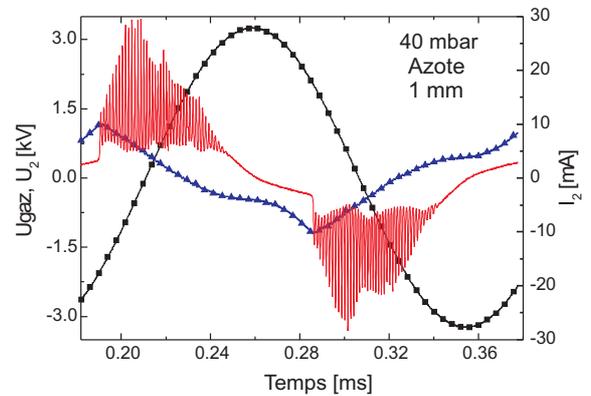
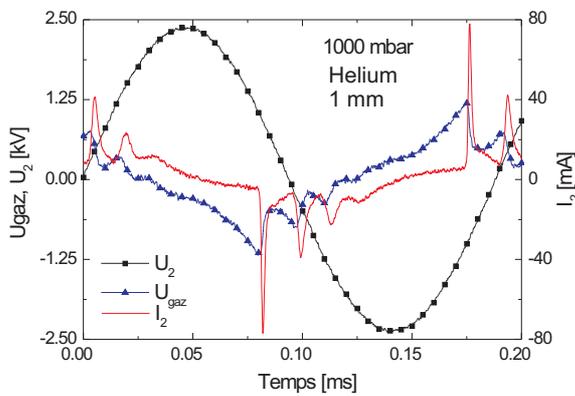


FIG. 1.5: Caractéristiques électriques, à 5kHz avec un flux de gaz de 3 slm, d'une décharge (a) filamentaire, (b) lumineuse (hélium) et de Townsend (azote), (c) multi-pics. Dans chaque cas sont précisés en légende, la pression de travail, le gaz utilisé et la distance inter-électrode.

D'autre part, de récentes simulations [45, 46] ont démontré la propagation spatiale du claquage pour une décharge lumineuse en hélium. Le champ induit par les charges d'espace serait à l'origine de la propagation axiale et radiale du front d'ionisation.

Conditions d'obtention d'une décharge homogène

Afin d'obtenir une DBD homogène à la pression atmosphérique, un certain nombre de conditions doivent être remplies. Ces conditions empiriques ont été énoncées pour la première fois par Kogoma *et al* en 1988 et 1990 [18,47].

Pour résumer ces conditions en les complétant par les recherches menées depuis, on peut dire que pour obtenir une DBD homogène à la pression atmosphérique il est nécessaire de :

- (a) choisir une distance inter-électrodes et des matériaux appropriés (électrodes et diélectriques).
- (b) maîtriser la composition gazeuse et le taux d'impuretés.
- (c) contrôler l'alimentation de la décharge : fréquence appropriée (\sim kHz), haute tension et accord d'impédance.

Ces trois points sont détaillés ci-après.

(a) Distance inter-électrode et diélectrique

Le matériaux diélectrique empêche la transition à l'arc en limitant le courant. La distance entre les électrodes est elle aussi critique, mais dépend du type de gaz utilisé. Ainsi, avec une distance inter-électrodes de 5 mm il sera possible d'obtenir une décharge lumineuse en hélium alors qu'en azote la limite de la décharge de Townsend se situe à 2 mm (3.1.1). D'autre part, les conditions de surface, accumulation de charges [48], leur nature, PEN ou alumine [49], polymère [50] modifient (i) le coefficient d'émission secondaire (γ) ainsi que (ii) la nature des produits gravés issus des surfaces et leur concentration. Ces impuretés sont autant de "quencheurs" potentiels de métastables qui jouent un rôle déterminant pour la stabilité de la décharge [51].

(b) Composition gazeuse

Massines *et al* ont montré [35] que la décharge homogène obtenue en hélium et plus généralement dans un gaz rare est de type lumineuse (comme celle initiée à basse pression) alors qu'en azote elle est de type Townsend. Dans les deux cas, les impuretés jouent un rôle primordial pour la génération et l'entretien de la décharge ("quenching des métastables"). L'hélium est le gaz qui permet d'obtenir le plus facilement une décharge lumineuse homogène à la pression atmosphérique. Il en est de même pour tous les autres gaz rares utilisés avec des impuretés (mélange de Penning) [52], mais la décharge est plus difficile à amorcer car le niveau d'excitation des espèces métastables créées est bien moins élevé que celui des métastables d'hélium. L'ajout d'un gaz réactif ou électro-négatif comme l'oxygène, même en faible proportion, peut faire transiter la décharge vers

le régime filamentaire [37, 53].

(c) *Alimentation*

La fréquence utilisée est en général de l'ordre du kilohertz, avec une tension d'alimentation de quelques kilovolts. En fonction du gaz, de la pression de travail et du type de barrière il est important de pouvoir adapter la charge au circuit d'alimentation à l'aide d'un circuit d'adaptation d'impédance (inductance et capacité). Une régulation active du circuit électrique peut aussi aider à contrôler le type de décharge en limitant le di/dt lors de l'amorçage de la décharge [49].

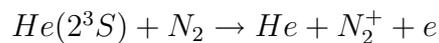
Mécanismes d'entretien d'une décharge homogène

La condition d'entretien de la décharge est la production en nombre suffisant d'électrons germes entre deux décharges afin d'amorcer la décharge sous faible champ à l'alternance suivante. Massines *et al* [34] ont montré que ce processus est intimement lié aux espèces métastables et à l'ionisation Penning. En fonction du gaz, comme précisé précédemment, cette interaction aboutit à une décharge de Townsend ou luminescente dont la physique a été décrite à l'aide de mesures et de simulations effectuées par l'équipe de Massines [52] et de Golubovskii [54]. Ces mécanismes sont présentés ci-dessous en fonction du type de gaz (gaz rare ou azote).

Helium et gaz rares

Dans les gaz rares, un mélange de Penning [21] est nécessaire à l'établissement et à l'entretien de la décharge. L'hélium représente un cas particulier étant donné le niveau d'énergie de ses métastables : 20.6 et 19.8 eV. Il est potentiellement capable d'ioniser n'importe quelle impureté présente dans le réacteur.

Ainsi en présence d'impuretés d'azote (seuil d'ionisation = 15.6 eV), l'ionisation Penning [24] est décrite par l'équation :



Pour l'argon, dont le niveau d'énergie des métastables est respectivement 11.7 et 11.5 eV, il est nécessaire d'ajouter un gaz ayant un seuil d'ionisation plus faible comme le NH_3 (10.2 eV) pour obtenir l'ionisation Penning [21]. La présence de métastables et d'impuretés permet la création d'électrons germe en quantité suffisante afin de générer une décharge sous faible champ avec un claquage de type Townsend. Cette tension de claquage plus basse ainsi qu'une sur-tension très faible pour entretenir la décharge permet d'éviter un claquage de type "streamer" malgré la haute pression (figure 1.3 (a)). L'activité permanente des métastables permet d'entretenir la décharge en fournissant un nombre d'électrons germes suffisant d'une décharge à la suivante.

Dans ces gaz, Massines *et al* [35] ont montré que la décharge est de type luminescente sub-normale (figure 1.1). Ce type de décharge instable est caractérisé par une tension aux bornes du gaz qui décroît alors que le courant augmente (figure 1.5 (b)). Ceci est dû à la

phase de charge du diélectrique qui ne laisse pas le temps à la décharge de se stabiliser en régime luminescent normal [35].

Azote

En azote, l'interaction des métastables à la cathode permet l'émission d'électrons secondaires en nombre suffisant pour limiter le champ et générer un claquage de type Townsend [35]. On évite ainsi la formation trop rapide d'une avalanche électronique qui aboutirait à un claquage de type "streamer".

Après le claquage, la tension gaz continue de croître légèrement puis diminue très lentement alors que le courant augmente (figure 1.5 (b)). Ces caractéristiques correspondent à une décharge de Townsend. Le coefficient d'émission secondaire à la cathode peut être augmenté par la charge des diélectriques et le piégeage d'électrons en surface d'une décharge à la suivante. Ceci offre une source supplémentaire d'électrons pouvant être libérés par l'interaction des métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ à la cathode [55]. Les métastables sont présents en grande quantité à proximité de la cathode du fait de l'absence de colonne positive. Ainsi, d'une décharge à l'autre, plus la concentration en métastables est importante, plus la génération d'électrons germes est grande. Ce phénomène permet un claquage sous faible champ évitant ainsi la formation de filaments. La contribution de l'ionisation Penning en azote est limitée par le "quenching" des métastables $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ par l'azote [54].

Quel que soit le type de gaz, ces processus sont limités par la quantité d'impuretés et la composition du mélange gazeux. Les impuretés extraites des surfaces des diélectriques ou provenant du réacteur sont autant de "quencheurs" de métastables potentiels (hydrogène et oxygène). Une destruction importante de ces métastables peut déstabiliser la décharge et la faire transiter en régime filamentaire. C'est pourquoi l'ajout d'un substrat polymère peut limiter, en fonction de la puissance injectée, le domaine de fonctionnement de la décharge homogène. Les espèces gravées par le plasma en surface du polymère sont autant d'impuretés qui vont "quencher" les métastables et faire transiter la décharge en régime filamentaire. De la même manière, l'ajout d'oxygène - électronégatif en plus de son aptitude à "quencher" les métastables - ou l'interaction avec un composé réactif tel que le silane ou l'hexaméthylsiloxane peut faire transiter la décharge en régime filamentaire même pour des concentrations de quelques dizaines de ppm.

La physique de la décharge homogène à la pression atmosphérique est relativement bien comprise. Il reste cependant quelques questions ouvertes, notamment concernant les processus liés à la formation de la toute première décharge [49]. L'origine de la préionisation peut être attribuée aux ions, aux collisions entre métastables [34, 54] ou à la désorption des électrons en surface des diélectriques [54].

1.2 Déposition de couches minces par DBD

Cette section propose une brève introduction à la déposition de couches mince d'oxyde de silicium (SiO_x) à partir des techniques actuellement utilisées à basse pression : procédés

de dépôt chimique en phase vapeur, CVD-PECVD (Chemical Vapor Deposition et Plasma Enhanced-CVD). Les principales différences entre procédés basse et haute pression sont ensuite présentées et enfin un aperçu des techniques de dépôt par DBD à la pression atmosphérique est proposé.

Les procédés PECVD mettent en jeu des gaz réactifs qui sont dissociés et qui réagissent chimiquement entre eux, à l'aide d'un apport d'énergie (plasma), afin de former un dépôt solide et chimiquement stable. Les différentes étapes de ce procédé sont illustrées sur la figure 1.6 et décrites ci-après :

- (a) activation chimique primaire : dissociation par impact électronique afin de produire des radicaux libres.
 - (b) diffusion des radicaux vers la surface du substrat.
 - (c) ou réactions avec d'autres radicaux ou molécules pour produire des molécules de précurseur gazeux.
 - (d) diffusion des précurseur à la surface.
 - (e) gaz qui atteint le substrat sans avoir réagi.
 - (f) gaz directement pompé.
 - (g) *Processus hétérogènes* : les espèces arrivant sur le substrat peuvent être adsorbées à la surface du substrat et réagir pour former le dépôt. Les produits de ces réactions ("by-products") sont ensuite pompés. Les réactions de surfaces sont activées par bombardement ionique et électronique et par chauffage du substrat.
- Processus homogènes* : en fonction des conditions expérimentales, les espèces peuvent réagir en phase gazeuse. Les produits de réactions peuvent ensuite être incorporés au dépôt ou évacués. Cette chimie en phase gazeuse est aussi sources de formation de particules dans le plasma (nucléation homogène).

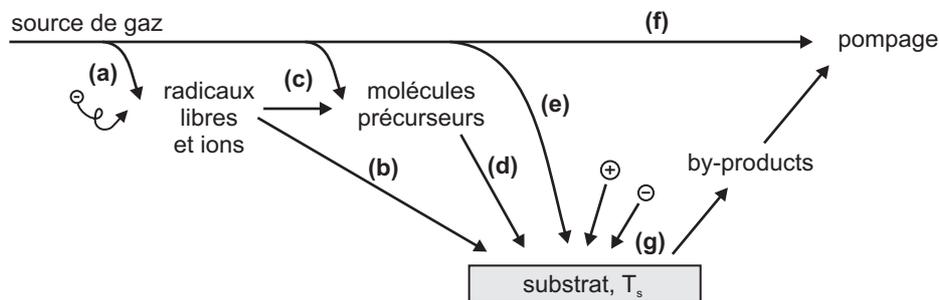


FIG. 1.6: Etapes de réaction dans un procédé PECVD (d'après [56]).

La figure précédente décrivait les différentes réactions que peut subir une molécule

entrant dans un plasma. Il est maintenant intéressant d'estimer la contribution de chacun des processus agissant sur cette molécule et leur dépendance en fonction de la pression et de la puissance injectée dans le plasma.

Ces estimations permettent de se faire une première idée lors du développement d'un nouveau procédé et de voir l'influence des différents paramètres du plasma (pression de travail, puissance, géométrie, flux de gaz, dilution, etc.). Dans ce but, la figure 1.7, présente une adaptation du diagramme cinétique de Smith [57] dans les conditions d'une DBD pour la déposition de couches minces de SiO_x (mélange oxygène/hexaméthylsiloxane hautement dilué en azote). Ce diagramme offre une vue des processus dominants (en termes de fréquence de réaction) en fonction des paramètres plasma.

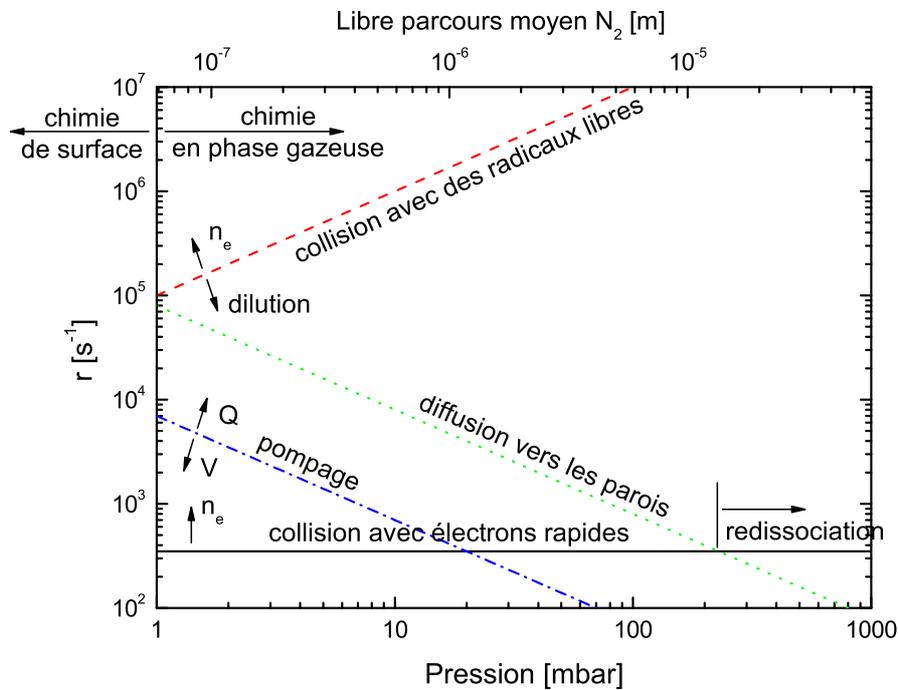


FIG. 1.7: Fréquence approximative des différents événements que peut subir une molécule dans une décharge lumineuse. Adapté de [56] p. 529 et [57].

La pression de départ de notre étude correspond à la plus haute pression (1 mbar) de travail des procédés CVD conventionnels. Dans la gamme de pression 1-1000 mbar, le fait de restreindre la taille du réacteur (distance inter-électrodes de l'ordre du millimètre), condition nécessaire à l'obtention d'une DBD, a permis de décaler le diagramme original de Smith vers les hautes pressions. Cependant, les flux de gaz importants utilisés afin d'obtenir une dilution élevée, font du pompage un processus dominant par rapport à la diffusion. C'est un des inconvénients des procédés réactifs à haute pression où la majorité du gaz injecté est utilisé comme gaz de dilution (azote ou helium) et est perdu à travers

le pompage avant même de réagir. Un autre inconvénient est la balance entre l'énergie injectée pour exciter le plasma - plus particulièrement les niveaux vibrationnels d'azote - et l'énergie réellement utilisée pour réaliser la chimie nécessaire à l'obtention du dépôt.

Autour de 100 mbar, l'événement le plus fréquent est la collision avec un radical. De ce fait, si le taux de réaction est grand, la réaction aura lieu avant que la molécule ou le radical ne diffuse à la surface.

L'impact électronique reste la réaction la moins fréquente sur toute la gamme de pression, elle augmente avec la puissance (n_e plus grand). En revanche les collisions avec les radicaux dominant la chimie (réactions thermo-chimiques) en dépit de la présence d'électrons rapides.

A haute pression, la diffusion vers les parois devient encore moins fréquente que l'impact électronique, comme le montre le croisement autour de 200 mbar. Ainsi on pourra observer une redissociation des molécules précurseurs avant qu'elles n'atteignent une surface et se déposent. Ce phénomène est d'autant plus important que la puissance est grande. La grande réactivité des précurseurs résultant de cette redissociation contribue à la formation de particules en phase gazeuse. Phénomène courant à haute pression ou haute puissance.

Il faut descendre en dessous de quelques millibars pour atteindre un régime où la chimie de surface est prépondérante (diffusion vers les parois par rapport à la collision avec les radicaux). Dans cette zone, un radical une fois formé diffusera à la surface avant de réagir avec un autre radical. Dans ce régime, les réactions qui forment le dépôt dépendent moins de la formation de précurseurs en phase gazeuse et sont au contraire dominées par les réactions des radicaux à la surface. A ces mêmes pressions, les molécules réactives sont aussi pompées beaucoup plus rapidement avant qu'elles ne soient dissociées, ce qui réduit d'autant plus la proportion de réactif utilisé.

Ces quelques estimations, pour une DBD en régime luminescent, mettent en avant les problèmes que l'on peut rencontrer dans un procédé de dépôt haute pression. Chaque droite peut bien évidemment être décalée l'une par rapport à l'autre afin de trouver des points de fonctionnement en ajustant dilution, puissance, pompage, etc.

Enfin le régime de décharge peut aussi influencer ces processus. Les estimations précédentes sont valables pour une décharge luminescente, mais en régime filamentaire les fréquences sont sans doute légèrement modifiées car la densité d'énergie au sein d'un filament est beaucoup plus importante (n_e élevé) et la localisation spatiale de la décharge, en fonction de la densité de filaments, peut modifier l'interaction avec le gaz. Il va donc de soit que de travailler à hautes pressions pour un procédé de dépôt de SiO_x n'est pas sans risques et que nous serons confrontés à la production de particules et à une chimie en phase gazeuse différente des procédés classiques basse pression. C'est tout l'intérêt de l'étude menée dans cette thèse afin d'évaluer l'effet de la pression sur les dépôts et d'explorer une nouvelle fenêtre de procédé.

La déposition de couches minces de SiO_x assistée par DBD à la pression atmosphérique est une application relativement récente des DBD et reste un domaine assez peu exploré. Sawada *et al* [58] sont des pionniers dans ce domaine, c'est aussi de leur labora-

toire qu'ont été proposées les premières études sur les DBD luminescentes [18,47]. Ils ont réalisé les premières couches à partir de composés organosilicés tel que le tetraethoxysilane (TEOS) ou l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) mélangé à l'oxygène et dilué en helium. Les dépôts sont comparables à ceux obtenus sous vide par procédé PECVD. Thyen *et al* [59] ont réalisés des études similaires avec une DBD filamentaire en mélange tetramethylsilane (TMS) ou TEOS et oxygène dilué en argon ou azote. Ils ont observé la formation de particules en cour de croissance du film et un manque de cohésion des couches. Les travaux de Massines *et al* ont portés sur la déposition par DBD de type Townsend en mélanges N_2O/SiH_4 [60–62] puis $N_2O/HMDSO$ [8] dilués en azote. Les résultats avec le silane donnent des couches denses contrôlées par croissance de radicaux avec incorporation de particules nanométriques. La chimie est dominée par les réactions en volume où les métastables d'azote contribuent activement à la dissociation de N_2O . Avec l'HMDSO en faible concentration (4 ppm) les résultats obtenus sont complètement différents : pas de formation de particules et couche de composition quasi-stoechiométrique sur toute la longueur de déposition. Les métastables d'azote jouent un rôle important d'activation des molécules et radicaux d'HMDSO. Ce sont par ailleurs presque les seuls à discuter de la formation de particules à la pression atmosphérique en $N_2O/SiH_4/N_2$ [63,64]. Sonnenfeld *et al* [10] ainsi que Schmidt-Szaloski *et al* [12] ont étudié différents précurseurs organosilicés, gaz oxydants et diluants. Trunec *et al* [11] ont réalisé des couches à partir de mélange HMDSO et hexamethyldisilazane (HMDSN) dilué en azote et Foest *et al* [9] en HMDSO/He.

1.3 Les plasmas poudreux

La déposition de couches minces à partir de composés silicés (silane, HMDSO, TEOS, etc.) s'accompagne souvent d'une production de particules qui peuvent modifier les propriétés du plasma, ainsi que la qualité et l'efficacité du dépôt [65]. Une partie des radicaux issus de la dissociation des molécules se recombine (polymérisation) et s'agglomère pour former ces particules.

Ces phénomènes ont été largement étudiés notamment dans les procédés PECVD où la contamination particulaire *in situ* est un problème récurrent [6,66].

Pour ces mêmes raisons la production de particules lors de la déposition de couches minces de SiO_x à la pression atmosphérique est problématique. L'étude de la formation de particules ainsi que leur production, leur filtration ou encore le traitement de surfaces de particules à cette pression sont des sujets d'actualité [67].

Le fait d'augmenter la densité de gaz en augmentant la pression favorise et accélère les processus de formation des particules. L'étude de ces phénomènes fait l'objet de la dernière section de cette thèse. Nous ne considérerons pas la production de particules par interaction entre plasma et surfaces en gaz non réactif (He, N_2 , etc.); nous nous focaliserons par contre sur la physico-chimie de ces phénomènes en plasma d'HMDSO/ O_2 dilué en azote.

A ce jour, l'état des connaissances sur la formation des particules en HMDSO/ O_2 ne permet pas d'expliquer les étapes primaires de développement des particules, ainsi

que leur nucléation et coagulation [6, 68, 69]. En revanche, la production de particules en silane et en mélange silane/oxygène a été largement étudiée de part sa popularité dans les procédés basse pression pour la déposition de silicium amorphe ou de SiO_x [65, 66, 70, 71].

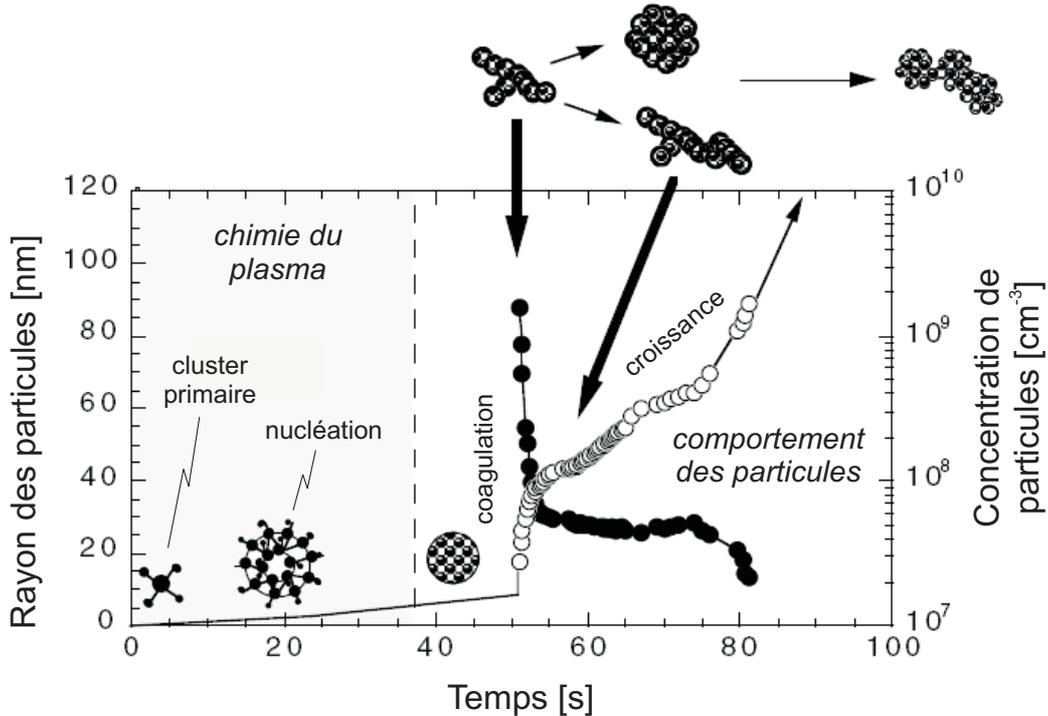


FIG. 1.8: Développement temporel de la taille des particules ($-\circ-$) et de leur concentration ($-\bullet-$) dans un plasma RF de silane [66].

La formation de particules dans une décharge est présentée sur la figure 1.8 et décrite ci-après.

On distingue quatre étapes de croissance des particules [6, 66] :

1. Formation des clusters primaires :

Dans le plasma, les ions positifs sont accélérés vers les surfaces par le champ électrique de la gaine alors que les ions négatifs sont piégés dans le plasma. Ces derniers se recombinaient avec des radicaux issus de la dissociation d'un monomère [72]. C'est dans cette phase, à l'échelle atomique, que les agrégats primaires, dits "clusters" primaires, se forment.

2. Croissance du cluster et nucléation :

Alors que la taille des clusters augmente, leur charge totale commence à fluctuer. Les particules primaires obtenues sont alternativement positives, négatives ou neutres et leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres [73]. Durant cette phase, c'est la chimie du plasma qui dicte la formation des particules.

3. Coagulation :

Lorsque les particules primaires atteignent une concentration critique, un processus de croissance et d'agglomération très rapide commence. En quelques instants, la taille des particules augmente jusqu'à quelques dizaines de nanomètres alors que sa concentration chute brutalement, mais la fraction volumique de ces espèces varie peu. Après coagulation les macro-particules piégées dans le plasma deviennent multichargées négativement.

4. Croissance :

Les particules macroscopiques piégées dans la décharge croissent de manière indépendante jusqu'à une taille micrométrique par condensation de monomères neutres ou ioniques.

Pour ces mêmes procédés à la pression atmosphérique, de récentes études en mélange $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ montrent une rapide déplétion du monomère et une importante production de particules dès l'épuisement du précurseur [35]. L'utilisation de l'HMDSO comme précurseur organosilicé semble être une bonne alternative au silane [8]. C'est un composé non réactif au contact de l'air et qui se trouve sous forme liquide dans les conditions de température et de pression standards. Il ne nécessite donc pas d'installation spéciale comme pour le silane (installation pour gaz toxiques). Les processus de formation de particules avec ce précurseur sont plus complexes et moins étudiés qu'en silane, pour les procédés basse pression [68,69] et pour ceux à la pression atmosphérique [67].

D'autre part, la décharge en présence d'HMDSO - dans notre cas - n'est pas lumineuse mais constituée d'une multitude de filaments. L'interaction filament-surface peut aussi être une source de formation hétérogène de particules primaires favorisant une croissance par coalescence et condensation [67]

Jidenko et Borra ont aussi discuté de la dynamique de ces particules dans de récentes publications [67,74]. Ils ont recensé les différentes forces agissant sur les particules à haute pression et mis en évidence la compétition entre les processus de collection et d'extraction des particules dans une DBD. Dans ce type de décharge, les forces prépondérantes à la pression atmosphérique semblent être la force électrostatique et la force de poussée des neutres (flux du gaz diluant) [67].

Pression, température, concentration en monomère, dilution, puissance et temps de résidence sont autant de paramètres qui influencent ces mécanismes de formation. Ils sont généralement étroitement liés, ce qui rend les mesures expérimentales et la modélisation difficiles.

Les principales méthodes de mesure *in situ* de croissance des particules sont : la spectrométrie de masse [75,76] (observation des espèces neutre et chargées de la chimie initiale,

analyse des précurseurs et des ions négatifs), la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier, FTIR [69, 76] (identification des liaisons chimiques, mesures de déplétion, de concentration en carbone et hydrogène). Etant donné la configuration des réacteurs DBD (distance inter-électrodes de quelques millimètres) et les densités de gaz à haute pression, ces diagnostics sont peu adaptés aux procédés à la pression atmosphérique. En revanche, des méthodes optiques de mesure de diffusion Mie-Rayleigh permettent de déterminer la taille et la densité des particules (section 2.4).

Chapitre 2

Dispositif expérimental et diagnostics

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé durant cette thèse, les différents diagnostics qui ont servi à la caractérisation de la décharge, les méthodes d'analyse de surface employées, ainsi que le dispositif et la technique de mesure de lumière diffusée par les particules.

2.1 Réacteur plasma

Le réacteur plasma qui a servi à cette étude est composé de trois parties : l'alimentation électrique, les électrodes et le système de distribution de gaz et de pompage. Il a été en grande partie développé et construit au sein du CRPP dans le cadre de cette thèse. Cette section décrit les caractéristiques de chacune de ces parties.

Le réacteur d'origine, mis à disposition par Tetra Pak, était composé d'une chambre en plexiglas - prévue pour travailler à la pression atmosphérique (aspiration permettant une légère dépression et un renouvellement du gaz) - et d'électrodes en aluminium de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ et d' 1 cm d'épaisseur. Des disques en verre de différentes épaisseurs ou un film polymère constituaient la barrière diélectrique. Le circuit d'alimentation et d'adaptation d'impédance comprenait un amplificateur de puissance, un transformateur et une bobine d'accord. Une étude a permis de développer un nouveau système d'électrodes plus résistantes et de trouver un transformateur mieux adapté à la gamme de fréquence de travail.

2.1.1 Alimentation électrique et accord d'impédance

Le système d'alimentation électrique d'une décharge à barrière diélectrique est un des éléments clé pour le contrôle et la stabilité de la décharge. Un soin particulier doit être apporté à son développement et à sa construction afin d'éviter les problèmes de claquage et de plasmas parasites, mais aussi pour garantir la sécurité de l'expérimentateur.

Le circuit électrique utilisé est schématisé sur la figure 2.1. Il est composé d'un amplificateur moyenne fréquence TitanTM Series (Compact Power Co. [77]) ayant une bande passante de 20Hz à 20kHz et une puissance de sortie de 1kVA (130 V/8 A). Un générateur de fonction fournit un signal sinusoïdal en entrée de l'amplificateur. Ce signal est élevé

en tension par l'intermédiaire d'un transformateur haute tension (AteSYS-Montoux [78]) à large bande passante (1-20 kHz), ayant un rapport de transformation moyen de 77 et une puissance admissible de 3 kVA. Le maximum de tension disponible au secondaire sur cette gamme de fréquence est de $10 \text{ kV}_{\text{eff}}$.

Un circuit d'adaptation d'impédance est connecté en parallèle au secondaire du transformateur. Il est composé de deux capacités variables en continu (0-400 pF) et d'une inductance commutable (19 positions, de 0 à 213 mH). Ce circuit a été optimisé à l'aide de simulations sous P-Spice (OrCad [79]) : dimensionnement de la bobine et des capacités, ajustement du coefficient de qualité en intégrant les différents éléments du circuit et notamment le circuit équivalent du transformateur. Il garantit une utilisation optimale de l'amplificateur par une adaptation en temps réel de la charge en fonction de la pression de travail, des électrodes et du gaz utilisé. Les dispositifs de mesures électriques sont décrits au paragraphe 2.2.1.

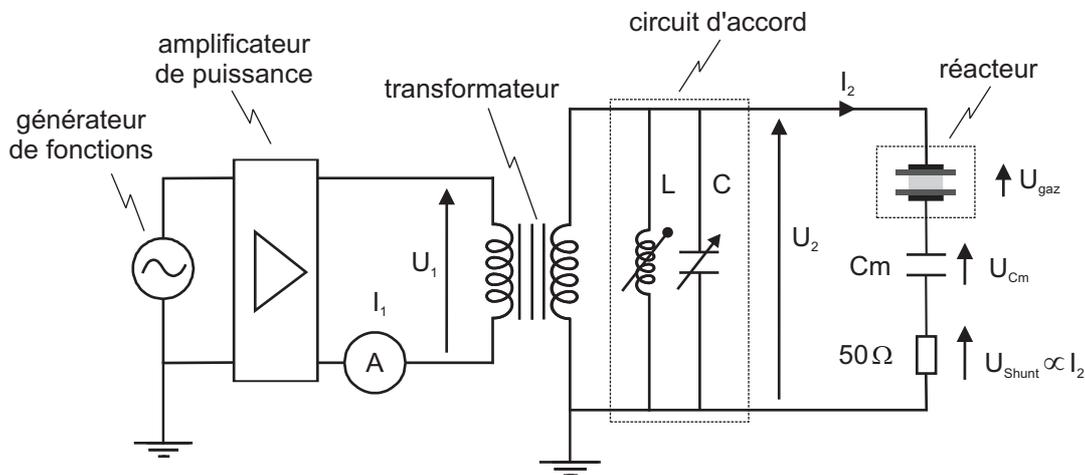


FIG. 2.1: Circuit électrique.

2.1.2 Réacteur et électrodes

Le réacteur est composé d'une chambre à vide cylindrique de 23 litres, en acier inoxydable, de 250 mm de diamètre sur 350 mm de hauteur. La flasque supérieure est équipée d'un dispositif à soufflet supportant l'électrode supérieure et permettant d'ajuster l'espace inter-électrodes de 0 à 30 mm. Un système de trois vis disposées à 120° permet d'ajuster le parallélisme de l'ensemble. Cette flasque comporte également des piquages pour l'amenée de gaz, le pompage et les jauges de mesure de pression. La figure 2.2 présente différentes vues du réacteur.

La chambre comporte trois fenêtres d'observation en quartz (deux de 160 mm et une de 100 mm de diamètre) à 90° pour les diagnostics optiques. Un passage à vide haute tension (céramique et gainage teflon) permet d'alimenter l'électrode inférieure. L'électrode supérieure est reliée à la masse. Les supports d'électrodes sont en teflon avec un insert en cuivre assurant le contact électrique. Toutes les parties au potentiel sont gainées en

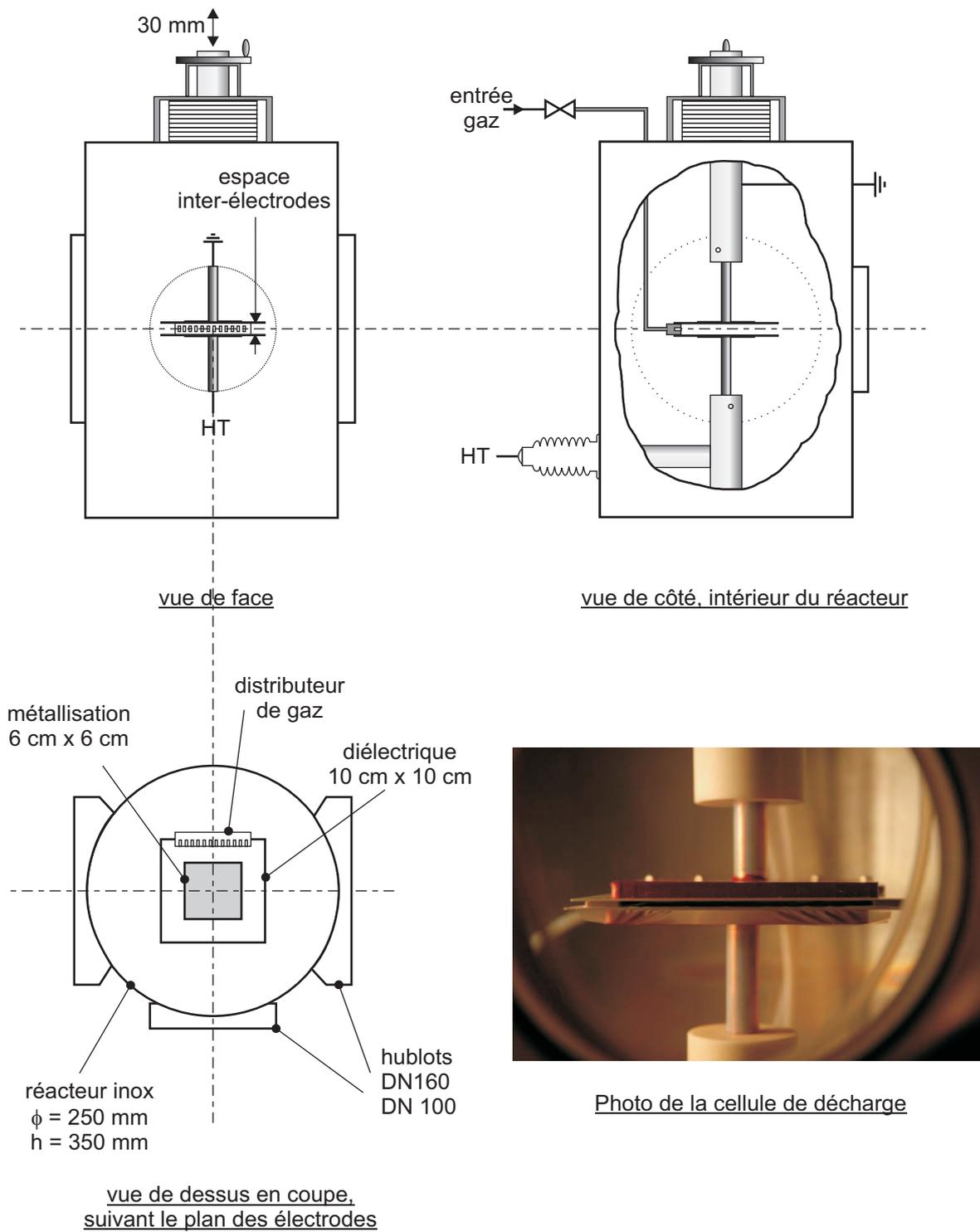


FIG. 2.2: Réacteur à plasma.

teflon afin d'éviter l'apparition de plasmas parasites : microdécharges à haute pression ou "glow" à plus basse pression.

La conception des électrodes est inspirée du système développé dans le cadre de la thèse de N. Gherardi [80]. Elles sont réalisées par sérigraphie de pâte d'argent sur un substrat en céramique (Al_2O_3 , 96% ou 99.6%, 0.635 ou 1 mm d'épaisseur). L'ensemble est chauffé pour éliminer toute trace de solvant, puis recuit. Cette technique garantit un parfait contact entre électrode (métallisation) et diélectrique. On évite ainsi les microdécharges qui pourraient apparaître à l'interface entre une électrode et un diélectrique plaqué dessus (ionisation de la lame d'air les séparant). Un plot de fixation en cuivre est collé sur l'électrode à l'aide d'une résine epoxy conductrice. Il permet de fixer l'électrode à son support dans le réacteur. L'ensemble est recouvert de silicone ou d'araldite afin d'éviter les claquages (effets de bords du fait de la faible épaisseur de métallisation $\sim 10 \mu\text{m}$) et les plasmas parasites. Pour ces mêmes raisons, la taille des diélectriques est surdimensionnée par rapport à celle de la métallisation.

Deux tailles d'électrodes ont été utilisées durant cette étude. Pour les expériences en gaz non réactif, les électrodes sont rectangulaires, avec une surface de métallisation de 2 cm \times 12 cm et une céramique de 5 cm \times 15 cm et 1 mm d'épaisseur. Pour la déposition de couches minces de SiO_x , des électrodes carrées, métallisées sur une surface de 6 cm \times 6 cm (céramiques 10 cm \times 10 cm, 0.635 mm d'épaisseur) ont été utilisées. Cette surface plus importante a été choisie en vue des mesures du taux de perméation à l'oxygène (OTR), nécessitant un diamètre d'analyse de 40 mm. Les dépôts sont réalisés sur des substrats en PET (analyses OTR, XRF et XPS) ou en PE (analyses FTIR-ATR et AFM) tendus sur les électrodes par adhésion sur la silicone recouvrant le dos des électrodes. Ces même électrodes sont utilisées pour l'étude de la formation de particules, mais sans substrat.

2.1.3 Pompage et distribution de gaz

Le contrôle de l'atmosphère de travail est un élément crucial étant donné le rôle important que jouent les impuretés sur le régime de décharge. Ainsi, après un pompage jusqu'au vide limite (3×10^{-3} mbar), le mélange gazeux est injecté entre les électrodes jusqu'à l'obtention de la pression désirée en ajustant la vanne de régulation en amont de la pompe. La pression dans la chambre à vide est mesurée à l'aide d'une jauge Pirani (Balzers TPR 010, contrôleur TPG 035, gamme de mesure de 10^{-3} à 100 mbar) et d'une jauge capacitive (Pfeiffer CMR 261, contrôleur Single Gauge, gamme de mesure de 0.1 à 1100 mbar). Le dispositif utilisé est décrit dans la figure 2.3.

Afin de couvrir la large gamme de pression de cette étude (de quelques millibars à la pression atmosphérique), une pompe à vis Cobra DL 0080 A (Busch [81], 80 m³/h à 60 Hz, vide limite 3×10^{-3} mbar) a été utilisée. Elle garantit un taux de compression important afin d'éviter les remontées d'air dans la chambre ; une vitesse de pompage élevée pour travailler jusqu'à quelques millibars avec des flux de gaz importants (jusqu'à 6 slm) ; un vide limite suffisamment bas pour que le taux d'impuretés dans le réacteur soit faible.

Pour ces mêmes raisons, les gaz utilisés sont relativement purs : N₂ 50, He 46, Ar 48, O₂ 35. La mesure de débit est assurée par des débitmètres massiques pour O₂, 200 sccm, et N₂ vecteur, 1000 sccm (Bronkhorst) et des débitmètres massiques-thermiques

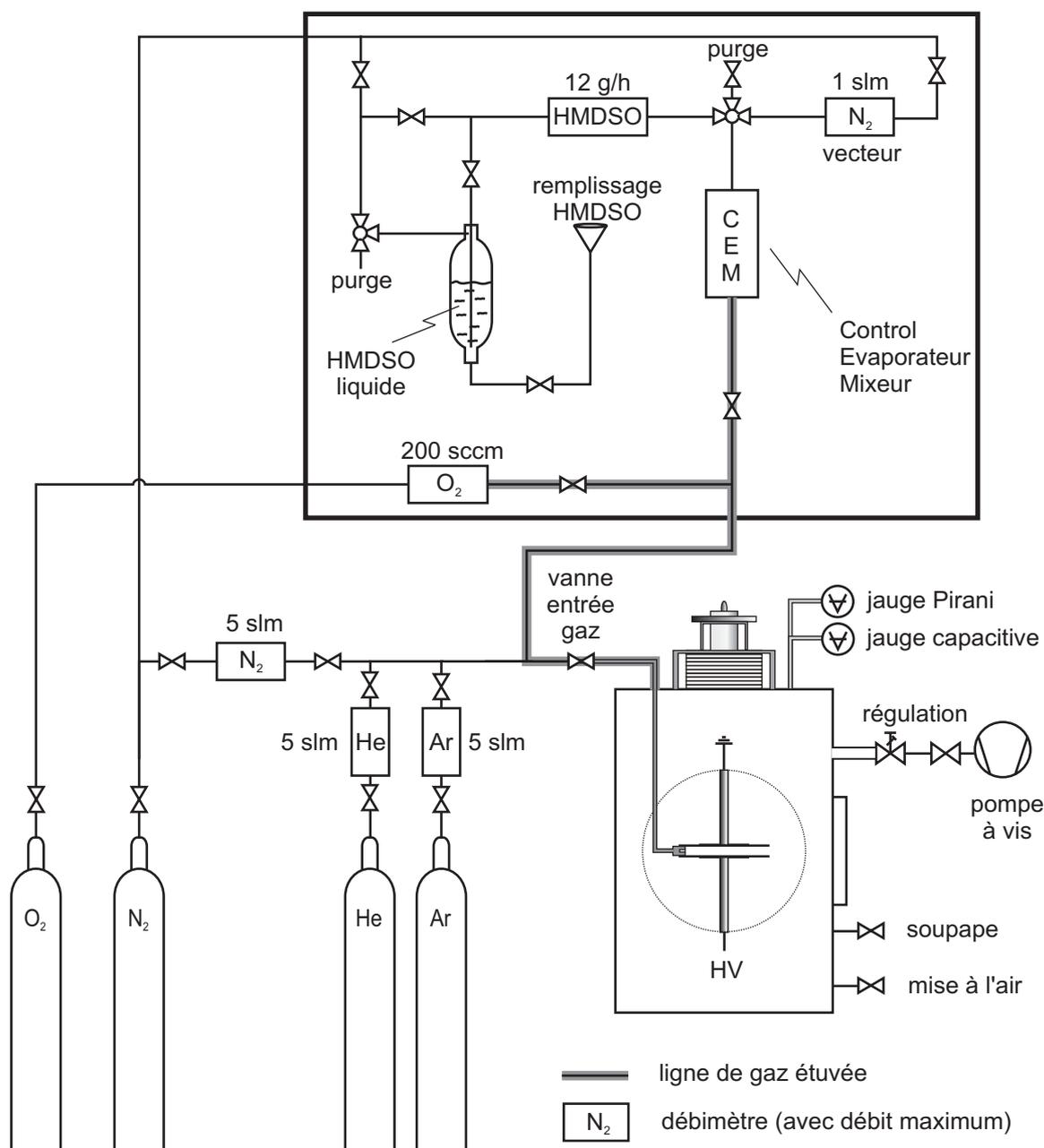


FIG. 2.3: Système de distribution de gaz.

pour les gaz de dilution N_2 , He et Ar, 5 slm (Red-y, Vögtlin). Le précurseur choisi pour la déposition de couches minces de SiO_x est un monomère organosilicé : l'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO, $C_6H_{18}OSi_2$, $\geq 98.5\%$, Fluka), qui se présente sous forme liquide à pression et température ambiante. L'avantage d'un tel précurseur est sa facilité de mise en oeuvre, il s'évapore à $80^\circ C$ et ne nécessite aucune installation de sécurité particulière, rendant son utilisation plus simple en vue d'une application industrielle. Un système "CEM" (Control-Evaporation-Mixing, Bronkhorst) de mélange avec évaporation contrôlée

et régulation permet d'ajuster le flux d'HMDSO. Il est composé d'un réservoir d'HMDSO liquide pressurisé avec de l'azote, d'un débitmètre liquide, d'une vanne de régulation et de mélange avec un gaz porteur (azote), et d'un évaporateur. En sortie de ce dispositif, la ligne est étuvée à 80°C jusqu'à l'entrée du réacteur afin d'éviter toute recondensation du monomère.

Avec les électrodes rectangulaires, le gaz est injecté à l'aide d'un tube silicone fendu, fixé sur la longueur des électrodes. Pour la déposition de couches SiO_x , électrodes carrées, on utilise un diffuseur de gaz comportant 19 trous rectangulaires (0.5 mm \times 2 mm) répartis sur une largeur de 80 mm et une hauteur ajustable de 1 à 3 mm en fonction de l'espace inter-électrodes choisi.

Pour des raisons de sécurité, le réacteur est équipé d'une soupape de surpression réglée à 1200 mbar.

2.2 Analyse du plasma

2.2.1 Caractérisation électrique

Le schéma électrique équivalent de la cellule de décharge (figure 2.4) permet de décomposer le réacteur en deux parties : la barrière diélectrique (2 céramiques) équivalente à une capacité C_d et le plasma équivalent à la capacité du gaz (gainés du plasma) en parallèle avec la résistance du plasma.

Les mesures électriques, présentées figure 2.1 et sur le schéma 2.4, constituent un moyen non intrusif simple pour la détermination de certains paramètres du plasma : régime de décharge, puissance (I_1 , U_1), tension d'alimentation (U_2), tension gaz - correspondant à la tension aux bornes du plasma - (U_{gaz}), courant de décharge (I_2).

Le courant de décharge est mesuré à l'aide d'un shunt 50 Ω . La chute de tension résultant de l'ajout de cette résistance en série avec le réacteur est négligeable devant U_2 . Un câble coaxial est connecté au shunt et à l'oscilloscope en couplage 1 M Ω par l'intermédiaire d'un connecteur série 50 ohms et de deux diodes, afin de protéger l'entrée de l'oscilloscope. L'impédance équivalente vue de l'entrée de l'oscilloscope est donc de 25 Ω , le courant est ainsi proportionnel au 1/25 de la tension U_{shunt} mesurée aux bornes du shunt. Ce courant représente la valeur *totale* du courant passant dans le réacteur : somme du courant capacitif (courant de déplacement dans les diélectriques) et du courant plasma (courant de conduction).

La tension gaz, est calculée selon la méthode proposée en référence [82]. A partir des mesures de la tension U_{C_m} aux bornes de la capacité $C_m = 1$ nF, placée en série avec le réacteur, et de la tension secondaire U_2 , il est possible de calculer U_{gaz} selon le principe du diviseur capacitif.

Si l'on considère que le rapport U_d/U_{C_m} reste constant quelle que soit la valeur de C_{gaz} et de R durant la décharge, on peut calculer la valeur de U_{gaz} . Le rapport U_d/U_{C_m} peut être calculé pour une géométrie d'électrodes et une fréquence données en prenant

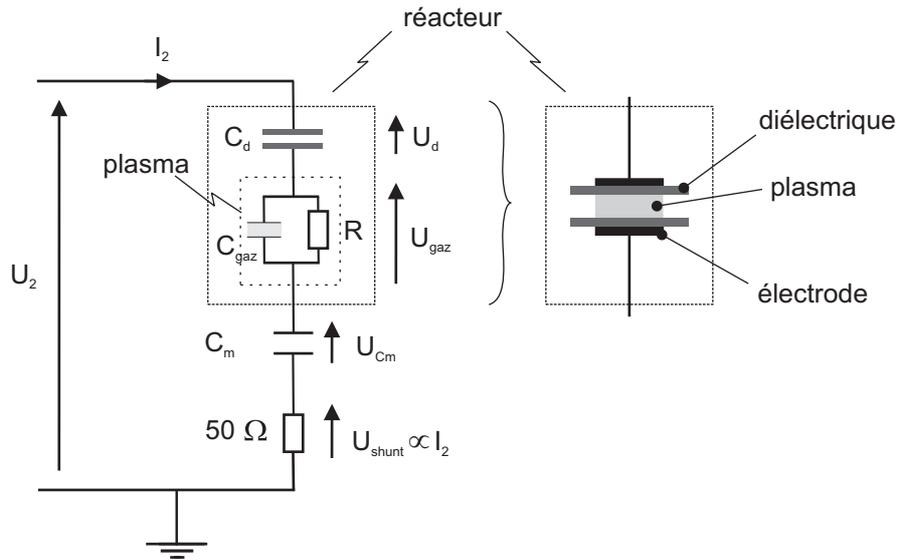


FIG. 2.4: Circuit électrique équivalent.

une distance inter-électrodes nulle. Dans ce cas,

$$k = \frac{U_d}{U_{C_m}} = \frac{Z_d}{Z_{C_m}} = \frac{C_d}{C_m}$$

Pour une distance inter-électrodes donnée, on trouve pour la tension gaz :

$$U_{gaz} = U_2 - U_d - U_{C_m} - U_{shunt} \cong U_2 - U_d - U_{C_m} \text{ car } U_{shunt} \text{ est négligeable.}$$

$$\text{Or, } U_d = k \cdot U_{C_m} \text{ soit } U_{gaz} = U_2 - (k + 1) \cdot U_{C_m}$$

En pratique, le rapport k est calculé sur une série de mesures de U_2 et U_{C_m} avec un espace inter-électrode nul.

Une sonde haute tension (Lecroy PPE 20kV, $\times 1000$, BP = 100 MHz) et une sonde moyenne tension (PMK PHV 622, $\times 100$, BP = 300 MHz) sont utilisées pour mesurer U_2 et U_{C_m} respectivement. Tous ces signaux sont visualisés à l'aide d'un oscilloscope (Lecroy Waverunner LT344, 500 Ms/s, BP = 500 MHz, ou Wavepro 950, 4 Gs/s, BP = 1 GHz) et transférés sur un PC pour le traitement des données sous Matlab.

Les mesures de courant et de tension (figure 2.1) au primaire du transformateur permettent de déterminer la puissance en sortie de l'amplificateur avec un wattmètre (Norma AC/DC power analyser D5235). Ce dernier mesure aussi le $\cos \varphi$ du circuit, ce qui permet d'ajuster le circuit d'accord afin d'adapter la charge et donc d'optimiser la puissance transmise.

2.2.2 Mesure de l'intensité de la lumière émise par le plasma

L'évolution temporelle de l'intensité de la lumière émise par le plasma pendant une décharge est mesurée avec un photomultiplicateur (Hamamatsu H6780, sensibilité spec-

trale 200 - 800 nm, temps de réponse 0.78 ns). Le photomultiplicateur collecte la lumière d'un côté de la décharge comme indiqué sur la figure 2.5. Ce photo-courant est amplifié (amplificateur Hamamatsu C6438, DC-50MHz) pour une meilleure sensibilité et mesuré à l'oscilloscope. Ces mesures qualitatives permettent de comparer et de valider les mesures électriques et notamment de vérifier le régime de décharge.

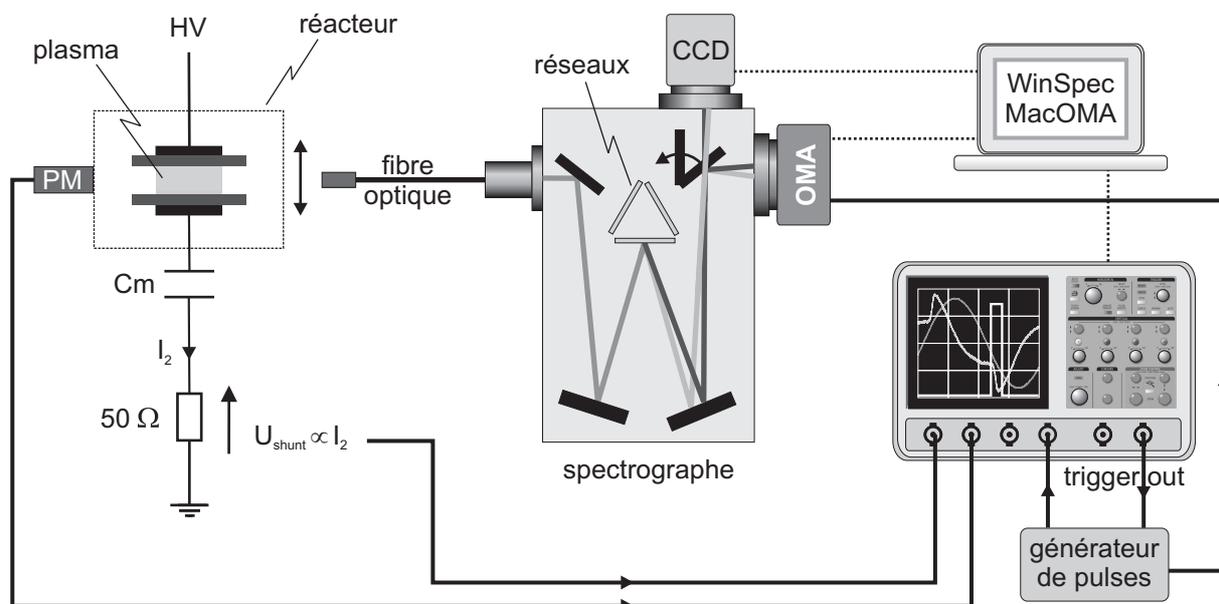


FIG. 2.5: Diagnostics optiques.

2.2.3 Spectroscopie d'émission optique en continu et résolue en temps

La spectroscopie d'émission optique est un diagnostic non-intrusif basé sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma. Cette technique d'analyse permet d'identifier les différentes espèces excitées émettant dans le spectre de la lumière visible.

La figure 2.5 présente le schéma général du dispositif expérimental utilisé. La lumière émise par le plasma est focalisée par une lentille sur une fibre optique ou un faisceau de 16 fibres optiques en quartz pour des mesures résolues spatialement ou afin de collecter plus de lumière. Ces fibres sont reliées à un monochromateur dans lequel la lumière est dispersée par un réseau de diffraction et détectée par un capteur CCD ou par une barrette de photodiodes (OMA).

Le monochromateur a une longueur focale de 0.75 m (SpectraPro 750i, Acton Research Corporation) avec trois réseaux de diffraction (150, 600 et un réseau holographique à 1800 traits/mm). Il dispose de deux ports de sortie sélectionnables en pivotant un miroir. L'un est équipé d'une caméra CCD (Spec-10 :400B, Princeton Instruments, refroidie à l'azote liquide, 16 bit, 1340 × 400 pixels), pour les mesures spectrales en continu, l'autre d'une barrette de 700 photodiodes couplées à un MCP (Microchannel Plate, voir paragraphe

2.2.4) et à un OMA (Optical Multichannel Analyser, OMA III, Princeton Applied Research, 14 bit, 100 ns - 10 ms d'exposition) pour les mesures résolues en temps. Les spectres sont transmis sur un ordinateur à l'aide de WinSpec (CCD) et de MacOMA (OMA).

La spectroscopie résolue en temps permet de suivre l'évolution des espèces présentes dans le plasma durant une décharge. La lumière est collectée durant une très courte période de la décharge. Un générateur de pulse est utilisé pour piloter le MCP et ainsi ajuster le temps d'exposition des photodiodes à 8 μ s. Ce dernier est synchronisé avec le pulse de courant et un délai variable est imposé pour balayer une période du cycle. On obtient ainsi une succession de spectres décrivant l'évolution des espèces pendant une décharge. Chaque spectre est obtenu par accumulation de lumière de milliers de décharges.

2.2.4 Imagerie rapide

L'imagerie rapide est un outil idéal pour explorer temporellement et spatialement l'évolution du plasma. Elle permet de suivre les différentes phases de développement de la décharge entre les électrodes avec des temps d'exposition relativement courts (quelques nanosecondes). Ces images sont acquises sur une caméra CCD intensifiée (ICCD PI-MAX, Princeton Instrument, 16 bit, exposition < 2 ns, 1024×1024 pixels). Étant donné la faible quantité de lumière émise par le plasma, il est nécessaire d'intensifier cette lumière. Ceci est fait, dans la caméra, par un microcanal d'amplification (MCP : microchannel plate). Les photons incidents sont transformés en électrons par une photocathode, ces électrons sont multipliés dans le MCP et finalement retransformés en photons par un écran fluorescent. Le MCP fait aussi office d'obturateur ultra-rapide : une inversion du champ électrique bloque les électrons dans le MCP.

La caméra permet aussi d'accumuler sur le CCD plusieurs images prises à un même instant donné dans la période de la décharge, afin d'améliorer encore la sensibilité. Le logiciel de commande (WinSpec) permet d'ajuster le temps d'exposition et le délais par rapport au déclenchement qui est fait sur le signal de courant mesuré à l'oscilloscope. Un objectif grand angle est utilisé pour focaliser l'image de l'espace inter-électrodes sur la CCD. La caméra est placée perpendiculairement à l'axe des électrodes face au côté le plus long (12 cm), la lumière émise est ainsi intégrée sur la profondeur de la décharge (2 cm).

2.3 Caractérisation des dépôts

Cette section décrit les différentes techniques d'analyse de la composition (FTIR-ATR et XPS), de la structure (AFM, SEM et XRF) et de la perméation (OTR) des dépôts réalisés. Ces mesures ont été effectuées à Tetra Pak et à l'EPFL, mis à part l'analyse XPS effectuée par le laboratoire Biophy Research [83].

2.3.1 Spectroscopie infrarouge en réflexion totale (ATR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) permet de déterminer la nature des liaisons chimiques d'un composé. Un échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique d'énergie comparable à

l'énergie de vibration des liaisons ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) qui le constitue. Suivant la géométrie, la symétrie, la nature des liaisons et la masse du composé, ce rayonnement sera plus ou moins absorbé. Ainsi, un matériau de composition et structure chimique donné peut être identifié en fonction de ses bandes d'absorption caractéristiques. Cette absorption a lieu lorsque le rayonnement incident excite une liaison suivant ses différents modes vibrationnels. On en distingue trois :

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

La figure 2.6 décrit le schéma d'un spectromètre FTIR-ATR.

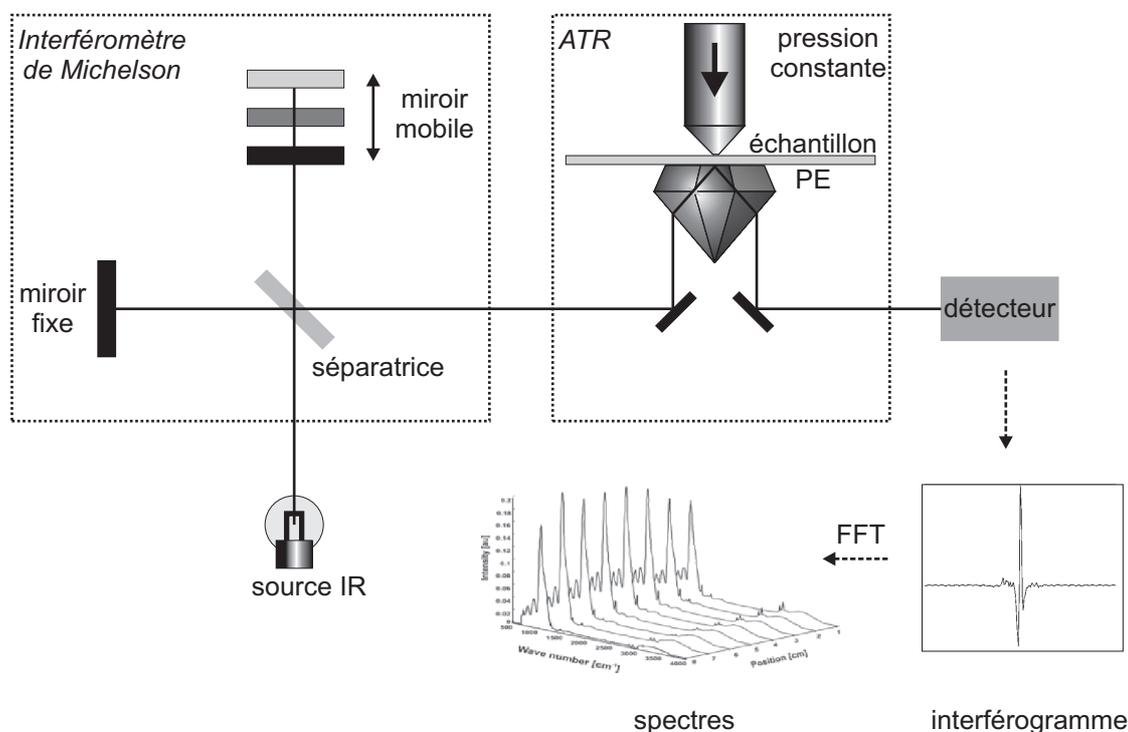


FIG. 2.6: Spectromètre IR à transformée de Fourier, avec module ATR.

Ces mesures ont été réalisées par Fabien Coursimault à Tetra Pak. Le spectromètre utilisé est un Nicolet Magna-IR 750 (Thermo [84]) muni d'un module “ATR” (Réflexion Totale Atténuée) Spectra-Tech Foundation Thunderdome (Thermo) avec cristal de Germanium. Ce module permet de focaliser le faisceau IR incident sur une petite section d'échantillon (quelques cm^2) avec une profondeur de pénétration de l'ordre du micromètre. L'échantillon est placé au dessus d'un cristal qui guide le faisceau. Ce dernier se réfléchit dans l'échantillon avant de repartir vers le détecteur. Il est donc important d'assurer un bon contact entre l'échantillon et le cristal. Ceci est assuré en exerçant une pression constante entre l'échantillon et le cristal. La couche déposée sur le substrat polymère est

analysée en 6 ou 8 points le long du flux de gaz. On obtient ainsi un profil FTIR de la couche entre l'entrée et la sortie de la décharge.

Afin de s'affranchir des bandes d'absorption du PET qui coïncident en partie avec celles du SiO_x , pour ces analyses FTIR les dépôts ont été effectués sur un substrat en PE.

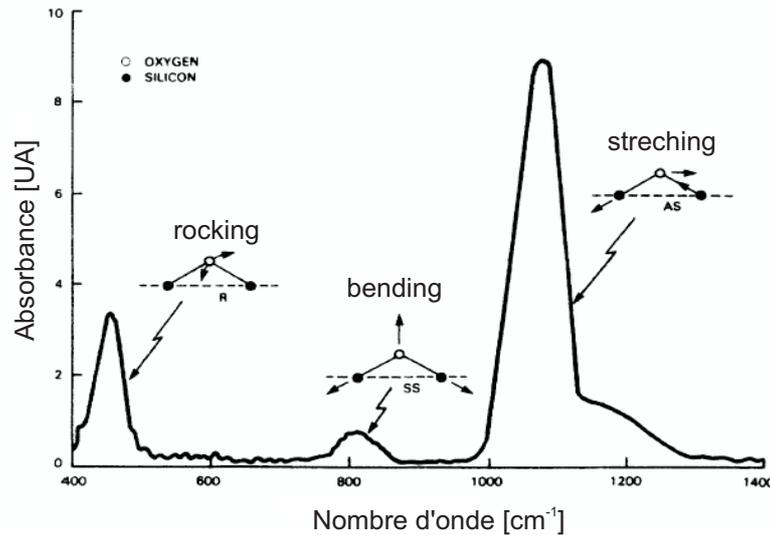


FIG. 2.7: Spectre d'absorption de l'oxyde de silicium amorphe [85].

Le spectre d'absorption typique de l'oxyde de silicium amorphe est représenté sur la figure 2.7. La couche a été obtenue par croissance d'un oxyde thermique à 1000°C de 100 nm d'épaisseur sur un wafer de silicium (100) [85]. Il présente les 3 bandes vibrationnelles d'absorption caractéristiques de la liaison Si-O-Si :

- "rocking" $\approx 457 \text{ cm}^{-1}$
- "bending" $\approx 810 \text{ cm}^{-1}$
- "stretching" que l'on peut séparer en 2 modes $\text{AS1} \approx 1076$ et $\text{AS2} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.2 Analyse XPS

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS, aussi connue sous le nom d'analyse ESCA : *electron spectroscopy for chemical analysis*, spectroscopie d'électron pour analyse chimique) est une technique d'analyse chimique permettant de déterminer la composition élémentaire de la surface analysée. Les spectres XPS sont obtenus en irradiant une surface avec un faisceau de rayons X et en mesurant simultanément l'énergie cinétique et le nombre d'électrons émis par effet photoélectrique par la surface analysée. Ces analyses ont permis d'identifier la composition de la couche déposée à différents points de la décharge (en entrée et en sortie) sur une profondeur d'environ 10 nm.

2.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Cette technique d'analyse appliquée aux polymères permet de déterminer leur morphologie ainsi que leurs propriétés de surface et notamment leur rugosité.

Le principe de l'AFM est basé sur la détection des forces inter-atomiques qui s'exercent entre une pointe idéalement atomique supportée par un levier et la surface d'un échantillon. Le schéma de principe de l'AFM est présenté à la figure 2.8

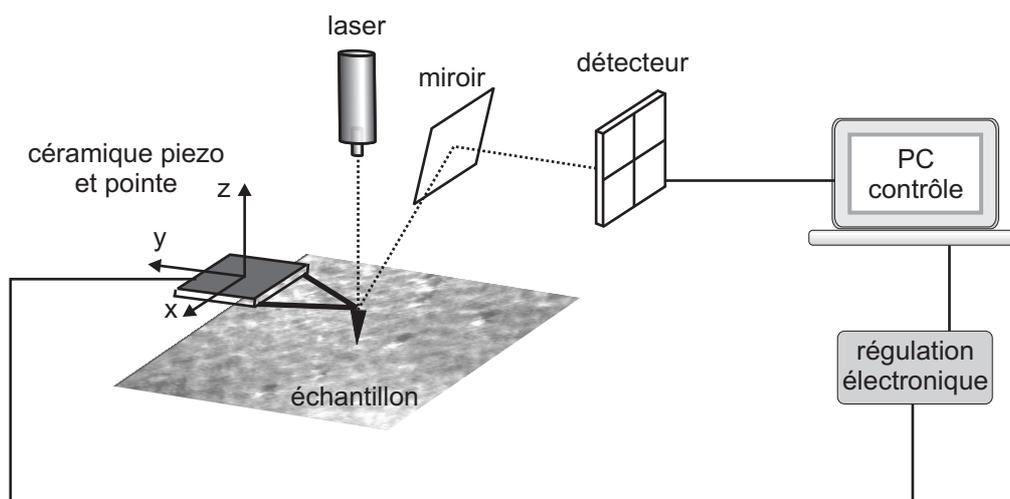


FIG. 2.8: Schéma de principe de l'AFM.

La pointe se déplace en x , y et z grâce à un système de céramiques piezo-électriques. Sa déflexion est mesurée par un laser focalisé à l'extrémité du levier. Un photodétecteur collecte la réflexion du laser et permet de mesurer les variations locales des forces.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM (mode contacts, modes résonnant, etc.), le plus approprié pour l'analyse de surfaces polymère étant le mode "tapping" ou contact intermittent. Ce mode permet de traverser la couche de contamination présente sur la surface à analyser en faisant osciller la pointe. Ceci permet aussi d'éviter les forces de friction, car la pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon. Un système d'asservissement ajuste en permanence la position de la sonde perpendiculairement à la surface et permet ainsi de suivre la morphologie de l'échantillon. Le mode contraste de phase a aussi été utilisé en mode "tapping". Il met en évidence les régions de propriétés de surface différentes en mesurant le déphasage entre les oscillations de la pointe et celles du piezo qui l'entraîne.

Les mesures AFM ont été réalisées à Tetra Pak avec un Nanoscope III (Digital Instrument) utilisé en mode "tapping" et contraste de phase sur des couches déposées sur un substrat de PE.

2.3.4 Analyse SEM

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM, Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière.

Un faisceau d'électron très fin balaie point par point la surface de l'échantillon à analyser. Sous l'impact du faisceau électronique, des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires ou des rayonnements électromagnétiques (suivant l'énergie des électrons primaires) sont émis par l'échantillon. Différents détecteurs recueillent ces électrons ou ces rayonnements et les convertissent en image.

Les échantillons étant en polyéthylène, ils ont tout d'abord été "clivés" dans l'azote liquide, puis métallisés (déposition d'une couche d'environ 20 nm de carbone, transparente aux électrons) pour pouvoir être analysés. Cette métallisation permet d'écouler le flux d'électrons émis et minimise ainsi les phénomènes de charge induisant des déplacements d'images.

Ces mesures ont été réalisées au CIME (Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique) à l'EPFL. L'appareillage utilisé est un Philips XL30 FEG, en mode de détection d'électrons secondaires.

2.3.5 Analyse XRF

La spectrométrie de fluorescence X (XRF, X-Ray Fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire par fluorescence de rayons X. Un échantillon est bombardé avec des rayons X qu'il va réémettre (fluorescence X). Le spectre d'émission de ces rayons X secondaires est caractéristique de la composition de l'échantillon et l'on peut ainsi déterminer sa composition élémentaire. L'analyse du spectre se fait de deux manières : par analyse dispersive en longueur d'onde ou par analyse dispersive en énergie. Dans notre cas, c'est cette dernière technique qui a été utilisée.

Si la composition de la couche et du substrat analysés est constante l'analyse XRF peut aussi être utilisée pour la mesure d'épaisseur [86]. Pour une couche de SiO₂ dont l'épaisseur est inférieure à 9 μm , l'intensité de Si augmente proportionnellement à l'épaisseur de la couche. Ainsi, après une procédure de calibration, il est possible de déterminer l'épaisseur de la couche déposée en mesurant l'intensité de Si.

Ces mesures ont été réalisées à Tetra Pak. L'appareillage utilisé est un Philips MiniPal PW 4025. Il permet des mesures d'épaisseur de couche de SiO₂ sur film polymère avec une précision de ± 1 nm entre 0 et 20 nm d'épaisseur. La mesure est réalisée au centre de l'échantillon, sur un diamètre de 25 mm.

2.3.6 Mesure de perméabilité à l'oxygène (OTR)

Cette technique d'analyse permet de mesurer la perméation à l'oxygène de la couche déposée. C'est cette analyse qui va déterminer la qualité barrière de la couche, l'objectif étant de minimiser le taux de perméation à l'oxygène à quelques $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$.

Le taux de transmission d'oxygène (Oxygen Transmission Rate, OTR) se mesure sur un diamètre de 40 mm directement sur l'échantillon à l'aide d'un appareillage OXTRAN 2/61 (Mocon). Ces mesures ont été réalisées à Tetra Pak.

La figure 2.9 décrit le dispositif expérimental de mesure. Un substrat en PET 12 μm avec dépôt SiO_x est positionné entre les deux cavités dans une cellule de mesure à la pression atmosphérique. La cavité de mesure est purgée par un flux de gaz vecteur N₂,

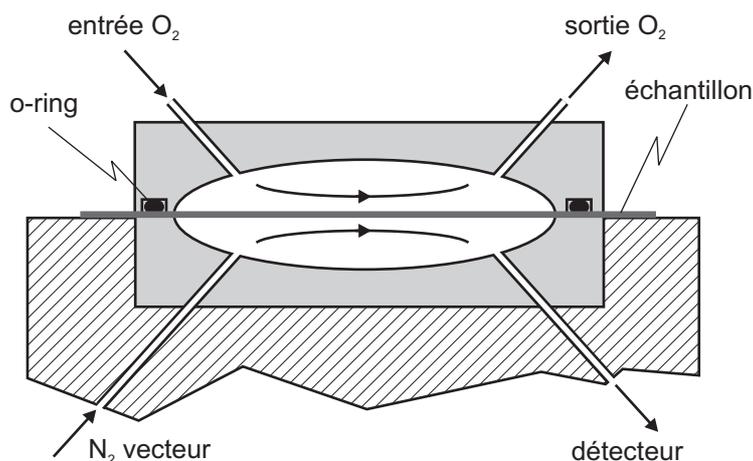


FIG. 2.9: Vue en coupe du système de mesure OTR.

alors que dans l'autre cavité circule de l'oxygène. Suivant la perméabilité de l'ensemble "substrat + dépôt" une certaine quantité d'oxygène est transmise à la cavité de mesure et transportée vers le détecteur par le gaz vecteur.

La valeur OTR calculée correspond au rapport de la quantité d'oxygène transmise par unité de temps et de surface ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$) :

$$\text{OTR} = \frac{\text{Quantité } (\text{O}_2)}{\text{Aire} \times \text{Temps}}$$

2.4 Diffusion élastique de lumière par les particules

Les phénomènes de diffusion de la lumière sont observables au quotidien : fumées, brouillard, etc. L'exemple historique le plus relevant est la couleur du ciel. Leonardo da Vinci disait dans son traité de la peinture [87] : "*J'affirme que l'azur que nous voyons dans l'atmosphère n'est pas sa couleur propre, mais est causé par une humidité chaude qui s'évapore en particules très petites et invisibles et qui est frappée par les rayons du soleil et devient lumineuse sous le noir des immenses ténèbres (...)*". Suivirent près de 450 ans plus tard les expériences et calculs de John Tyndall [88] et de John William Strutt, plus connu sous le nom de Lord Rayleigh [89,90]. En 1871 Rayleigh détermine, par le calcul, l'ordre de grandeur du nombre de centres diffusants actifs pour l'azur du ciel : il en trouva 10^{19} par cm^3 et attribua ce nombre aux molécules de l'air atmosphérique.

De la même manière, dans un plasma, le faisceau lumineux d'un laser sera diffusé par la présence de particules sur le chemin optique. Cette section est consacrée à une présentation sommaire de la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère et de son approximation pour les particules dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente, la théorie de Rayleigh. La dernière partie discute des calculs et des méthodes de mesure de diffusion, ainsi que de leurs limitations.

2.4.1 Théorie de Lorentz-Mie et approximation de Rayleigh

La diffusion par une particule peut être considérée comme un ensemble de dipôles oscillant sous l'effet d'un champ de radiation incident. Ces dipôles rayonnent à la même fréquence dans toutes les directions. Le champ total diffusé, mesuré en un point donné, est la superposition de tous les champs rayonnés par les dipôles élémentaires en tenant compte de leurs phases respectives. De ce fait, le champ diffusé va dépendre fortement de l'angle d'observation, de la forme et de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente, de la polarisation de l'onde incidente et diffusée, et des propriétés du matériau (indice de réfraction). La figure 2.10 illustre ceci en présentant les diagrammes polaires d'intensité diffusée en fonction de la taille de la particule. Si la particule est petite devant la longueur d'onde, la dépendance angulaire est faible (diffusion de Rayleigh) alors que la diffusion vers l'avant prédomine pour les grandes particules.

Pour les très grandes particules, la diffusion est décrite par les lois de la diffraction et de l'optique géométrique.

Théorie de Lorenz-Mie :

Mie et Debye ont développé quasi-simultanément en 1908-1909 une théorie sur la diffusion de lumière par une sphère [91, 92] sur la base des travaux réalisés par Lorenz [93] 28 ans auparavant. Plusieurs ouvrages [94, 95] traitent du développement mathématique de cette théorie, nous ne présentons ci-après que l'expression des champs diffusés par une particule sphérique. Ces expressions sont issues de la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques.

La diffusion d'une onde plane polarisée par une particule sphérique, isotrope et homogène résulte en un champ électrique diffusé que l'on peut décomposer en deux polarisations particulières : parallèle (//) et perpendiculaire (\perp) au plan de diffusion (figure 2.11).

Le champ électrique de l'onde diffusée (E_s) s'exprime en fonction du champ incident (E_i), des coefficients complexes d'une matrice de diffusion en amplitude (S_1 et S_2) et de la polarisation suivant l'équation [94] :

$$\begin{bmatrix} E_{//} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_s = \frac{-e^{ik(R-z)}}{ikR} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{//} \\ E_{\perp} \end{bmatrix}_i$$

où k est le vecteur d'onde du milieu environnant, R la distance d'observation ($R \gg r$, rayon de la particule) et z l'abscisse du point d'observation par rapport à la particule. Les coefficients de diffusion en amplitude (S_1 et S_2) dépendent de l'angle de diffusion θ , de l'indice de réfraction relatif, du rayon de la particule et de la longueur d'onde incidente. Ils peuvent être déterminés en utilisant la routine BHMIE du livre de Bohren et Huffman [94]. La figure 2.11 montre que la diffusion par une particule sphérique conserve les polarisations purement parallèles et perpendiculaires au plan de diffusion quel que soit l'angle de diffusion. Ainsi, l'absence d'une intensité diffusée avec des polarisations incidentes et diffusées croisées est un signe de la présence de particules sphériques dans le volume diffusant.

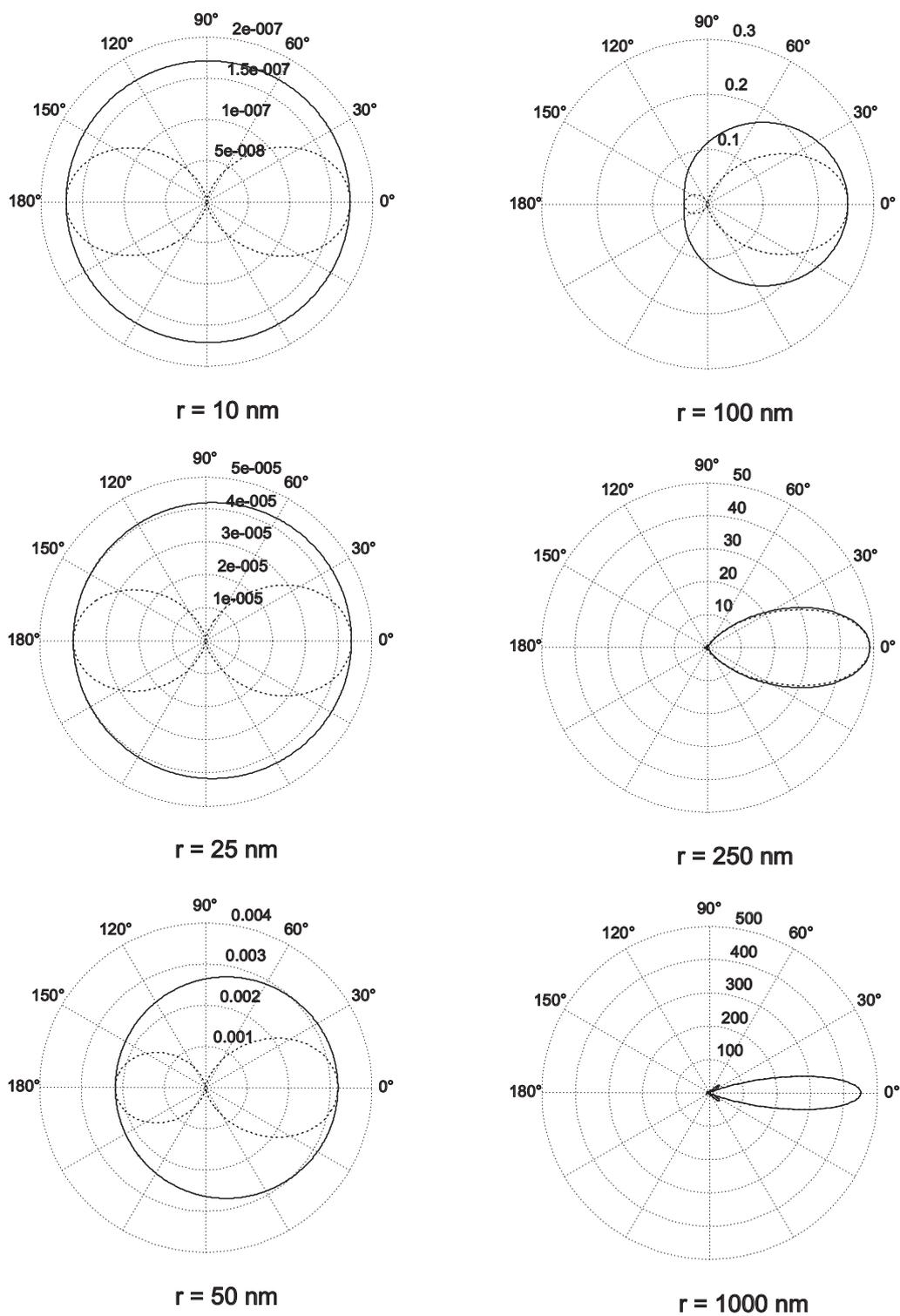


FIG. 2.10: Diagramme polaire d'intensité diffusée pour différents rayons de particules de SiO_2 , $m = 1.46 + 0.0001i$, $\lambda = 488$ nm, polarisation : — I_{\perp} , - - $I_{//}$.

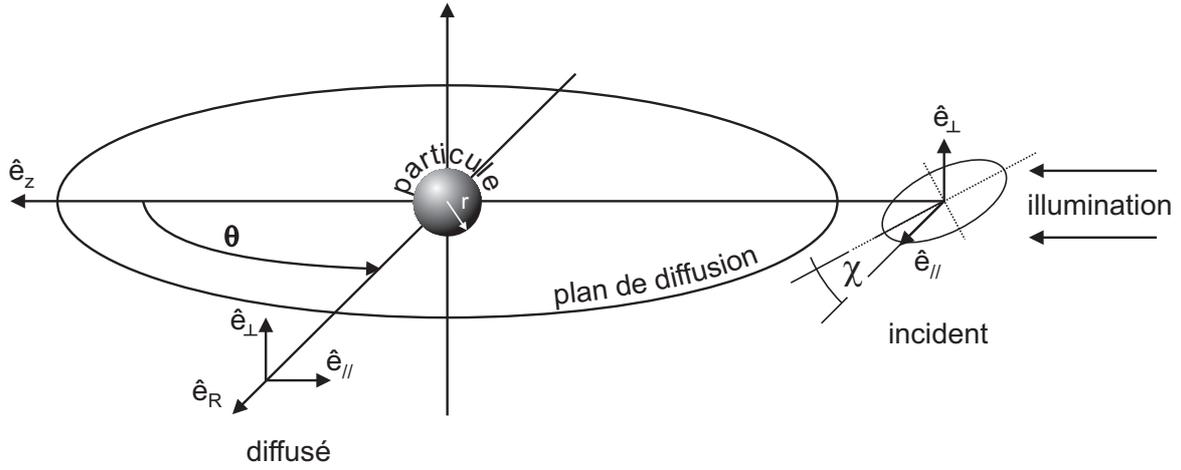


FIG. 2.11: Système de coordonnées utilisé dans le formalisme de diffusion de Mie par une sphère.

Formalisme des coefficients de Stokes :

Ce formalisme permet de relier une mesure d'intensité diffusée au champ diffusé. Expérimentalement il est plus facile de mesurer des intensités diffusées à partir d'un arrangement de polariseurs/analyseurs que de mesurer des champs. Ainsi, on utilise le formalisme de Stokes qui permet de relier l'intensité diffusée à l'intensité incidente à l'aide de quatre quantités mesurables, I , Q , U et V :

$$\begin{aligned}
 I &= \langle E_{//} E_{//}^* + E_{\perp} E_{\perp}^* \rangle = I_{//} + I_{\perp} \\
 Q &= \langle E_{//} E_{//}^* - E_{\perp} E_{\perp}^* \rangle = I_{//} - I_{\perp} \\
 U &= \langle E_{//} E_{\perp}^* + E_{\perp} E_{//}^* \rangle \\
 V &= i \langle E_{//} E_{\perp}^* - E_{\perp} E_{//}^* \rangle
 \end{aligned}$$

où le symbole $*$ correspond au conjugué complexe et $\langle \rangle$ à un moyennage sur le temps.

Ces coefficients satisfont à l'équation :

$$I^2 = Q^2 + U^2 + V^2 \quad (2.1)$$

Leur dimension est homogène à un flux d'énergie par unité de surface, I représente l'intensité.

Les paramètres de Stokes de la lumière diffusée s'expriment en fonction de ceux de la lumière incidente par :

$$\begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix}_s = \frac{1}{k^2 R^2} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix}_i$$

où

$$S_{11} = \frac{1}{2} (|S_2|^2 + |S_1|^2)$$

$$S_{12} = \frac{1}{2} (|S_2|^2 - |S_1|^2)$$

$$S_{33} = \frac{1}{2} (S_2^* S_1 + S_2 S_1^*)$$

$$S_{33} = \frac{i}{2} (S_2^* S_1 - S_2 S_1^*)$$

sont les coefficients de la matrice de diffusion pour une particule sphérique. Ce formalisme permet de calculer les propriétés de la lumière incidente et diffusée pour toutes les combinaisons de polarisations. De manière générale, et pour des polarisations particulières, le vecteur de Stokes normalisé s'écrit :

vecteur de Stokes	cas général	//	⊥	non polarisé	linéaire angle χ	$\chi = 45^\circ$
$\begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix}_i$	$\begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\beta \cos 2\chi \\ \cos 2\beta \sin 2\chi \\ \sin 2\chi \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\chi \\ \sin 2\chi \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$

Avec $\tan \beta$, ellipticité, $\tan \beta = 0$ polarisation linéaire, $\tan \beta = -1$ polarisation circulaire orientée à gauche et $\tan \beta = 1$ polarisation circulaire orientée à droite.

L'orientation de l'ellipse est donnée par l'angle χ (voir figure 2.11).

Avec une lumière incidente, I_i , polarisée obliquement à $\chi = 45^\circ$, il est possible d'observer simultanément les intensités diffusées en polarisations parallèle et perpendiculaire. L'intensité de la lumière incidente pour les deux polarisations est, $I_{//}^i = I_{\perp}^i = \frac{I_i}{\sqrt{2}}$. La lumière diffusée est alors polarisée élliptiquement. En utilisant des analyseurs croisés devant les détecteurs, il est possible d'isoler la composante parallèle et perpendiculaire de la lumière diffusée. Dans ce cas les composantes du vecteur de Stokes sont :

$$I_S = S_{11} I_i$$

$$Q_S = S_{12} I_i$$

En considérant des particules sphériques identiques de rayon r , réparties de façon homogène dans un volume de détection ΔV du nuage de particules avec une concentration numérique moyenne N_p (particule/cm³), la physique est ainsi complètement définie par la

diffusion par une particule unique. Comme les particules diffusent de manière incohérente, la puissance mesurée par un détecteur pour une polarisation donnée, $W_{//}$, respectivement W_{\perp} , est la somme des puissances diffusées individuellement :

$$\begin{aligned} W_{//} &= C\Delta\Omega\Delta V N_p \frac{1}{2}(S_{11} + S_{12})I_{//}^i \\ W_{\perp} &= C\Delta\Omega\Delta V N_p \frac{1}{2}(S_{11} - S_{12})I_{\perp}^i \end{aligned} \quad (2.2)$$

où C est une constante instrumentale, $\Delta\Omega$ l'angle solide de détection, $\Delta V N_p$ le nombre de particules diffusantes et $I_{//}^i$, respectivement I_{\perp}^i , les intensités incidentes au volume de détection.

Degré de polarisation :

Le degré de polarisation P d'une radiation dans le formalisme de Stokes est défini par :

$$P = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}$$

Ainsi, $P=1$ pour une lumière incidente entièrement polarisée et $P=-S_{12}/S_{11}$ pour une lumière incidente non polarisée. Dans ce dernier cas, P est égal à :

$$P = \frac{W_{\perp} - W_{//}}{W_{\perp} + W_{//}}$$

où W_{\perp} et $W_{//}$ seraient les intensités obtenues pour deux expériences consécutives menées avec des polarisations incidentes purement parallèles et perpendiculaires égales.

Dans notre cas expérimental, la lumière incidente est polarisée à 45° , mais on ne mesure que la composante parallèle $W_{//}$ ou perpendiculaire W_{\perp} de la lumière diffusée à l'aide des analyseurs croisés. De ce fait, le calcul du degré de polarisation précédent reste valable.

C'est ce paramètre qui sera évalué à partir des mesures expérimentales et qui permettra de définir les caractéristiques des particules. Il ne dépend pas de la concentration en particules dans le volume de détection, ni de l'intensité incidente, ni des constantes géométriques et instrumentales, mais uniquement de la taille des particules.

D'autre part, des mesures avec une onde incidente purement polarisée permettent de détecter une éventuelle non sphéricité des particules en réalisant des mesures en polarisations incidente et diffusée croisées (incidente perpendiculaire et diffusée parallèle et inversement). Ceci est évidemment impossible avec une onde incidente non polarisée.

Approximation de Rayleigh :

Lorsque les particules sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde d'illumination ($r < \lambda/20$), le paramètre de taille $x=2\pi r/\lambda$ est beaucoup plus petit que 1. La théorie de Mie peut alors être approximée par des développements de Taylor en x , en ne gardant

que les termes d'ordre inférieur. On obtient les expressions de la diffusion de Rayleigh et les équations (2.2) deviennent :

$$\begin{aligned} W_{\perp} &= C\Delta\Omega\Delta V N_p \frac{16\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 I_{\perp}^i \\ W_{//} &= C\Delta\Omega\Delta V N_p \frac{16\pi^4}{\lambda^4} r^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 I_{//}^i \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (2.3)$$

avec m , indice de réfraction complexe relatif au milieu (ici le vide, donc $m = \underline{n}/n_m = \underline{n}$ = indice de réfraction complexe de la particule), θ , angle de diffusion.

D'après cette approximation, on voit que pour les petites particules la dépendance angulaire de l'intensité diffusée ne donne aucune information sur la taille des particules. D'autre part, l'intensité diffusée à 90° pour la polarisation parallèle sera toujours nulle. Ce dernier point fournit un critère expérimental pour définir la limite de validité de l'approximation de Rayleigh et, par là même, une taille approximative des particules.

2.4.2 Méthode de mesure et limites

Méthode de caractérisation :

La section précédente décrit la méthode *directe* permettant à partir des paramètres des particules de déterminer les intensités diffusées. D'un point de vue expérimental il s'agit d'étudier le problème *inverse* : déduire les paramètres des particules à partir d'une analyse de leurs propriétés de diffusion. Des mesures *ex situ* permettent de vérifier les hypothèses de sphéricité, composition et indice de réfraction. Ce sont des analyses de surface (microscopie électronique, AFM, SEM, etc.), analyses de poudres collectées dans le plasma, analyses de composition (FTIR, XPS, etc.). La collection de poudres nécessaire à ces analyses n'est cependant pas toujours aisée suivant la géométrie du réacteur. D'autre part, ces analyses ne relatent pas forcément l'état des particules au moment où elles étaient dans le plasma.

Dans le cadre de cette thèse, la technique retenue pour la caractérisation des particules est la mesure de diffusion statique. Elle consiste à mesurer les intensités diffusées pour différentes combinaisons d'angles, de polarisation ou de longueur d'onde de la source. Nous avons vu précédemment que la dépendance angulaire ainsi que le degré de polarisation de l'intensité de la lumière diffusée sont étroitement liés aux paramètres des particules et que, en outre, la polarisation de la source d'illumination joue un rôle important sur la lumière diffusée. Plusieurs travaux sur l'étude des poudres dans les plasmas basse pression sont basés sur ces propriétés pour déduire les paramètres des particules à partir de mesures à 90° [6] ou à différents angles [70]. Cependant, aucune mesure n'a jusqu'à présent été réalisée avec cette méthode pour la caractérisation des particules produites dans les plasmas à haute pression.

Les hypothèses générales sont que les particules sont des sphères homogènes mono-taille de rayon r et d'indice de réfraction complexe $\underline{n} = n_r + i \cdot n_i$, distribuées uniformément dans l'espace avec une concentration numérique N_p . La diffusion est incohérente et simple (pas de diffusions multiples).

Pendant une expérience, on acquiert simultanément les puissances diffusées à 90° selon une polarisation parallèle ($W_{//}$) et perpendiculaire (W_{\perp}) au plan de diffusion (correspondant au plan des électrodes). La source est polarisée à 45° et les mesures sont résolues temporellement depuis l'enclenchement du plasma et spatialement suivant le flux de gaz le long des électrodes (moyennage vertical sur l'espace inter-électrode).

A partir de ces mesures, on peut calculer le degré de polarisation décrit dans la section précédente comme

$$P = \frac{W_{\perp} - W_{//}}{W_{\perp} + W_{//}} = \frac{-S_{12}}{S_{11}}$$

qui ne dépend que de r et de \underline{n} .

Simulations :

Les coefficients de la matrice de diffusion S_{12} et S_{11} sont calculés sur la base du code BHMIE [94] à l'aide du programme Matlab de Dave Barnett [96] et de celui de Jean-Luc Dorier [70]. Ces codes permettent de calculer l'expression du vecteur de Stokes de l'intensité diffusée en fonction de la polarisation et de la longueur d'onde de la source d'illumination, de la composition, de la taille de la particule et de l'angle de diffusion.

Il est ainsi possible de calculer le degré de polarisation P en fonction de la taille de la particule, comme le montre la figure 2.12. Ces programmes ont aussi servi à simuler les diagrammes polaires de diffusion de la figure 2.11.

A partir des mesures de l'intensité diffusée polarisée perpendiculairement et parallèlement on calcule le degré de polarisation; en prenant la fonction inverse $D=f(P)$, on peut déterminer en tous points de la décharge l'évolution de la taille des particules. Cette fonction n'est pas bijective et pour $P < 0.2$ la taille n'est plus univoque, mais le suivi de la croissance des particules permet de se situer facilement sur la courbe en observant les fluctuations de P en fonction de la taille.

Dispositif expérimental :

Les mesures bidimensionnelles de la lumière diffusée à 90° par les poudres permettent une investigation spatio-temporelle des particules au cours de leur croissance dans l'espace inter-électrodes. La mesure de la lumière diffusée sous deux polarisations différentes : perpendiculairement et parallèlement au plan de diffusion (plan des électrodes) permet de déterminer le degré de polarisation des particules et de calculer leur taille suivant la théorie de Mie (2.4.1). La figure 2.13 présente le réacteur sous deux angles différents ainsi que le système de mesure de diffusion de la lumière laser par les particules.

Un laser à argon ionique (Ar^+ , 488 nm, Coherent Innova 100) est utilisé comme source de lumière. Le faisceau est polarisé linéairement avant de pénétrer dans le réacteur face au

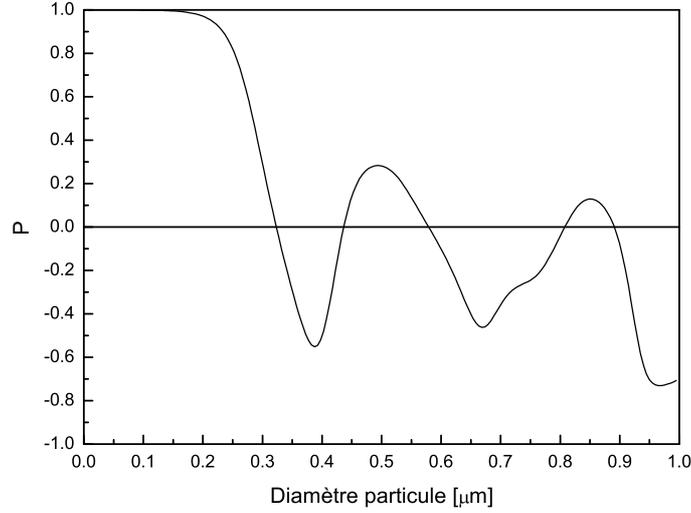


FIG. 2.12: Evolution du degré de polarisation en fonction de la taille de la particule (SiO_2 , $m = 1.46 + 0.0001i$, $\theta = 90^\circ$, $\lambda = 488 \text{ nm}$).

distributeur de gaz et donc parallèlement au flux de gaz. Un diaphragme permet d'obtenir un faisceau de 2 mm de diamètre, assurant ainsi une couverture sur toute la hauteur de l'espace inter-électrodes.

Le premier dispositif de détection était constitué d'une caméra CCD (SensiCam Fast Shutter, PCO Imaging [97], 12 bit, temps d'exposition 100 ns - 10 ms, 1280×768 pixels). La polarisation du faisceau laser incident était ajustée successivement perpendiculairement puis parallèlement au plan des électrodes à l'aide d'un polariseur lors de deux expériences consécutives. Ces mesures ont mis en évidence un phénomène pulsé de production de poudres, non reproductible (début de cycle et période variables), ne permettant pas une bonne synchronisation des mesures. Ceci a conduit à une amélioration du dispositif comme présenté à la figure 2.13.

L'intérêt de ce nouveau montage réside dans le fait qu'il permet d'acquérir simultanément la lumière diffusée par les poudres dans les deux polarisations. Ainsi, deux caméras CCD identiques (Pixelfly QE, PCO Imaging, 12 bit, temps d'exposition $5 \mu\text{s} - 65 \text{ s}$, 12 fps, 1392×1024 pixels) munies d'un objectif grand angle sont placées perpendiculairement au faisceau laser de part et d'autre du réacteur. Un polariseur est placé devant chaque objectif afin de ne laisser passer que la lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement respectivement au plan de diffusion.

Les images acquises simultanément dans les deux polarisations sont ensuite utilisées pour calculer le degré de polarisation ainsi que le seuil d'apparition en fonction des différents paramètres de la décharge (pression, puissance). À partir du degré de polarisation on peut calculer la taille des particules (2.4.2) et déterminer la dynamique spatio-temporelle de formation des particules dans la décharge.

L'ensemble du dispositif est monté sur des rails optiques de précision afin d'être aligné

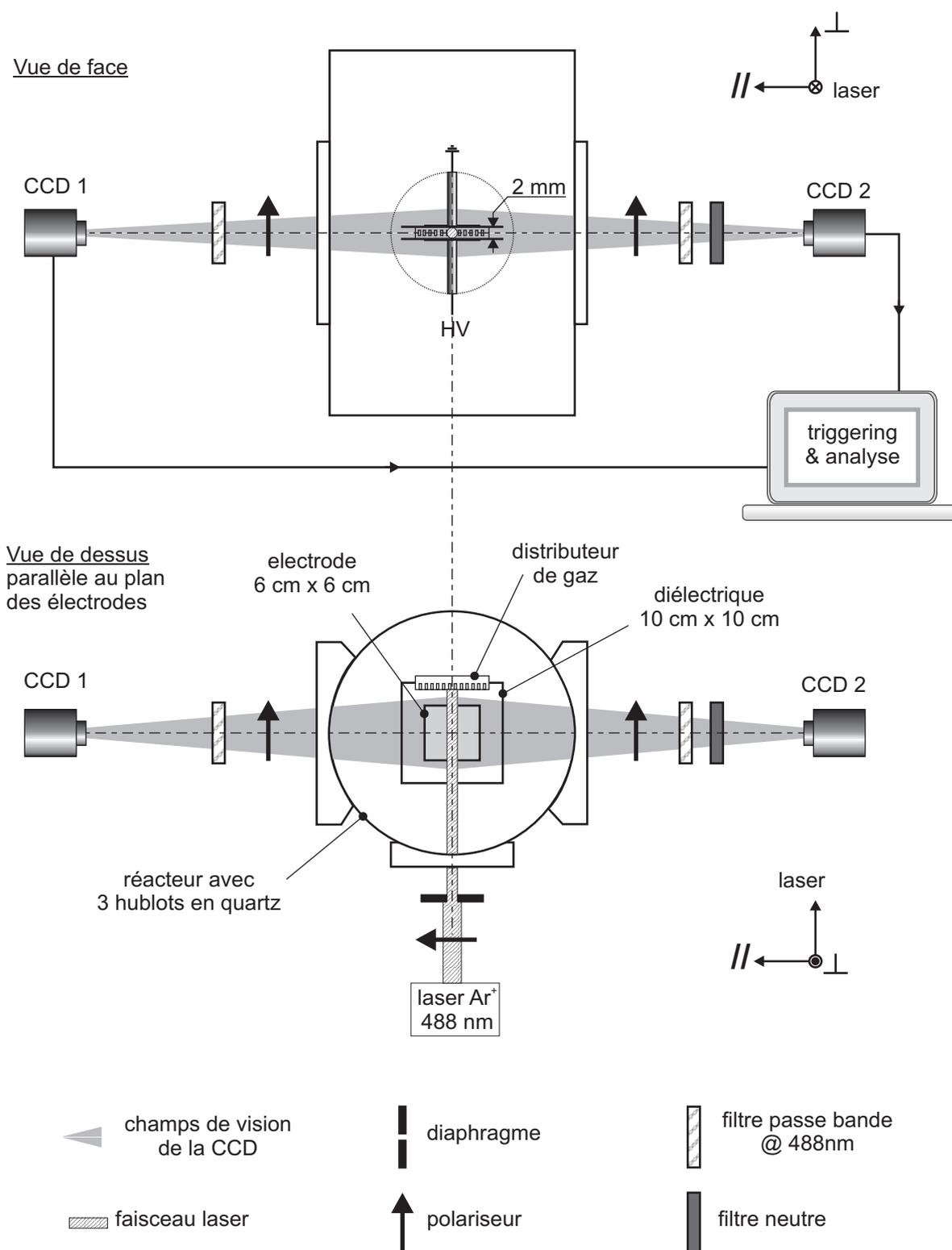


FIG. 2.13: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de lumière diffusée par les particules.

et d'obtenir des images de dimension et de position identiques sur les deux CCD. Une calibration de l'ensemble est effectuée pour tenir compte de l'atténuation des différents éléments sur le chemin optique et obtenir des images d'intensité lumineuse *réelle* avec les deux caméras. Enfin, pour s'affranchir des diffusions parasites du faisceau laser dans la chambre, le faisceau est focalisé et diaphragmé. De plus le distributeur de gaz a été percé (2 mm de diamètre en son centre) pour permettre au faisceau de venir mourir dans un piège à lumière.

Avantages et limites de la méthode

Cette méthode est très avantageuse pour l'étude de la formation des particules autour de la pression atmosphérique : elle est non-intrusive et produit des résultats auto-consistants *in situ* sans recourir à des mesures annexes. L'angle d'observation unique à 90° est facile à obtenir dans une chambre à vide et la mesure simultanée sous deux polarisations différentes de la lumière diffusée permet de s'affranchir des problèmes de reproductibilité.

Cependant cette méthode a ses limites : tous les calculs présentés sont valables pour *une* particule *sphérique*. Les mesures concernent généralement un ensemble de particules (diffusion multiple) qui peuvent être différentes (mélange de taille) et non-sphériques. Enfin, la puissance de la source incidente peut aussi modifier la dynamique de formation des particules. Ces paramètres ont été vérifiés expérimentalement. Des mesure en polarisation croisée ainsi que pour différentes puissance du faisceau incident ont confirmé que les particules sont sphériques et que pour les puissances laser utilisée, l'interaction avec les particules est négligeable.

Chapitre 3

Etude d'une DBD en fonction de la pression, en hélium, argon, azote et en mélange avec de l'oxygène

Ce chapitre présente les résultats d'une étude sur les décharges à barrière diélectriques en gaz non réactifs. La première section est consacrée à une présentation des différents régimes de décharge en hélium, argon et azote en fonction de la pression. La deuxième section se focalise sur le cas d'une DBD en hélium et sur le développement temporel de la décharge : stabilisation à l'enclenchement, évolution spatio-temporelle de la lumière émise par le plasma et rôle des métastables en fonction de la pression et des impuretés. Enfin, la troisième section présente l'influence de l'ajout d'oxygène puis d'un substrat polymère sur le régime de décharge.

3.1 Régimes de décharge en fonction du gaz et de la pression

Cette section présente les différents régimes de décharge observés en hélium, argon et azote en fonction de la pression de travail. Ces régimes ont été identifiés par caractérisation électrique de la décharge : évolution de la tension gaz (tension aux bornes du plasma) et du courant de décharge pendant un cycle. Le régime multi-pics est décrit de manière détaillée en hélium et en azote à l'aide des mesures par imagerie rapide. Les courbes de Paschen obtenues pour ces différents gaz sont ensuite discutées. Enfin, une étude des premiers instants de la décharge est proposée.

3.1.1 Caractérisation des régimes de décharge en fonction du gaz et de la pression

Influence du gaz à la pression atmosphérique

Les mesures électriques ont permis de caractériser la décharge : l'évolution temporelle de la tension aux bornes des électrodes, de la tension plasma et du courant de décharge

(somme du courant de déplacement dans le diélectrique et du courant de conduction) durant une période, afin de définir le type de décharge observé.

La représentation graphique de la tension plasma en fonction du courant de décharge (caractéristique U-I) et la forme de la tension plasma après claquage permettent d'identifier le régime de décharge [35] : une chute rapide de la tension gaz est caractéristique d'un régime luminescent, alors qu'une décroissance lente de cette tension est associée au régime de Townsend, en rapport avec les caractéristiques courant-tension d'une décharge (figure 1.1).

Une succession de pulses de courant très courts (quelques nanosecondes) correspond à une décharge filamentaire. Ce régime est observé si l'on ajoute un gaz réactif (oxygène par exemple) ou lorsque le taux d'impuretés est trop important dans le réacteur, comme nous le verrons à la dernière section de ce chapitre.

Aucune transition vers le régime filamentaire n'a été observée, dans notre cas, en azote pur pour des puissances plus élevées. En revanche, la distance inter-électrodes (d) est critique : en azote au dessus de 2 mm la décharge transite du régime de Townsend au régime filamentaire (1.1.1) et il devient même impossible d'obtenir un claquage dans notre configuration à la pression atmosphérique avec une distance inter-électrodes de 5 mm. Nous ne détaillerons pas ce régime mais présenterons en conclusion de cette section les différents régimes de fonctionnement de la décharge en fonction du gaz, de la fréquence et de l'espace inter-électrode. La figure 3.1 présente les caractéristiques électriques et les courbes U-I d'une décharge en hélium, argon et azote à la pression atmosphérique avec une fréquence d'excitation de 12 kHz.

En fonction du gaz utilisé, on distingue trois régimes de décharge différents à la pression atmosphérique :

- décharge luminescente en hélium (figure 3.1 (a))

Il s'agit plus exactement d'une décharge luminescente sub-normale [35]. Elle est caractérisée par une densité de courant relativement importante ($\sim 5 \text{ mA/cm}^2$). Le pulse de courant croît très rapidement ($\sim 50 \text{ mA}/\mu\text{s}$) et ne dure que quelques micro-secondes. Dans ce laps de temps on observe une chute brutale de la tension aux bornes du plasma (U_{gaz}). Elle diminue de 40% entre le claquage et le maximum de courant. Ces caractéristiques sont très proches de celles obtenues pour une décharge luminescente à basse pression [24].

Dans ce type de décharge, les ions et les électrons sont piégés dans la colonne positive. Des métastables sont créés et survivent entre deux décharges (effet mémoire). Ces métastables vont produire des ions et des électrons par ionisation Penning qui vont favoriser un claquage sous faible champ à l'alternance suivante [35]. Les métastables d'hélium ayant des niveaux d'énergie élevés - He(2^3S), 19.82 eV et He(2^1S), 20.61 eV - ils peuvent potentiellement ioniser toute impureté présente dans le réacteur, c'est pourquoi il est relativement aisé de générer une décharge en hélium à la pression atmosphérique.

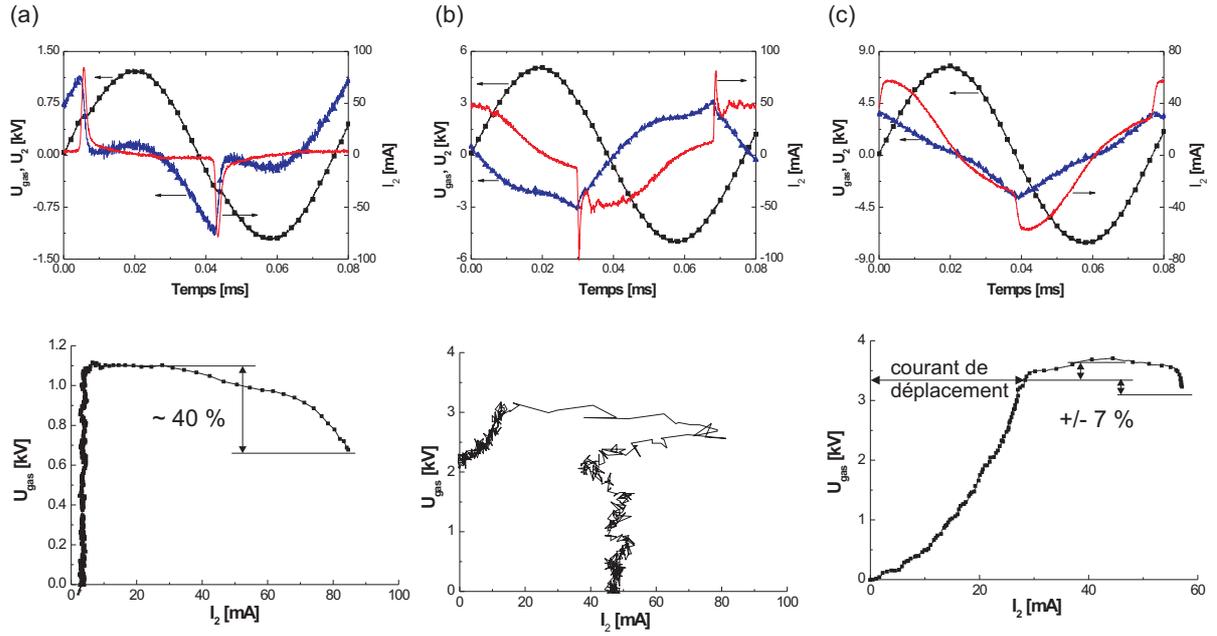


FIG. 3.1: Traces électriques (en haut) et diagramme U-I (jusqu'au maximum de courant pour l'hélium et l'azote) correspondant (en bas) sur une période d'une DBD en (a) helium, $d = 5$ mm, (b) argon, $d = 1$ mm, et (c) azote, $d = 1$ mm. 1000 mbar, 12 kHz, 3 slpm. (▲) tension plasma, (■) tension appliquée, (-) courant total.

- décharge de Townsend/luminescente en argon (figure 3.1 (b))

Dans le cas de l'argon il est plus difficile de déterminer le type de régime. La décharge est en général instable, comme en témoigne le pulse très court au début de la décharge rappelant le pulse d'une décharge luminescente. Elle évolue ensuite vers une décharge de Townsend dont la forme caractéristique est un pulse de courant d'une durée de quelques dizaines de microsecondes et d'amplitude modérée (plus faible que celle d'un pulse de décharge luminescente à puissance équivalente). La prédominance de l'un de ces deux régimes dépend de la puissance, de la distance inter-électrodes et de la fréquence de travail, mais surtout du taux d'impuretés présentes dans le réacteur. Parfois même quelques filaments viennent se superposer à la décharge luminescente. Le diagramme U-I de la décharge est alors difficilement interprétable.

Un tel comportement s'explique par le fait que les espèces métastables d'argon n'ont pas une énergie suffisante - $\text{Ar}(4^3\text{P}_2)$, 11.5 eV et $\text{Ar}(4^3\text{P}_0)$, 11.7 eV - pour contribuer par effet Penning à l'entretien et à la stabilisation de la décharge [98]. Dans ce cas une décharge stable peut être obtenue par adjonction d'ammoniac par exemple [52] dont l'énergie d'ionisation se situe à 10.2 eV ou de cétone [99]. Il s'agit ainsi de créer une *mixture de Penning* [21] qui permettra la stabilisation et l'entretien de la décharge en mode luminescent comme en hélium.

- décharge de Townsend en azote (figure 3.1 (c))

Cette décharge se caractérise par un pulse de courant qui dure relativement longtemps ($\sim 20 \mu\text{s}$) et croît lentement. La densité de courant est plus faible qu'en hélium ($\sim 2 \text{ mA/cm}^2$). La composante du courant de déplacement dans le diélectrique est d'ailleurs prédominante. De plus, la tension plasma associée continue à augmenter après le claquage puis décroît très lentement et de manière quasi-constante. Cet effet se retrouve sur la caractéristique U-I où la tension plasma varie de plus ou moins 7% par rapport à la tension de claquage. Cette forme de plateau est caractéristique d'une décharge de Townsend comme on l'observe à basse pression.

Les mécanismes d'entretien de la décharge en azote sont différents de ceux en hélium [35]. Il n'y a pas de colonne positive et les charges ne peuvent être piégées comme en hélium. L'effet mémoire doit donc être associé dans ce cas à d'autres phénomènes. Ce rôle est assuré par les métastables d'azote qui, d'une décharge à la suivante, se trouvent à proximité de la cathode et favorisent ainsi une production d'électrons par émission secondaire à la cathode.

Influence de la pression en fonction du gaz

La figure 3.2 représente une synthèse des caractéristiques électriques mesurées en fonction de la pression (40, 160, 320 et 1000 mbar) et du type de gaz.

Comme mentionné au paragraphe précédent, à la pression atmosphérique on distingue des régimes de décharge différents en fonction du gaz : luminescent en hélium, luminescent/Townsend en argon avec beaucoup d'instabilités et enfin Townsend en azote.

La fréquence d'excitation n'a que peu d'influence sur le régime de décharge dans la gamme de fréquence de 1 à 20 kHz. Il n'y a pas de différence notable entre les mesures à 12 kHz (figure 3.1) et à 5 kHz (figure 3.2). Seul en argon les instabilités sont plus marquées à 5 kHz.

En hélium, plus la pression diminue, plus la durée de la décharge augmente, mais le régime ne change pas. A 40 mbar il est difficile de déterminer le régime de décharge (luminescent ou Townsend), car la composante capacitive du courant est très importante. Il faudrait augmenter la puissance afin de faire ressortir le pulse de courant, ce qui est impossible à cette pression du fait de l'apparition de plasmas parasites autour des électrodes et dans la chambre à vide.

En argon, des instabilités sont visibles à la pression atmosphérique et il y a coexistence de plusieurs régimes de décharge : luminescent/multi-pics avec apparition de filaments. Le fait de diminuer la pression contribue à la stabilisation de la décharge vers le régime luminescent multi-pics et à 40 mbar, pour les mêmes raisons qu'en hélium, il est difficile de déterminer le type de décharge. On distingue une composante luminescente (pulse étroit et chute rapide de la tension plasma) directement suivie par une composante de Townsend comme en azote.

En azote, la diminution de pression engendre une transition vers le régime multi-pics de type Townsend, la tension plasma diminuant lentement. Ce changement de régime est progressif et a lieu entre 320 et 160 mbar. Le pulse de courant unique observé à haute

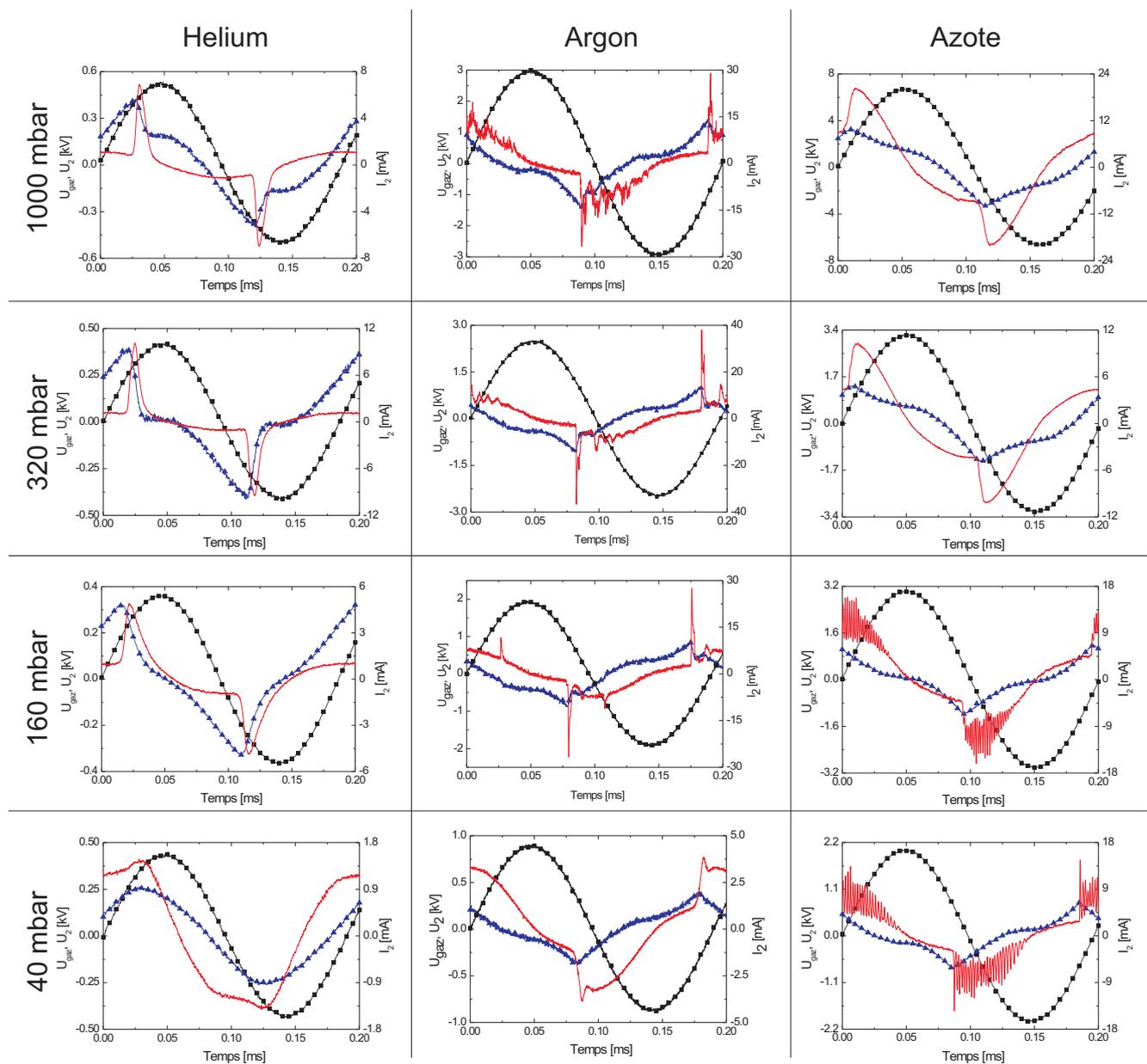


FIG. 3.2: Caractéristiques électriques d'une DBD à 5 kHz, $d = 1$ mm, flux de gaz = 3 slpm, en helium (droite), argon (centre) et en azote (gauche) pour 4 pressions (40, 160, 320 et 1000 mbar). (\blacktriangle) tension plasma, (\blacksquare) tension appliquée, (-) courant total.

pression se morcelle petit à petit (instabilités, oscillations) en multiples pulses, multiples, au sein même d'une demi-période. Le nombre, l'amplitude et la durée de chacun des multi-pics est similaire d'une alternance à l'autre.

La section suivante est consacrée à l'étude de ce régime particulier en hélium et en azote.

3.1.2 Le régime multi-pics en hélium et en azote

Le régime multi-pics en hélium

A la pression atmosphérique, en hélium, une augmentation de puissance ou une réduction de la distance inter-électrodes fait transiter la décharge en mode multi-pics lumineux, comme le montre la figure 3.3 (a). Il s'agit bien de décharges lumineuses successives, car la caractéristique pour chaque pulse, figure 3.3 (b), est identique à celle obtenue en mode luminescent (figure 3.1 (a) et [52]). Ceci a été confirmé par les mesures par imagerie ultra-rapide de Radu *et al* [100]. Le courant non nul avant le premier pulse correspond à la composante du courant de déplacement dans le diélectrique. Après le premier pulse, le courant ne redescend jamais à sa valeur initiale (maximum du courant de déplacement) comme le montre la figure 3.3 (b). D'autre part, la tension nécessaire au claquage diminue pour les pulses suivants. Ces deux points confirment la présence d'espèces métastables et leur effet : ionisation Penning, permettant un claquage sous faible champ.

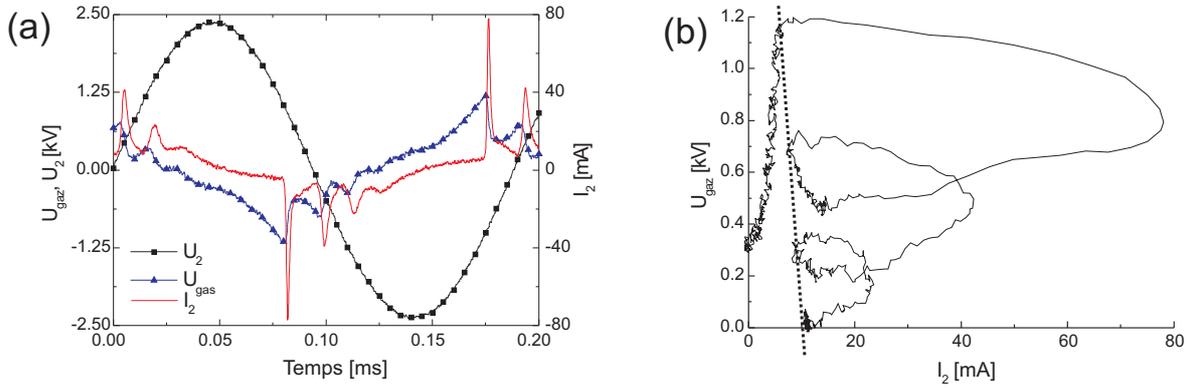


FIG. 3.3: (a) Traces électriques d'une décharge multi-pics en hélium à la pression atmosphérique et (b) diagramme U-I sur une demi période. $d = 1$ mm, 5 kHz, 3 slpm.

La figure 3.4 présente l'évolution spatio-temporelle de la lumière émise par un plasma d'hélium à la pression atmosphérique. Les images, obtenues par imagerie rapide de la décharge, sont prises toutes les 200 ns avec un temps d'exposition de 200 ns, entre 190 et 230 μs (total de 200 images). La figure 3.4 (b) présente 8 images prises à des points identiques sur chacun des deux pulses de courant. Les repères temporels sont indiqués figure 3.4 (a) sur les traces électriques de la décharge.

La lumière émise par la décharge est homogène sur tout l'espace inter-électrodes, contrairement à ce qui se produit en azote, comme nous le verrons par la suite. L'évolution de la lumière émise d'un pulse à l'autre est identique, on retrouve le minimum d'intensité aux images 1 et 5, et le maximum d'intensité du courant correspond au maximum de lumière émise dans le plasma (images 3 et 7). Il est néanmoins difficile de dire si un deuxième claquage a lieu pour initier le deuxième pulse étant donné la valeur rémanente élevée du courant de conduction. A l'instant de l'image 5 (210 μs), prise comme minimum du deuxième pulse, le courant est réduit d'un peu plus de moitié (~ 6 mA) par rapport

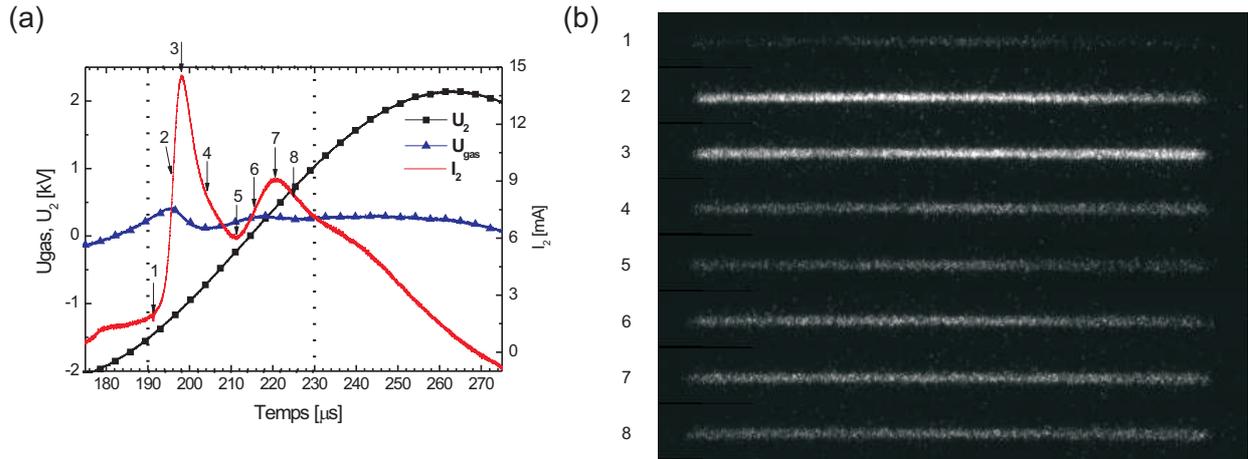


FIG. 3.4: (a) Caractéristiques électriques d'une DBD multi-pics à 5 kHz, 3 slpm d'hélium à 1000 mbar et à $d = 1$ mm. Les numéros indiquent à quel instant l'image a été prise. (b) images correspondantes, temps d'exposition = 200 ns, accumulation sur 20 périodes.

au maximum du premier pulse (~ 14 mA).

En hélium, le régime multi-pics est donc caractérisé par une succession de décharges identiques de moins en moins intenses.

Le régime multi-pics en azote

Une exploration plus approfondie du régime multi-pics en azote à l'aide de mesures par imagerie rapide permet de mettre en évidence la dynamique spatio-temporelle de ces décharges multiples.

La transition du régime de Townsend au régime multi-pics se fait, suivant la puissance et la fréquence d'excitation, entre 320 et 160 mbar. Cette transition s'accompagne d'instabilités : apparition de filaments sur le pulse de Townsend puis stabilisation progressive en diminuant la pression vers des oscillations périodiques et reproductibles d'une alternance à l'autre. Les oscillations apparaissent comme une modulation progressive de l'enveloppe de Townsend à une fréquence de l'ordre de quelques centaines de kilohertz (figure 3.2, azote, 160 mbar).

La figure 3.5 présente l'évolution de la lumière émise par le plasma durant les 4 premiers multi-pics d'une décharge en azote à 40 mbar. Chaque image est obtenue avec une exposition de 100 ns et une accumulation sur 100 périodes. Ces images montrent des inhomogénéités spatiales de la décharge qui interviennent au sein même d'un seul multi-pic. Cette répartition spatiale est identique pour chacun des pulses : expansion de la décharge dans tout l'espace inter-électrodes à la manière d'une onde. Ainsi, les mesures de lumière émise aux instants (1,4,7,10) donnent des images identiques. Il en va de même au maximum de chaque pulse de courant (2,5,8) où la lumière émise est maximum.

La décharge ne couvre cependant pas complètement l'espace inter-électrodes. Elle s'initie dans un endroit préférentiel, probablement là où l'espace inter-électrodes est le plus faible ou à proximité de l'injection de gaz. Elle s'étend ensuite spatialement entre les élec-

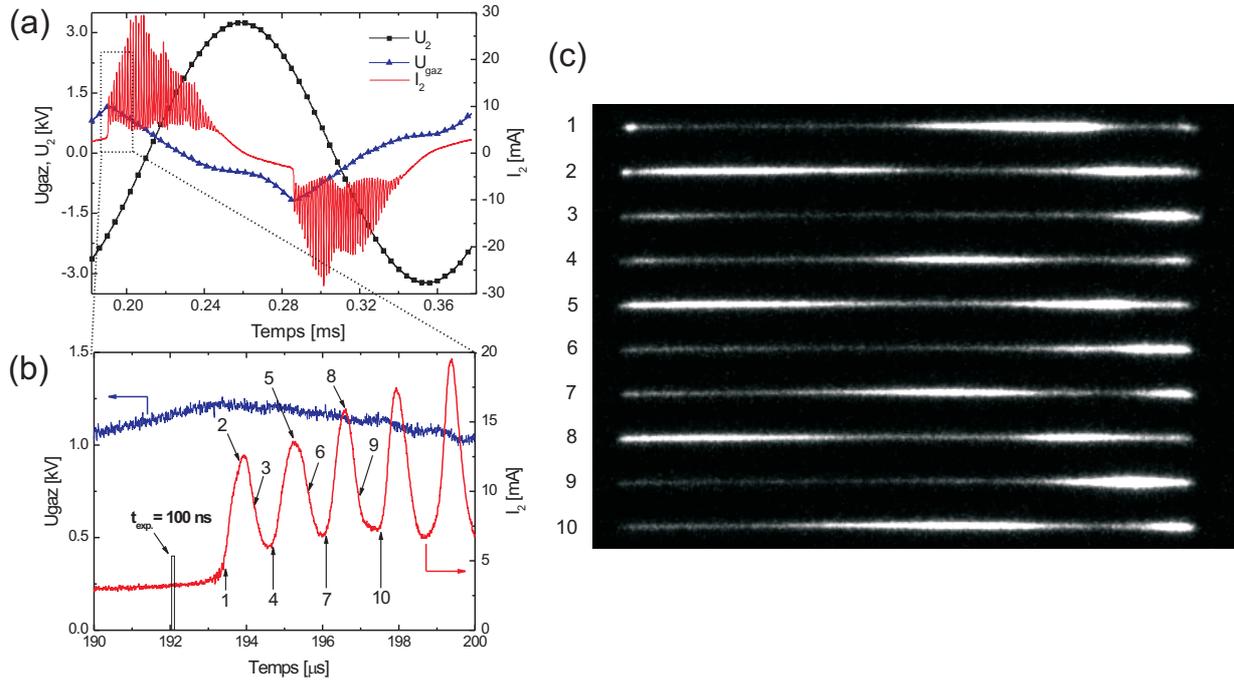


FIG. 3.5: (a) Caractéristiques électriques d'une DBD haute puissance à 5 kHz, 3 slpm d'azote à 40 mbar et à $d = 1$ mm, (b) zoom sur les premiers multi-pics, les numéros indiquent à quel instant l'image a été prise et (c) images correspondantes, temps d'exposition = 100 ns, accumulation sur 100 périodes.

trodes alors que la concentration des charges à l'endroit initial diminue et ainsi de suite jusqu'à la fin du pulse. Un nouveau cycle recommence au pulse suivant.

Dans notre cas, la géométrie des électrodes et plus particulièrement leur parallélisme influence cette répartition. Le mode de distribution du gaz (tube recouvrant l'arrière des électrodes avec alimentation en gaz à gauche et à droite de l'électrode) pourrait être aussi à l'origine de cette répartition spatiale. Ces mêmes phénomènes ont été observés dans la décharge luminescente en hélium (section 3.10).

L'expansion spatio-temporelle de la décharge au sein même d'un pulse est donc un phénomène reproductible et stable. La fréquence des oscillations varie peu en fonction de la distance inter-électrodes ou de la pression. En revanche, leur amplitude est dépendante de l'espacement des électrodes. Plus cette distance est faible, plus l'amplitude des oscillations est réduite et tend vers une décharge de Townsend avec un seul pulse bien défini. Un espacement plus important conduit au morcellement progressif du pulse de courant caractéristique de la décharge de Townsend (section 3.1.1) et à des oscillations de grande amplitude. Une augmentation de la puissance produit le même effet avec un allongement temporel de la décharge mais une fréquence d'oscillation identique (à 40 mbar ~ 740 kHz). Au delà d'une certaine distance, variable suivant la pression, la décharge multi-pics transite vers le mode filamentaire.

Lorsque l'on parle de multi-pics il est cependant difficile de dire si pour chaque pulse

il y a un nouveau claquage. Le problème est identique qu'en hélium. En effet, il reste toujours un courant de conduction résiduel (continuum apparaissant sous les multi-pics). Ce phénomène a déjà été observé par Bartnikas en 1968 [36] et pour Akishev *et al* [39] ceci confirme que la chute cathodique persiste entre les pulses de courant. Cette activité est visible sur les images obtenues par imagerie rapide, car au minimum de courant il y a toujours de l'émission lumineuse dans la décharge (images 1,4,7,10, figure 3.5). Ainsi, la décharge n'est peut-être pas totalement stoppée entre chaque pulse. Cette activité est un signe de la présence d'espèces métastables qui entretiennent la décharge par émission secondaire par interaction à la cathode. Ceci permettrait un nouveau claquage sous plus faible champ, car la tension plasma (figure 3.5 (b)) diminue continûment [98].

Cette transition du régime de Townsend vers le régime multi-pics peut s'expliquer par le fait qu'à plus basse pression l'émission secondaire à la surface du diélectrique se fait majoritairement par l'émission d'électrons induite par bombardement ionique, résultant en une décharge multi-pics [54]. La barrière diélectrique limite la croissance du pulse, mais comme la tension appliquée continue d'augmenter, un nouveau pulse apparaît et ainsi de suite. En augmentant la pression, la densité de gaz devient trop importante pour permettre aux ions de rejoindre la cathode avec une énergie suffisante à cause du taux de collisions plus grand. L'émission secondaire due à l'impact des espèces excitées (méta-stables notamment) prévaut, ce qui conduit à la transition en décharge de Townsend [54].

Que ce soit en hélium ou en azote, le régime multi-pics se caractérise par l'apparition de pulses supplémentaires au sein d'une demi-période de décharge. Ces instabilités/oscillations de la décharge se manifestent de manière bien différente pour les deux gaz. Alors qu'en hélium ils apparaissent en augmentant la puissance à la pression atmosphérique, en azote il faut descendre en dessous de 360 mbar pour les voir apparaître. En azote à la pression atmosphérique il est possible d'observer ce régime en ajoutant quelques ppm d'oxygène [37]. Cependant, les mécanismes contrôlant cette transition sont différents : l'oxygène "quenche" les métastables d'azote et attache les électrons, déstabilisant ainsi la décharge. En augmentant encore le taux d'oxygène, la décharge transite en régime filamentaire. Ces observations seront développées dans l'étude détaillée de la décharge en mélange He/O₂, Ar/O₂ et N₂/O₂ proposée à la section 3.3.

Ces mesures par imagerie rapide montrent clairement l'évolution spatio-temporelle de la décharge et le fait que dans notre cas cette expansion est propre à chaque pulse. Pour Mangolini *et al* [40, 82] et Golubovski *et al* [42], ces pulses de courant successifs correspondent à des claquages en différents points de l'espace inter-électrodes. Cependant, de récentes publications [45, 46] ont montré que pour une décharge lumineuse (un seul pulse) on observe une expansion axiale et radiale du front d'ionisation, due au champ induit par les charges d'espace. Ceci confirme et complète nos observations du régime lumineux (voir section 3.2.2) et multi-pics.

3.1.3 Courbes de Paschen

Paschen définit une loi empirique qui stipule que pour un gaz et un matériau d'électrode donnés, la valeur de la tension de claquage du gaz dépend uniquement du produit

pression (p) multiplié par la distance inter-électrode (d). Dans nos conditions, la tension de claquage est définie comme la tension maximum aux bornes du gaz avant l'apparition du pulse de courant, en s'assurant que la décharge recouvre toute la surface des électrodes. La tension de claquage en hélium, argon et azote est représentée sur la figure 3.6 en fonction du produit $p \times d$ pour différentes fréquences d'excitation et distances inter-électrodes. Cette représentation est communément appelée "courbe de Paschen" [27]. Ces courbes

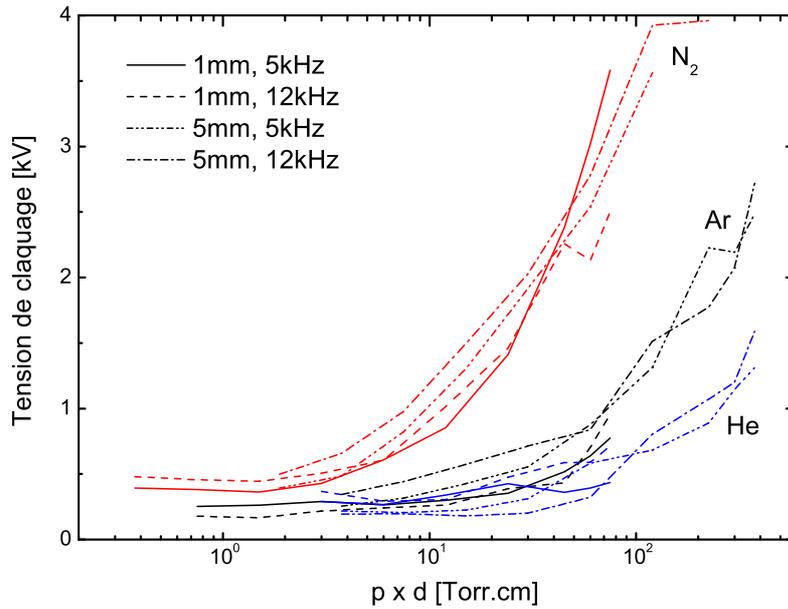
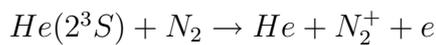


FIG. 3.6: Tension de claquage en azote, argon et hélium (3 slpm) sur une large gamme de valeurs "p x d" (courbes de Paschen).

sont très similaires à celles obtenues à basse pression (figure 1.2 et [21]), excepté pour les grandes valeurs de $p \times d$, où la tension de claquage en hélium est plus basse qu'en argon.

Ce phénomène particulier s'explique par l'ionisation des impuretés (azote notamment) par effet Penning dû aux métastables d'hélium, suivant la réaction :



Cette source d'électrons supplémentaire permet un claquage sous faible champ et donc un seuil de claquage plus bas que celui normalement observé.

Les états métastables d'hélium sont très hauts en énergie, ils peuvent ainsi potentiellement ioniser toute impureté présente dans le réacteur et leur efficacité est plus grande que celle des métastables d'argon ou d'azote. Ces impuretés sont aisément observables par spectroscopie d'émission optique, plus particulièrement à haute pression : bandes de N₂⁺, premier et deuxième système positif d'azote. Ceci met en évidence la nécessité d'une

“mixture de Penning” pour maintenir la décharge en mode luminescent avec des gaz rares. La règle qui prédisait un claquage de type “streamer” au dessus de 100 Torr.cm [23] n’est donc plus valable pour ce type de décharge et l’on observe un claquage de Townsend et une décharge soit luminescente en gaz rares soit de Townsend en azote.

Ces courbes montrent aussi qu’une diminution de la pression - à distance inter-électrodes constante - permet un amorçage de la décharge à plus basse tension et donc à moindre puissance. En azote, par exemple, si l’on diminue la pression d’un ordre de grandeur, la tension de claquage est réduite de moitié.

La fréquence d’excitation dans la plage 1-20 kHz n’a qu’une faible influence sur la tension de claquage. Kunhardt [101] a aussi observé qu’au dessous de 20 kHz la tension de claquage reste constante, alors qu’au-delà la dépendance est plus importante, avec un minimum à 1 MHz.

3.1.4 Les premiers instants de la décharge

Comme nous l’avons vu, les métastables permettent à la décharge établie de s’entretenir d’une alternance à la suivante en agissant comme source d’ionisation (effet Penning ou interaction à la cathode). Qu’en est-il pour les toutes premières décharges, alors que ces espèces sont inexistantes ?

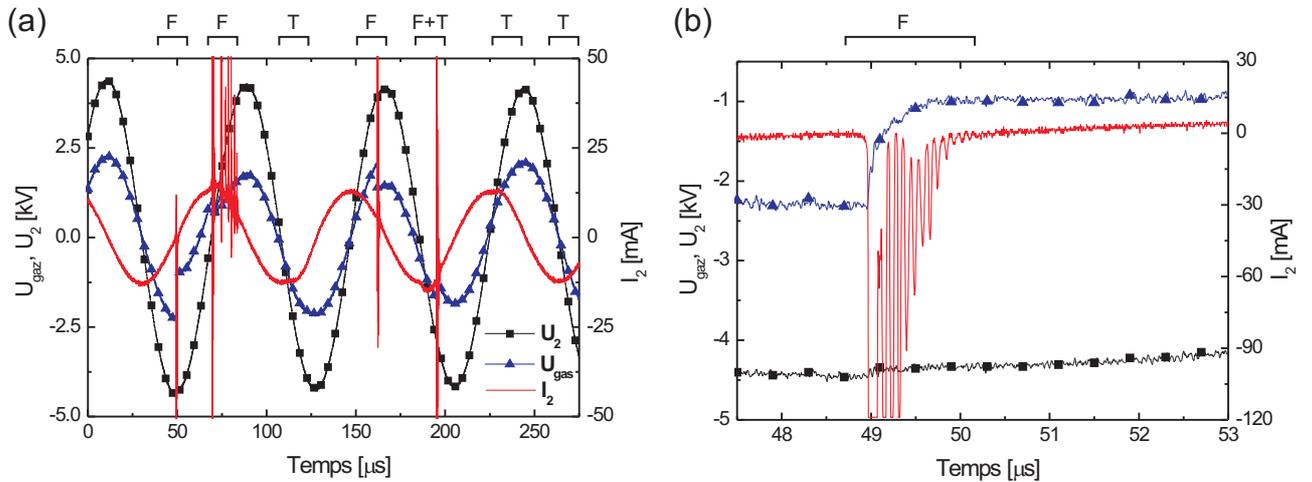


FIG. 3.7: (a) Premiers instants de la décharge en azote, à la pression atmosphérique et (b) zoom sur la première alternance. F = filamentaire, T = Townsend. $f = 13$ kHz, $d = 1$ mm, 2 slpm. (▲) tension plasma, (■) tension appliquée, (-) courant total.

La figure 3.7 représente les traces électriques des premières microsecondes de décharge en azote à la pression atmosphérique. Les premiers pulses de courant sont très intenses (quelques centaines de mA), le signal est même saturé, mais l’échelle est volontairement réduite afin de visualiser la stabilisation de la décharge qui a lieu après seulement deux périodes.

Les deux premières décharges observées sont ici filamentaires (F) (figure 3.7 (b)), alors que la troisième est de type Townsend (T). La coexistence de ces deux régimes en seulement quelques périodes ($\sim 200 \mu\text{s}$) témoigne de phénomènes de stabilisation rapides. Ces phénomènes dépendent de l'état des surfaces : matériau, rugosité, coefficient d'émission secondaire (γ) et ϵ du diélectrique. Ce temps d'établissement pourrait correspondre au temps nécessaire à la formation en nombre suffisant de métastables (équilibre entre densité de métastables et "quenching" par les impuretés gravées) pour générer le nombre suffisant d'électrons secondaires et obtenir un claquage de Townsend. Des observations similaires ont été faites en helium où les premières décharges filamentaires se stabilisent très rapidement vers le régime luminescent.

Pour Aldea *et al* [49] cette étape d'initiation du plasma sous faible champs est due à des procédés physiques non encore élucidés. Il n'y a pas besoin de pré-ionisation et la stabilité de la décharge est liée au contrôle de la transition de la décharge luminescente vers la décharge d'arc. D'autres hypothèses sont avancées : la pré-ionisation due aux ions [102], ou à la collision de métastables [34] ou encore à la désorption d'électrons en surface des diélectriques [54]. Ces mécanismes ne sont pas encore compris et sont toujours en cours d'investigation [46, 103].

Ces phénomènes sont trop rapides pour être liés à des effets thermiques. La phase de stabilisation de la décharge : dynamique des espèces dans le plasma, interaction avec les surfaces et équilibre thermique, est décrite pour le cas particulier de l'hélium à la section suivante.

3.2 Etude détaillée d'une DBD luminescente en hélium

Cette section est consacrée à l'étude détaillée d'une DBD en hélium (3 slpm) avec environ 300 ppm d'azote (1 sccm) comme impuretés ajoutées de façon contrôlée. Ce taux est supposé très supérieur au taux d'impuretés intrinsèques. La distance inter-électrodes est fixée à 5 mm et la fréquence d'excitation à 13 kHz. La première partie de cette section présente la phase de stabilisation de la décharge après ignition. La seconde partie propose une description de la dynamique spatio-temporelle de la décharge stabilisée basée sur les mesures par imagerie rapide. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude de l'évolution temporelle des lignes d'hélium et d'ion N₂⁺ durant une demi-période de décharge en fonction de la pression de travail.

3.2.1 Effets de conditionnement de surface

Les conditions de surface des électrodes ainsi que leur température jouent un rôle important pour la stabilisation de la décharge [48–50, 82]. Le dégazage et la gravure des surfaces diélectriques, leur composition, leur état de surface et γ , le coefficient d'émission secondaire sont autant de paramètres qui peuvent modifier les caractéristiques de la décharge : transition de régime, apparition d'instabilités, etc.

A 160 mbar, après la phase d'initialisation décrite à la section précédente, il faut environ 4 minutes pour que la décharge se stabilise. Durant ces 4 minutes, la forme du pulse de courant évolue comme le montre la figure 3.8 (a). Au départ, le courant de

conduction a une forme très aplatie juste au dessus du courant de déplacement. Le pic de courant résiduel [34], dû aux électrons piégés entre deux décharges, est bien visible et tend à apparaître tard, à environ $30 \mu\text{s}$ dans la demi-période de décharge. Le maximum de courant apparaît lui aussi plus tard et se déplace progressivement pour apparaître jusqu'à $4 \mu\text{s}$ plus tôt dans le cycle. Il devient en même temps beaucoup plus court et intense, en passant de 5 à 35 mA.

Cette évolution du courant de décharge s'accompagne d'une transition de l'émission lumineuse du plasma du rose (helium) vers le bleu (désexcitation des impuretés d'azote).

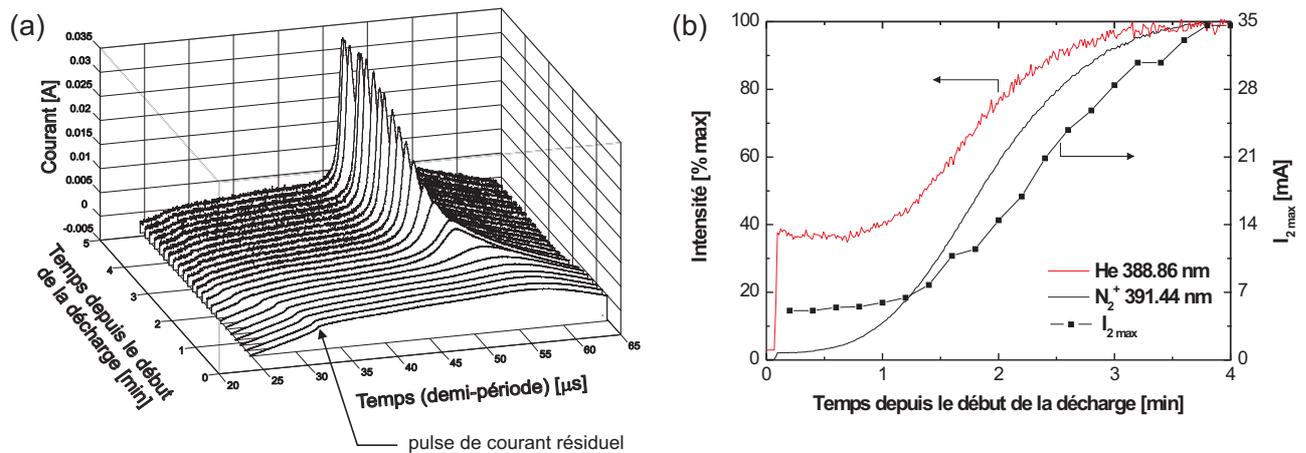


FIG. 3.8: (a) Evolution du pulse de courant durant les premières minutes de la décharge (b) profil du maximum de courant et évolution des lignes d'hélium et de N_2^+ en fonction du temps depuis le début de la décharge. He, 3 slpm + 1 sccm N_2 , 13kHz, 160 mbar, $d = 5 \text{ mm}$.

La figure 3.8 (b) présente un profil temporel du maximum de courant ainsi que l'évolution correspondante des lignes spectrales d'He et de N_2^+ . Ces mesures spectrales ont été faites toutes les 0.7 secondes depuis l'initiation de la décharge. Ce temps correspond aussi au temps d'exposition.

La ligne d'hélium à 388.86 nm correspond à la désexcitation de l'He(3^3P) vers l'état métastable He(2^3S). L'intensité de cette ligne est donc liée à un canal de production possible de métastables pendant la décharge. La bande ionique d'azote, dont la tête de bande se situe à 391.44 nm, est un bon indicateur de la densité de métastables d'He [41, 104]. Cette bande est liée à la production d'ion azote pendant la décharge, principalement par ionisation Penning par les métastables He(2^3S). Ainsi, l'étude de l'évolution temporelle de ces espèces est d'un grand intérêt pour comprendre les mécanismes de stabilisation et d'entretien de la décharge.

Le début de la décharge est marqué par un saut d'intensité de la ligne d'hélium. Les espèces métastables d'hélium apparaissent quasi instantanément. Leur production est constante durant la première minute, puis augmente rapidement et se stabilise à son maximum après 3 minutes. Les ions N_2^+ commencent à apparaître après 30 secondes de décharge. Si le processus principal de formation des ions N_2^+ est dû à l'effet Penning,

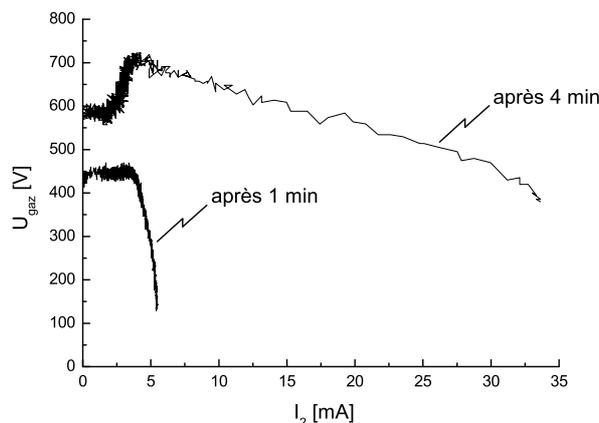


FIG. 3.9: Caractéristique U-I jusqu’au maximum de courant, 1 minute et 4 minutes après le début de la décharge. He, 3 slpm + 1 sccm N₂, 13kHz, 160 mbar, $d = 5$ mm.

l’apparition retardée des ions d’azote par rapport à l’hélium indique que la densité de métastables n’est pas assez importante pour avoir une ionisation par effet Penning, car ils sont préférentiellement “quenchés” par les impuretés gravées ou issues de la thermodésorption des surfaces.

L’intensité de la bande N₂⁺ commence à croître après une minute, ce qui correspond à la fin du plateau de la ligne d’hélium. Ceci signifie la fin du “quenching” des métastables d’hélium par les espèces issues des surfaces (résidus d’oxygène, d’eau etc.). Les intensités maximum d’émission d’He et de N₂⁺ sont atteintes lorsque le pulse de courant devient effilé et se stabilise à son maximum d’intensité après environ 4 minutes. C’est la fin de la phase de stabilisation de la décharge.

Ce temps de stabilisation nous laisse penser que ce processus correspond au temps nécessaire pour atteindre l’équilibre thermique du réacteur Et ce, d’autant plus que ce temps est comparable au temps nécessaire à la stabilisation thermique des électrodes pour la production de couches minces de SiO_x (4.2). Ce même phénomène de stabilisation a été constaté par Gherardi *et al* [50] avec un plasma d’azote à la pression atmosphérique.

La figure 3.9 présente la caractéristique courant-tension après 1 et 4 minutes de décharge. Après 4 minutes, la caractéristique est équivalente à celle obtenue en régime luminescent [52]. En revanche, après 1 minute de décharge, la caractéristique est beaucoup plus abrupte et le claquage est obtenu sous une tension plus faible.

3.2.2 Dynamique spatio-temporelle de la décharge

Une fois la décharge établie et stabilisée, l’étude de sa dynamique spatio-temporelle par imagerie rapide permet d’analyser son évolution au sein d’un pulse de décharge.

La figure 3.10 présente l’évolution des signaux électriques et une image de la lumière émise par le plasma aux instants indiqués sur les traces électriques. Ces images correspondent à la lumière totale émise par le plasma sur la hauteur (5 mm) et la longueur (120

mm) des électrodes et intégrée sur la profondeur de la décharge (20 mm).

La lumière apparaît tout d'abord à l'anode (2), 3 μs avant le maximum de courant. Cette émission lumineuse, qui s'intensifie au cours du temps, met en avant la présence de nombreux électrons à proximité de l'anode juste avant la formation de la chute cathodique (3), observée 1 μs plus tard. Elle atteint la cathode de manière localisée sur la gauche tout d'abord (4), puis sur la droite (5). Le front d'ionisation s'étend ensuite progressivement sur toute la longueur de l'électrode (4-7). L'émission de lumière est alors uniforme au moment où l'on approche du maximum de courant (7,8). Elle le reste pour toute la suite (9-12) en s'atténuant progressivement. Autour du maximum de courant (images 7-10) on observe la structure habituelle d'une décharge lumineuse haute pression (couches très rapprochées [23]) : colonne négative, lueur cathodique, espace noir de Faraday et colonne positive.

A la fin de la décharge (11,12) il y a toujours une faible émission de lumière qui va en s'intensifiant juste avant une nouvelle décharge (alternance suivante, images équivalentes à 1,2). Cette émission témoigne de l'activité des espèces métastables qui, par effet Penning, créent entre deux décharges les électrons nécessaires au nouvel amorçage de la décharge.

Les inhomogénéités spatiales que l'on observe tout le long du développement de la décharge peuvent provenir du mode de distribution de gaz. Un tube recouvrant l'arrière des électrodes est alimenté en gaz de chaque côté (gauche et droite) de l'électrode. Ceci expliquerait la zone préférentielle de claquage sur les bords et l'expansion progressive de la décharge le long de l'électrode. L'expansion du front d'ionisation pourrait s'expliquer par une expansion du champ de charge d'espace [23, 45, 46].

Sur la figure 3.10 (c) on voit que la tension plasma chute de 35 % entre le claquage et le maximum de courant (images 3 à 8). Ceci est caractéristique d'une décharge lumineuse sub-normale (section 3.1.1).

Massines [105] apporte une distinction entre décharge lumineuse et "homogène" en rapport avec l'émission lumineuse à l'anode avant l'initialisation de la décharge. Dans le cas d'une décharge lumineuse, cette lueur près de l'anode s'atténue alors que le pulse de courant augmente (effet mémoire d'une décharge à la suivante). Pour une décharge dite "homogène", cette lueur tend à s'intensifier avant l'initiation de la décharge, comme dans notre cas.

3.2.3 Evolution temporelle des espèces métastables en fonction de la pression et des impuretés

Afin de mettre en avant l'effet de la pression sur la décharge et de voir l'influence des impuretés, des mesures spectrales d'émission résolues en temps ont été menées. Ces spectres sont obtenus à l'aide d'un analyseur optique multi-canal (OMA, Optical Multichannel Analyser) synchronisé sur le pulse de courant. En changeant le délai entre le début du pulse de courant et la fenêtre d'acquisition, on peut réaliser un développement temporel des spectres d'émission optique de la décharge avec une résolution temporelle de 0.9 μs . Chaque spectre est obtenu par l'accumulation de lumière de plusieurs milliers de décharges. La figure 3.11 présente l'évolution temporelle de la ligne correspondant à la transition $\text{He}(3^3\text{P}) \rightarrow \text{He}(2^3\text{S})$ (388.86 nm) et de la bande de N_2^+ pendant une demi-

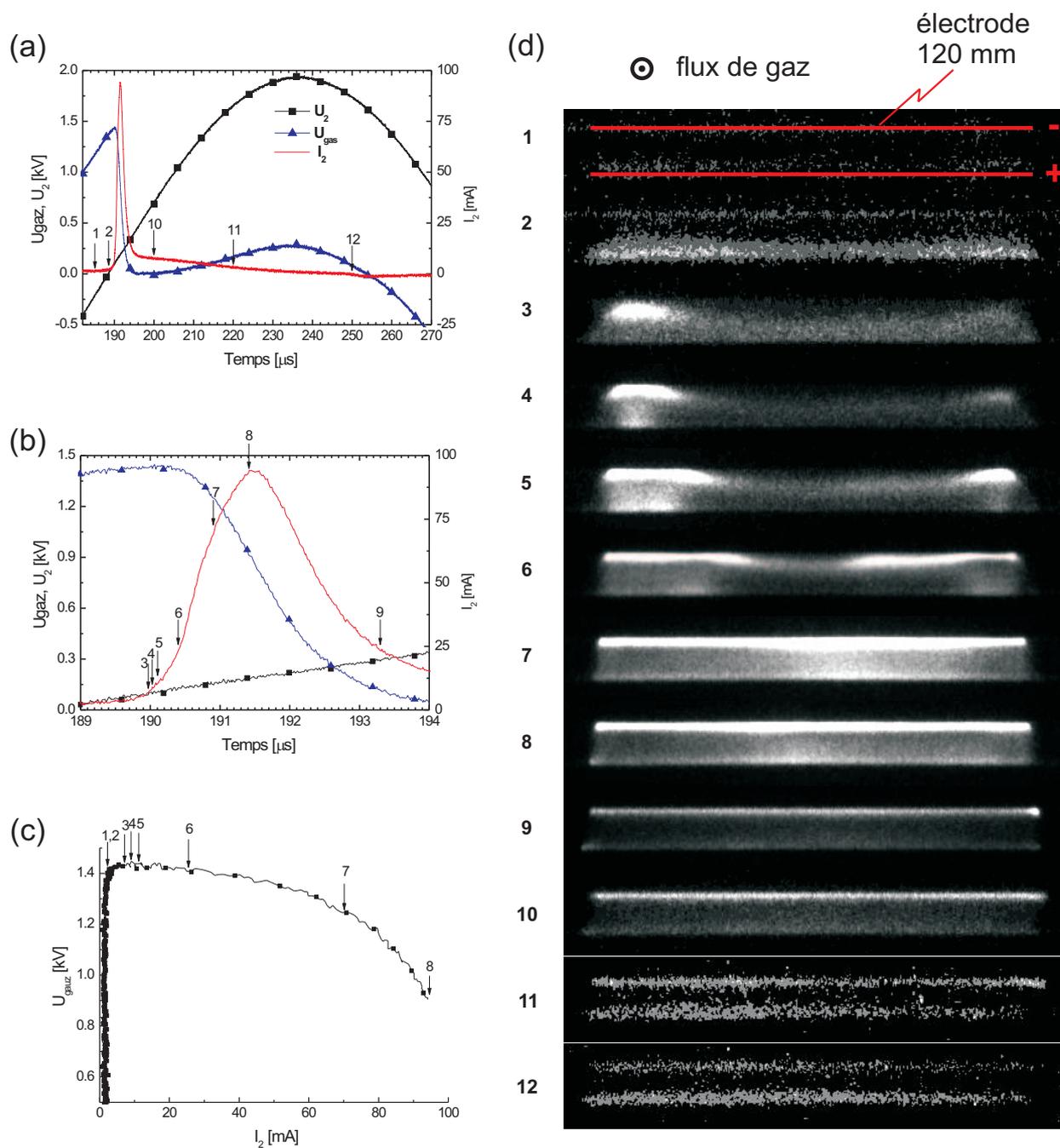


FIG. 3.10: (a) Caractéristiques électriques sur une demi-période d'une DBD en helium (+ impuretés intrinsèques), 3 slpm, 5 kHz, 1000 mbar, $d = 5$ mm, (b) zoom sur le pulse de courant (les numéros indiquent à quel instant l'image a été prise) (c) courbes U-I avec repère des images, (d) images de la décharge aux instants repérés par les numéros. Temps d'exposition = 100 ns, accumulation sur 200 périodes. Le contraste et la luminosité sont ajustés pour chaque image.

période de décharge. Dans un cas avec les impuretés présentes dans le réacteur (gauche) puis avec 1 sccm d'azote ajouté comme impureté (droite). Ces graphes sont réalisés pour trois pressions différentes : 40, 160 et 1000 mbar et tracés en parallèle avec l'évolution du pulse de courant. Cette ligne et cette bande d'émission ont été choisies pour les raisons énoncées précédemment (section 3.2.1). De 40 à 1000 mbar, on observe un rétrécissement

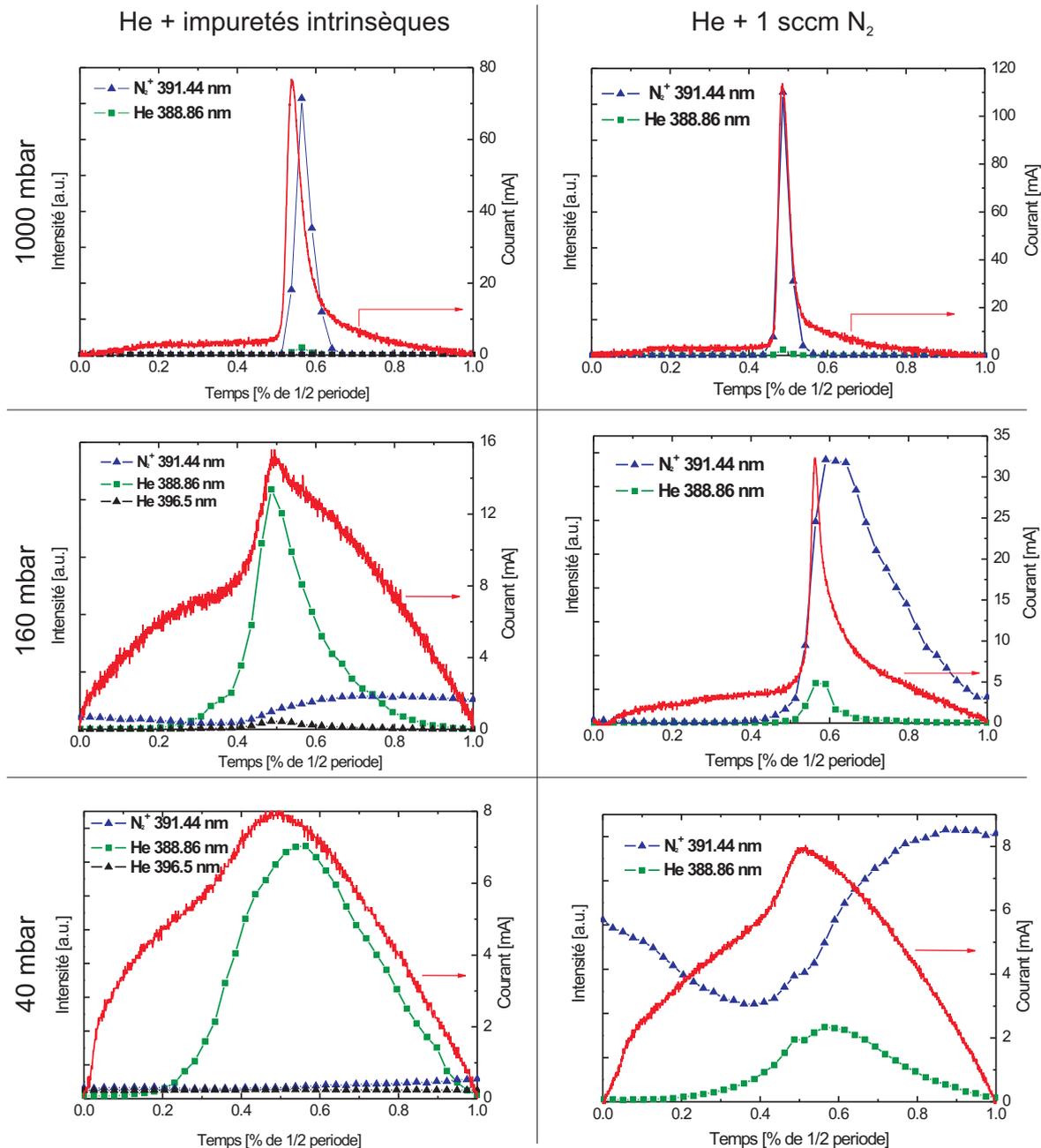


FIG. 3.11: Evolution du courant et de l'intensité des lignes He et N_2^+ durant 1/2 période à 1000, 160 et 40 mbar. He, 3 slpm, 13kHz, $d = 5$ mm.

du pulse de courant ainsi qu'une augmentation de son amplitude, comme mentionné en 3.1.1. Cette évolution est semblable à celle observée lors de la stabilisation de la décharge (section 3.2.1). A chaque pression le pulse de courant résiduel est visible ; il l'est encore plus à 40 mbar, car à cette pression le pulse de courant a une amplitude relativement faible.

Plus la pression augmente, plus le pulse de courant est court et plus la durée d'émission de He et N₂⁺ est courte. Ceci indique une moindre production de métastables et d'espèces ioniques lorsque l'on augmente la pression. Ce phénomène peut être causé par :

- un "quenching" plus rapide et efficace des métastables et donc une contribution de l'effet Penning plus limitée en temps lorsque la densité de gaz est plus importante ;
- différents canaux de production de métastables et d'ions à plus basse pression (l'effet Penning n'est plus dominant).

Le maximum de la ligne d'émission d'hélium correspond toujours au maximum du courant, alors que le maximum d'émission de la bande d'ion azote est légèrement retardé. L'émission de N₂⁺ dure toujours plus longtemps que celle de l'hélium. Plus la pression est basse, plus le décalage entre le maximum de cette ligne et cette bande d'émission est important [46,82]. Ces observations sont consistantes avec la durée de vie plus importante des métastables à basse pression (moins de "quenching"), résultant en une production plus importante de N₂⁺ jusqu'au début de la décharge suivante.

L'effet des impuretés est particulièrement remarquable à basse pression (160 et 40 mbar). L'intensité la plus forte, lorsque l'on ajoute l'azote comme impureté, est celle des ions N₂⁺, alors qu'avec les impuretés intrinsèques au réacteur l'intensité de la ligne d'He prédomine. On crée donc beaucoup plus de métastables, mais l'effet Penning est bien moins prononcé et dure de manière quasi-continue sur toute la demi-période de décharge. La forme du pulse de courant s'en ressent, il est beaucoup moins effilé et moins intense. C'est aussi ce que l'on remarquait au tout début de la phase de stabilisation de la décharge. Ceci met en avant l'influence des impuretés sur la décharge et sa dynamique : en présence de 1 sscm d'azote, la décharge est plus intense et plus facile à générer. A haute pression la décharge est identique dans les deux cas.

3.3 Etude en mélanges He/O₂, Ar/O₂ et N₂/O₂

Après avoir mis en évidence dans les sections précédentes les différents régimes de décharge que l'on peut observer entre 10 et 1000 mbar avec des gaz non réactifs, nous allons étudier l'effet de l'ajout d'oxygène sur la décharge. Cette section présente les différents régimes de décharge en mélanges He/O₂, Ar/O₂ et N₂/O₂ en fonction de la pression et du pourcentage de gaz réactif ainsi que la chimie en résultant. L'effet de conditionnement de surface, de la distance inter-électrodes et de l'ajout d'un substrat polymère seront aussi étudiés.

3.3.1 Démarche expérimentale

Nous avons vu à la section 1.1.2 qu'une trop grande proportion d'impuretés ou d'oxygène dans le mélange gazeux peut déstabiliser la décharge et la faire transiter vers le régime filamentaire. Afin d'observer et d'analyser cette transition lorsque l'on ajoute de l'oxygène à différents gaz non réactifs diluants (hélium, argon ou azote), en fonction de la pression et de la concentration en gaz oxydant, on réalise des expériences de remontée en pression :

en partant de quelques millibars avec la concentration maximum d'oxydant et en fermant la vanne de pompage, on injecte le mélange gazeux (1 ou 2 slpm de gaz diluant et x % de gaz oxydant) et on enclenche le plasma. La pression augmente et l'on observe pour une composition gazeuse donnée la pression de transition vers le régime filamentaire. On diminue ensuite la concentration en gaz oxydant afin de retrouver un régime homogène (décharge de Townsend), jusqu'à la nouvelle pression de transition. Et ainsi de suite jusqu'à la pression atmosphérique.

La puissance injectée est constante sur toute la gamme de pression afin d'obtenir une décharge recouvrant toute la surface des électrodes. Les électrodes utilisées pour ces mesures sont rectangulaires et métallisées sur une surface de 2 cm × 12 cm. Pour les mesures en mélange azote/oxygène avec un substrat polymère (polyéthylène téréphtalate, PET) on utilise des électrodes carrées métallisées sur une surface de 6 cm × 6 cm en vue de la déposition de couches minces de SiO_x (chapitre suivant) et pour les raisons énoncées à la section 2.1.2. Enfin, trois cycles de pompages/remontées en pression avec plasma sont effectués pour s'assurer d'avoir des surfaces stabilisées thermiquement et chimiquement (voir effets de conditionnement section 3.3.2)

Les limites de cette méthode sont que l'on accumule dans la chambre durant toute la montée en pression les espèces ayant réagi et que ces espèces peuvent recirculer dans la décharge. Ainsi, malgré le renouvellement constant du gaz dans l'espace inter-électrodes, le taux d'oxygène peut être légèrement différent de celui calculé à partir du flux mesuré par le débitmètre.

3.3.2 Influence de l'ajout d'oxygène sur le régime de la décharge

Ce paragraphe présente les limites des différents régimes de décharges en fonction de la pression et de la concentration en gaz oxydant. Différents gaz diluants et distances inter-électrodes sont considérés. L'effet du conditionnement des surfaces diélectrique après plusieurs cycles de remontée en pression et pompage est aussi étudié.

Influence du gaz diluant

L'ajout d'oxygène dans une DBD en azote ou en gaz rare a pour conséquence l'apparition d'instabilités : apparition d'oscillations sur le pic de courant, transition du régime luminescent en gaz rare sans oxygène vers le régime de Townsend/Townsend multi-pics puis le régime filamentaire en augmentant le pourcentage d'oxygène. Le diagramme de la figure 3.12 présente la limite de ces différents régimes en fonction de la pression et de la concentration en gaz oxydant. A la pression atmosphérique le taux maximum d'oxy-

gène admissible avant la transition en régime filamentaire est respectivement de 0.8 % en hélium, 0.5 % en argon et de 0.15 % en azote.

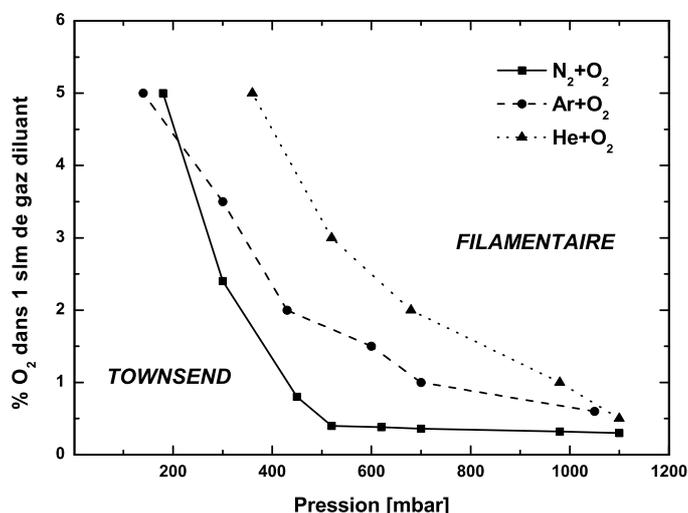


FIG. 3.12: Effet du mélange gazeux sur le régime de décharge en fonction de la pression, $d = 2$ mm, $f = 13$ kHz.

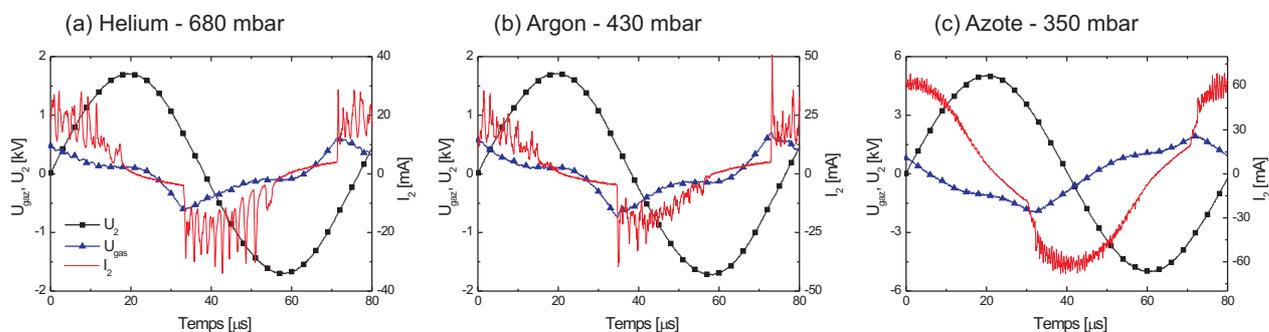


FIG. 3.13: Transition du régime Townsend multi-pics vers le régime filamentaire en (a) hélium, (b) argon et (c) azote, 1 slpm + 2 % d'oxygène (20 sccm), $d = 2$ mm, $f = 13$ kHz.

Analysons maintenant le cas de chaque mélange gazeux en fonction de la pression :

Helium et oxygène

Sans oxygène et comme nous l'avons vu dans la première section de ce chapitre, la décharge en hélium est de type luminescente. Dès l'ajout de quelques ppm d'oxygène et sur toute la gamme de pression jusqu'au pourcentage limite défini sur la figure 3.12, la

décharge est de type Townsend multi-pics. Au delà de cette limite, la décharge transite vers le régime filamentaire : apparition d'instabilités (filaments éparses) et coexistence des deux régimes puis "filamentation" progressive des pulses (figure 3.13 (a)).

Sur les spectres d'émission optique, sans ajout d'oxygène, on observe beaucoup de bandes de N₂⁺ témoignant de la présence de métastables d'hélium et illustrant une active ionisation par effet Penning des impuretés présentes dans le réacteur. Dès l'ajout de quelques sccm d'oxygène ces espèces ne sont plus visibles et le spectre est dominé par les bandes d'O₂. Les métastables d'hélium sont en grande partie "quenchés" par l'oxygène. D'autre part, l'oxygène étant un gaz électronégatif, il attache efficacement les électrons du plasma, ces derniers deviennent alors déficients pour maintenir la décharge en régime de Townsend. La combinaison de ces deux phénomènes peut expliquer les oscillations et la déstabilisation progressive de la décharge lorsque l'on ajoute de l'oxygène.

La décharge en helium/oxygène reste cependant celle offrant la plus grande plage de fonctionnement en régime de Townsend sur la gamme de pression étudiée. Ainsi, avec 2 % d'oxygène, le seuil de transition se situe autour de 675 mbar et descend à 375 mbar avec plus du double d'oxygène (5 %).

Argon et oxygène

De même qu'en hélium (caractéristiques communes à ces deux gaz rares) l'ajout d'oxygène engendre une déstabilisation progressive et peu marquée de la décharge qui passe du régime multi-pics au régime filamentaire avec coexistence des deux régimes, de manière comparable au mélange hélium et oxygène (figure 3.13 (b)). Le seuil de transition en pression en fonction de la concentration en oxygène est cependant plus bas qu'en hélium. Avec 2 % d'oxygène, la pression maximum atteinte en régime de Townsend se trouve aux environs de 450 mbar et 175 mbar avec 5 % d'O₂.

La différence du seuil de transition entre ces deux gaz rares s'explique par la plus haute énergie des métastables d'hélium par rapport à ceux d'argon (19.8 eV contre 11.5 eV) et donc la possibilité en hélium de maintenir un effet Penning (même avec l'oxygène moléculaire) plus important pour maintenir le régime de Townsend à plus forte concentration d'oxygène.

Azote et oxygène

A haute pression, l'ajout d'oxygène entraîne l'apparition de multi-pics semblables à des oscillations stables sur le sommet du pulse de courant. Brandenburg *et al* [37] ont observé le même phénomène jusqu'à 600 ppm d'oxygène dans de l'azote et une transition vers le régime filamentaire au delà. En revanche, dans notre cas, cette transition à la pression atmosphérique s'opère avec 0.15 % d'O₂.

A 2 % d'oxygène la transition vers le régime filamentaire a lieu autour de 350 mbar, à 5 % elle a lieu à 175 mbar.

La transition de régime observée en azote pur autour de 160-320 mbar s'étend de 100 à 500 mbar lorsque l'on ajoute de l'oxygène. La transition n'est pas franche et les multi-pics se transforment progressivement en filaments sur le sommet du pulse de courant (aspect

“foin”) comme le montre la figure 3.13 (c).

Cette forme de courant particulière que l’on retrouve aussi à la pression atmosphérique avec une concentration d’oxygène importante (figure 3.15 (c)) peut être due à un gradient de métastables d’azote le long du flux de gaz. En effet, Gherardi et Massines [33] ont observé un phénomène similaire en augmentant la puissance. Ce phénomène pourrait expliquer la coexistence des deux régimes de décharge : en entrée la densité de métastables est plus faible qu’en sortie, si ces derniers sont tout de suite “quenchés” par l’oxygène un claquage sous faible champ n’est plus possible et on observe une transition vers le régime filamentaire. En progressant ensuite à travers la décharge, la densité de métastable augmente et la décharge est plus homogène. Une observation visuelle de la décharge dans ces conditions montre d’ailleurs une décharge d’aspect filamentaire éparse en entrée de décharge puis une décharge beaucoup plus dense en bout.

La stabilité de la décharge en azote résulte donc de plusieurs facteurs :

- une vitesse de gaz suffisamment importante pour renouveler les espèces ;
- cependant, une vitesse de gaz pas trop rapide pour que suffisamment de métastables d’azote aient le temps de s’accumuler et aident à la production d’électrons secondaire par impact à la cathode ;
- par conséquent, un temps de résidence suffisamment long ;
- mais aussi une fréquence de travail relativement élevée pour garantir un nombre de décharges suffisant à la formation de la quantité de métastables minimum requise pour la stabilité ;
- un taux d’impureté ou de gaz “quencheur” de métastables contrôlé ;
- une distance inter-électrodes faible (~ 2 mm maximum) afin de garantir un champ électrique plus faible que celui résultant en un claquage de type “streamer”.

Le non respect de l’une de ces règles peut faire basculer la décharge, partiellement (suivant la position par rapport à l’injection de gaz) ou complètement en régime filamentaire. Ainsi, en diminuant la pression mais en maintenant un flux de gaz constant, le temps de résidence du gaz peut être trop court pour assurer une production de métastables suffisante au maintien du régime luminescent et pourrait expliquer l’existence de cette zone de transition entre 100 et 500 mbar.

En conclusion et dans l’optique d’un mélange réactif pour la déposition de couches minces d’oxyde de silicium, un taux d’oxygène typique de 2 % est à considérer. Pour une concentration de 2 et 5 %, la limite supérieure du régime de Townsend en fonction de la pression et pour une distance inter-électrodes de 2 mm est présentée dans le tableau 3.1 :

Dans le cadre de cette thèse le cas du mélange N₂/O₂ nous intéresse plus particuliè-

% O ₂	He/O ₂	Ar/O ₂	N ₂ /O ₂
2 %	680 mbar	430 mbar	350 mbar
5 %	375 mbar	175 mbar	175 mbar

TAB. 3.1: Pression de transition du régime de Townsend au régime filamentaire avec 2 et 5 % d'oxygène en fonction du mélange gazeux, $d = 2$ mm.

rement. L'objectif étant de réaliser des couches minces de SiO_x à l'aide d'une DBD en mélange N₂/O₂/HMDSO, il est étudié plus en détails dans les paragraphes suivants.

Conditionnement des électrodes et décalage de la zone de stabilité en modifiant l'espace inter-électrodes

Trois cycles de montée/descente en pression sont nécessaires pour obtenir des mesures reproductibles. Ainsi, l'interaction avec les surfaces diélectriques joue un rôle important pour la stabilisation de la décharge comme précédemment mis en évidence en helium, où la stabilisation thermique permet, principalement par thermodésorption, d'obtenir une décharge stabilisée (section 3.2.1).

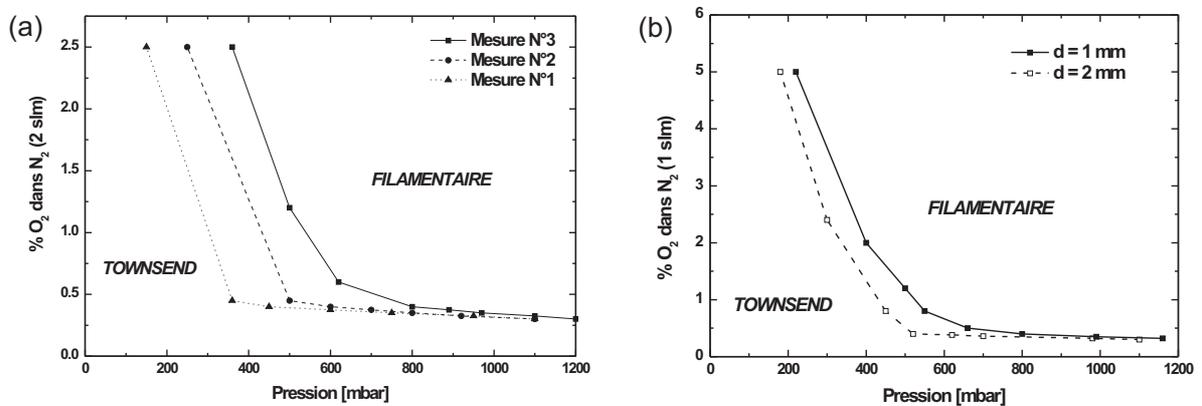


FIG. 3.14: (a) Effet du conditionnement de surface sur le régime de décharge en fonction de la pression et de la concentration en oxygène en mélange N₂/O₂, $d = 1$ mm. (b) Effet de la distance inter-électrodes, d . $f = 12$ kHz

De cette manière, comme le montre la figure 3.14 (a), avec 2 % d'oxygène la pression de travail sans filaments peut être doublée et passer de 200 mbar à 425 mbar. En modifiant la distance inter-électrodes on modifie aussi la zone de transition en pression. Ainsi, comme le montre la figure 3.14 (b), le fait de doubler la distance inter-électrodes entraîne un décalage du seuil de transition de 425 mbar à 350 mbar avec 2 % d'oxygène.

Effet de la concentration en oxygène sur la chimie de la décharge à la pression atmosphérique

Des mesures spectrales réalisées à la pression atmosphérique permettent d'observer l'évolution des espèces présentes dans le plasma en fonction de la proportion d'oxygène ajouté.

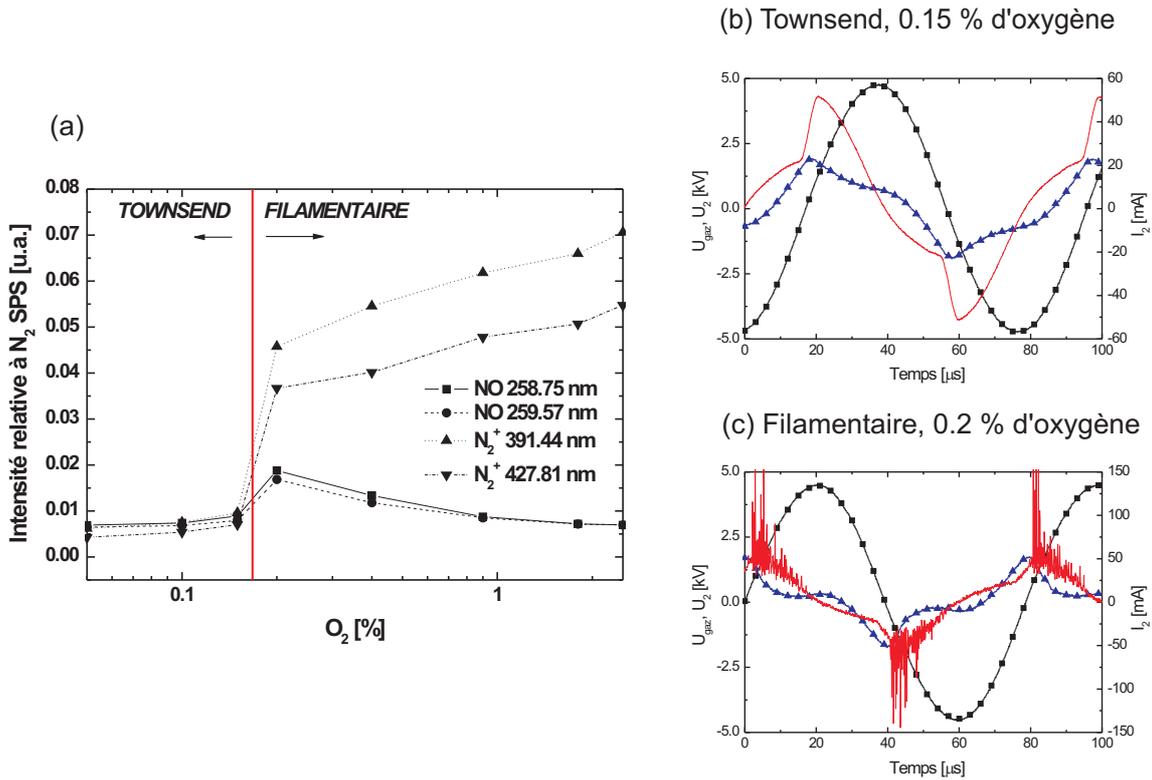


FIG. 3.15: (a) Evolution des intensités relatives des bandes de NO et de N₂⁺ en fonction de la concentration en oxygène à 1000 mbar en mélange N₂/O₂; (b) traces électriques avant la transition (Townsend); (c) après la transition (filamentaire), $d = 1$ mm, $f = 12$ kHz.

Quelle que soit la pression, le spectre d'émission optique est dominé par l'émission du second système positif d'azote (N₂ SPS, Second Positive System). Lors de l'ajout d'oxygène il est intéressant d'observer l'évolution des bandes du système γ de NO à 258.6 et 259.4 nm ainsi que la bande de N₂⁺ à 391.4 nm. La figure 3.15 (a) présente l'évolution, relative à la bande N₂ second système positif à 337.1 nm, de ces bandes en fonction du pourcentage d'oxygène à la pression atmosphérique, ainsi que les traces électriques avant (figure 3.15 (b)) et après (figure 3.15 (c)) la transition. Le changement de régime est observé pour un pourcentage d'oxygène supérieur à 0.15 %. Cette transition s'accompagne d'une croissance rapide de l'intensité des bandes de NO jusqu'à un taux d'oxygène de 2 % puis d'une diminution de celle-ci. Dès que l'on passe en régime filamentaire l'émission de N₂⁺ augmente avec la concentration en oxygène.

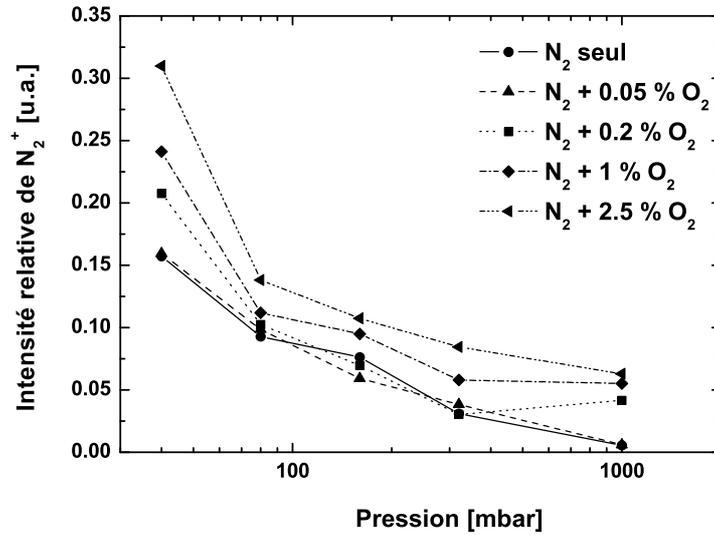


FIG. 3.16: Evolution des intensités relatives des bandes de N₂⁺ en fonction de la pression pour différents pourcentages d'oxygène en mélange N₂/O₂, $d = 1$ mm, $f = 12$ kHz.

Pour différentes pressions, cet effet est identique et même encore plus prononcé à basse pression, comme le montre la figure 3.16.

3.3.3 Influence du substrat en PET et de la géométrie du réacteur sur le régime de décharge

Effet du substrat polymère

L'ajout d'un substrat polymère (PET) modifie le régime de décharge. La gravure de sa surface par interaction avec le plasma entraîne l'intégration dans la décharge d'impuretés supplémentaires.

Ces impuretés, principalement des composés du type C_xH_y, sont autant de "quencheurs" de métastables susceptibles de faire transiter la décharge vers le régime filamentaire. Ainsi, avec un flux d'azote de 1 slpm, la transition du régime Townsend multi-pics au régime filamentaire a lieu autour de 40 mbar. La figure 3.17 illustre ce changement de régime à travers l'évolution relative à la bande de N₂ SPS (Second Positive System) de quelques lignes d'émission optique caractéristiques de la décharge.

Sans substrat, aucune bande de CN n'est visible sur les spectres des décharges en azote pur qui sont dominés par l'émission des bandes du second système positif d'azote et en mélange azote/oxygène où l'on observe, en plus, des bandes de NO (voir figure 3.15). En présence d'un substrat en PET ces bandes apparaissent (CN - "Violet System") surtout après le changement de régime, et croissent pour atteindre leur maximum à la pression atmosphérique. Ces bandes sont attribuées à la désexcitation des impuretés gravées du substrat.

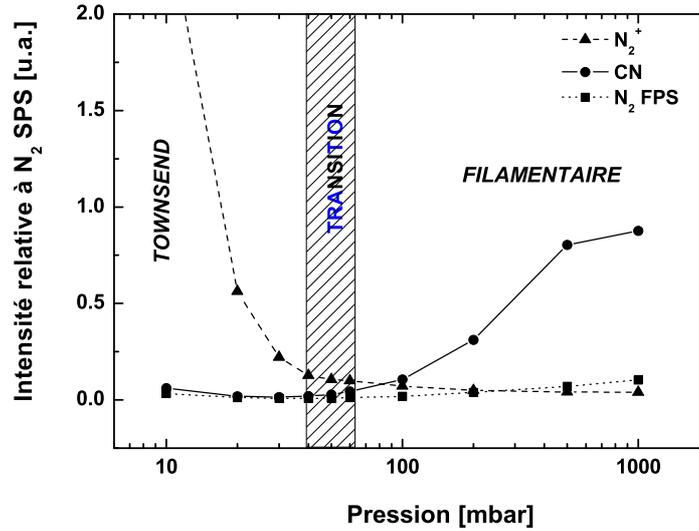


FIG. 3.17: Evolution des intensités relatives de différentes bandes spectrales en fonction de la pression, décharge d’azote 1 slpm, substrat en PET, $d = 1$ mm, $f = 13$ kHz.

La bande de N_2^+ , correspond à la désexcitation de l’ion vers son niveau métastable $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. Un apport d’énergie trop important fait transiter la décharge en régime filamentaire. La “gravure” du polymère est encore plus efficace et génère d’autant plus d’impuretés dans la décharge que la puissance est élevée. Ces impuretés issues du polymère (hydrogène, carbone, etc.) sont des “quencher” de métastables supplémentaires. Un matching adapté (au dessus ou en dessous de la résonance) permet de contrôler la stabilité de la décharge en limitant la sur-tension appliquée (section 1.1). Gherardi *et al* ont eux aussi observé ce phénomène à densité de puissance élevée [33, 50]

Effet de la géométrie des électrodes et de la fréquence d’excitation avec un substrat en PET :

Jusqu’à présent, le réacteur avait une configuration rectangulaire : électrodes de 12 cm sur 2 cm (alumine 15 cm sur 5 cm) et une alimentation en gaz sur la longueur des électrodes. Le gaz parcourait ainsi 2 cm de long à travers la décharge sur une largeur de 12 cm, ce qui résulte en une vitesse de gaz relativement faible : 7 cm/s à la pression atmosphérique avec 1 slm d’azote et une distance inter-électrodes de 2 mm. Cependant, dans ces mêmes conditions, avec une pression de 40 mbar, cette vitesse augmente à 174 cm/s. Dans ces dernières mesures, avec substrat en PET, la fréquence était fixée à 13 kHz.

Afin de comparer l’effet de la fréquence d’excitation, de la vitesse du gaz, du nombre de décharges et en vue de la déposition de couches minces d’oxyde de silicium, la géométrie des électrodes a été modifiée. Des électrodes carrées (6 cm \times 6 cm) et une fréquence de 6 kHz ont été utilisées.

A 6 kHz, avec ces nouvelles électrodes recouvertes d’un substrat en PET et une distance

inter-électrodes de 2 mm, la décharge est filamentaire en azote (1 slm) à la pression atmosphérique. De plus, aucune modification des spectres d'émission optique n'a été constatée par rapport aux mesures spectrales réalisée avec le réacteur rectangulaire (figure 3.17). Avec la nouvelle configuration, la vitesse de gaz est alors de 10.5 cm/s. Si on double cette vitesse (21 cm/s) en diminuant la distance inter-électrodes par deux, soit $d = 1$ mm, on obtient une décharge de Townsend à la pression atmosphérique. Ainsi, en changeant la fréquence de 13 à 6 kHz et en multipliant la vitesse du gaz par trois avec une distance inter-électrodes de 1 mm, il a été possible d'obtenir une décharge de type Townsend à la pression atmosphérique.

Cependant, ces vitesses de gaz restent relativement faibles et la fréquence d'excitation ainsi que la nature des surfaces (PET) semblent avoir leur importance dans cette configuration particulière, comme le montrent Gherardi et Massines [33]. Le passage du régime filamentaire au régime de Townsend en modifiant la vitesse de l'écoulement s'explique aussi par un renouvellement de gaz plus rapide au sein de la cellule de décharge et donc une évacuation plus efficace des espèces gravées en surface du polymère. La stabilité de la décharge dépend ici de l'équilibre entre densité de "quencheurs" de métastables (espèces gravées des surfaces) et densité de métastables [33].

Effet de l'ajout d'oxygène avec un substrat en PET :

La figure 3.18 présente les limites entre décharge filamentaire et de Townsend en fonction du taux d'oxygène et de la pression en présence d'un substrat en PET.

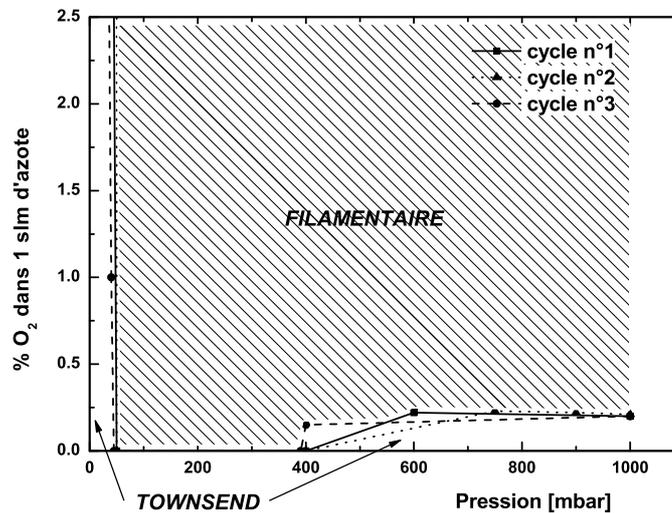


FIG. 3.18: Effet de l'adjonction d'oxygène dans une décharge en azote sur le régime de décharge en fonction de la pression en présence d'un substrat en PET, $d = 1$ mm, $f = 6$ kHz.

La transition que l'on observait entre 160 et 320 mbar en azote pur sans substrat s'étend de 40 à 400 mbar. Le régime multi-pics devient encore plus instable avec l'ajout d'oxygène en plus du substrat en PET et la décharge transite en régime filamentaire. Les espèces "gravées" ainsi que l'ajout d'un gaz électronégatif et "quencheur" de métastables ne permet pas dans cette plage de pression l'obtention d'une décharge stable en régime de Townsend.

Il faut travailler au dessus de 400 mbar avec une proportion d'oxygène inférieure à 0.2 % pour obtenir le régime de Townsend. A basse pression la transition est relativement brutale et c'est seulement en dessous de 50 mbar que l'on obtient une décharge de Townsend quel que soit le pourcentage d'oxygène.

Ces mesures ont été réalisées avec les électrodes carrées (6 cm × 6 cm) et une fréquence de 6 kHz. Dans cette configuration il est possible d'étendre le domaine de fonctionnement en régime de Townsend entre 400 mbar et la pression atmosphérique avec un pourcentage maximum d'oxygène de 0.15 %, comme indiqué sur la figure 3.18.

Des analyses XPS ont été menées sur des échantillons de PET traités par DBD en azote. Elles ont montré une composition de surface riche en terminaisons azotées. Ainsi, avec un traitement de 40 s à la pression atmosphérique, on observe un taux de greffage de 23 % d'azote sur les premiers nanomètres d'épaisseur du substrat (mesure en détection rasante à 75°). Ces mesures ont aussi montré un gradient de greffage entre l'entrée (17 % de N) et la sortie (23 % de N) de la décharge. Ceci peut s'expliquer par une efficacité de traitement croissant avec le taux de métastables formés le long du flux de gaz et le nombre de décharges vues par le gaz, comme décrit en 3.3.2. D'autres études ont débouché sur des résultats similaires [33, 105–108].

3.4 Synthèse

Différents régimes de décharges ont été mis en évidence en fonction de la pression et du gaz : filamentaire, luminescent/Townsend et multi-pics. Le tableau 3.2 présente ces différentes régimes en fonction du gaz, de la pression, de la distance inter-électrodes et de la fréquence d'excitation.

En hélium et en argon (gaz rares), la décharge est principalement luminescente, avec une transition au régime multi-pics lorsque l'on augmente la puissance. Des instabilités apparaissent fréquemment en argon. Le faible niveau énergétique des métastables d'argon est à l'origine de ce phénomène et une "mixture de Penning" est nécessaire pour stabiliser la décharge (ajout de NH₃ par exemple). En azote on observe une décharge de Townsend et une transition vers le régime multi-pics lorsque la pression diminue. Il est impossible d'obtenir une décharge à haute pression et une distance inter-électrodes de 5 mm en azote. Avec une distance inter-électrodes de plus de 2 mm la décharge transite en régime filamentaire. L'effet de la fréquence est négligeable dans la gamme étudiée. Cependant, en argon une fréquence plus élevée tend à stabiliser la décharge. Le temps entre deux décharges successives est plus court, ce qui limite le "quenching" des métastables.

	Helium		Argon		Azote	
p [mbar]	10 \rightarrow P _T	P _T \rightarrow PA	5 \rightarrow P _T	P _T \rightarrow PA	5 \rightarrow P _T	P _T \rightarrow PA
	$d = 1$ mm		$d = 1$ mm		$d = 1$ mm	
5 kHz	L/T	L/L _m	L/T	L/T _i	T _m	T
12 kHz	L/T	L/L _m	L/T	L/T	T _m	T
	$d = 5$ mm		$d = 5$ mm		$d = 5$ mm	
5 kHz	L	L/L _m	L	L/T _i	F	-
12 kHz	L	L/L _m	L/T	L/T _i	F	-

TAB. 3.2: Régime de décharge en hélium, argon et azote, 3 slpm. L = Luminescent, T = Townsend, F = Filamentaire, m = multi-pics, i = instabilités, P_T = [160-320 mbar] pression de transition, PA = pression atmosphérique

Une exploration approfondie, par imagerie rapide, du régime multi-pics en hélium et en azote a montré un développement spatial de la décharge identique pour chaque pulse de courant composant les multi-pics.

Les courbes de Paschen, ainsi que les mesures par imagerie rapide et spectroscopie résolue en temps, ont mis en évidence le rôle prépondérant des espèces métastables et des impuretés pour l'entretien et la stabilisation de la décharge en hélium.

Il est possible d'opérer en régime de Townsend une DBD avec 2 % d'oxygène dans de l'azote pour autant que la pression soit inférieure à 350 mbar. L'ajout d'un film polymère modifie complètement ce point de fonctionnement car les espèces "gravées" en surface du substrat viennent polluer la décharge en apportant une quantité d'impuretés d'autant plus importante que la puissance est grande. Ces impuretés sont des "quencheurs" très efficaces des métastables d'azote. Ceci réduit les processus d'émission électronique secondaire à la cathode par impact de métastable et a pour conséquence une transition de la décharge en régime filamentaire. On observe ainsi un décalage de la zone de fonctionnement du régime de Townsend en mélange réactif à cause de la présence d'un substrat en PET.

Enfin, ce type de procédé s'est montré très efficace pour le traitement de surface des polymères, notamment pour améliorer les propriétés d'adhésion, avec un taux de greffage d'azote allant jusqu'à 23 % sur du PET.

Le chapitre suivant est consacré à la déposition de couches minces de SiO_x et à leur caractérisation en fonction des paramètres expérimentaux : pression, puissance, concentration en oxygène et temps de dépôt. Puis, une étude sur la formation des particules dans ce type de plasma est proposée.

Chapitre 4

Déposition de couches minces de SiO_x assistée par DBD en mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{HMDSO}$

Le deuxième objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité d'un procédé plasma fonctionnant autour de la pression atmosphérique pour la déposition de couches minces d'oxyde de silicium. Après une première partie consacrée aux différents régimes de décharge observés en mélange non réactif, puis en présence d'oxygène et d'un substrat en PET, nous allons considérer l'effet de l'ajout d'un composé organosilicé sur le régime de décharge.

L'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) a été retenu pour sa facilité de mise en œuvre, de stockage et d'utilisation. Il est mélangé à de l'oxygène afin de réaliser la chimie nécessaire à l'obtention de couches de SiO_x . L'ensemble est dilué en azote afin d'obtenir un mélange gazeux dans des proportions proches de celles utilisées à basse pression et de faciliter l'enclenchement et l'entretien de la décharge, comme nous l'avons vu au chapitre précédent. L'azote a été retenu pour son faible coût et sa disponibilité en grandes quantités.

Le processus de polymérisation par plasma de l'HMDSO implique la dissociation par impact électronique ainsi que des réactions entre radicaux libres qui se condensent sur le substrat pour former un dépôt solide à partir de la phase gazeuse. L'ajout d'oxygène va participer à ces processus en oxydant les radicaux libres et la surface [109, 110].

La décharge obtenue dans ce type de mélange est dans tous les cas filamentaire, même avec une proportion minimale (~ 100 ppm) d'HMDSO à la pression atmosphérique. Dans ces conditions, il faut descendre en dessous de 40 mbar pour obtenir une décharge de type Townsend multi-pics.

Les dépôts sont réalisés sur des films polymères (polyéthylène téréphtalate, PET ou polyéthylène, PE) posés sur l'électrode inférieure (reliées à la haute tension). Le film est tendu sur le diélectrique afin d'assurer un contact optimal et d'éviter toute couche de gaz piégée entre les deux, source de plasmas parasites. Deux guides gaz sont disposés de part et d'autre du film parallèlement au flux de gaz afin de confiner le mélange gazeux sur la zone de plasma.

Ce chapitre est organisé en deux parties. La première propose une caractérisation physico-chimique des dépôts obtenus sur un film polymère ainsi qu'une synthèse des effets dus aux différents paramètres expérimentaux : pression, dilution, taux d'oxygène et temps de dépôt. Nous verrons que les réactions dans ce type de décharge sont en partie dominées par une chimie en phase gazeuse qui occasionne une croissance rapide de particules. La deuxième partie est dédiée à l'étude de ces particules : seuils de formation et dynamique spatio-temporelle en fonction de la pression de travail et du mélange gazeux.

4.1 Dépôt de couches minces de SiO_x sur films polymères

Cette section est consacrée à l'analyse des dépôts d'oxyde de silicium réalisés sur des substrats en PE (pour les analyses FTIR-ATR, AFM et SEM) ou en PET (XPS, OTR). Dans un premier temps, les modifications de la décharge lors de l'ajout d'HMDSO et les caractéristiques d'une couche SiO_2 obtenue à la pression atmosphérique sont présentées. Puis, dans un deuxième temps, les effets des différents paramètres de la décharge sur la structure et la composition de la couche sont discutés et une étude détaillée d'une couche obtenue à 500 mbar est proposée.

4.1.1 Ajout d'HMDSO et modification de la décharge

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'ajout d'oxygène et l'utilisation d'un substrat en PET restreint le domaine d'opération de la décharge homogène. Lorsque l'on ajoute l'HMDSO afin d'obtenir la chimie nécessaire à la création de couches SiO_x , ce domaine est encore plus restreint. Il faut descendre en dessous de 40 mbar pour obtenir une décharge de type Townsend multi-pics. Au dessus de cette pression la décharge transite en régime filamentaire, même avec la proportion la plus faible de monomère (dans notre cas ~ 100 ppm) et quelle que soit la fréquence (1 à 20 kHz) et la dilution (figure 4.12, section 4.2.1). A la pression atmosphérique, Trunec *et al* [11] ont fait le même constat. En utilisant de l'hélium comme gaz diluant [9], une décharge de type Townsend peut être générée jusqu'à une certaine proportion d'HMDSO. Massines *et al* [8] ont obtenu une décharge de Townsend jusqu'à une densité de puissance de 20 W/cm^3 et une fréquence de 6 kHz avec un taux d'HMDSO ou de silane (SiH_4) allant jusqu'à 50 ppm, et un utilisant du protoxyde d'azote (N_2O) comme gaz oxydant, le mélange étant dilué en azote.

En revanche, l'ajout d'HMDSO tend à diminuer le seuil de déclenchement de la décharge : l'ajout du monomère fait chuter la tension de claquage de près d' $1/3$. Ce phénomène aussi observé par Sonnenfeld *et al* [10] peut être expliqué qualitativement par le fait qu'en azote pur, la majorité de l'énergie est perdue par l'excitation des niveaux vibrationnels de la molécule. En ajoutant l'HMDSO, même en faible proportion, la tension de claquage chute car son potentiel d'ionisation est plus faible. Ajouter un monomère revient en quelque sorte à ajouter des impuretés "réactives".

Aucune modification des spectres d'émission optique n'est visible lorsque l'on ajoute l'HMDSO, les spectres sont dominés par les bandes de N_2 (second système positif) et de

NO (premier système positif). La proportion d'HMDSO est trop faible pour être visible et aucune ligne de Si ou bande de SiO, CH_x n'est observée.

4.1.2 Caractéristiques de couches SiO_2 obtenues par DBD

Cette section offre une introduction à la déposition de couche minces de SiO_2 assistée par DBD en mélange O_2 /HMDSO dilué en azote. Elle présente les caractéristiques élémentaires (analyse XPS) d'une couche quasi-stœchiométrique obtenue en mélange N_2 (4000 sccm)/ O_2 (0.4 %)/HMDSO (280 ppm), avec une distance inter-électrodes de 1 mm, à la pression atmosphérique. Elle propose également une description de la structure et de la composition de cette couche à travers l'analyse FTIR-ATR du dépôt et l'identification des bandes vibrationnelles des différents constituants. Enfin, les propriétés barrières du dépôt et l'effet de la pression sur la déposition sont discutés.

Analyse élémentaire

Un dépôt réalisé sur un substrat en PET dans les conditions ci-dessus a été analysé par XPS en début de film (premiers centimètres de décharge, à 1-2 cm) et en bout de film (derniers centimètres de décharge, à 5-6 cm). Le tableau 4.1 présente ces résultats. Il

Position	% C	% O	% Si	% N	O/C	O/Si
entrée	3.62	63.5	32.88	-	17.54	1.93
sortie	2.18	65	32.78	-	29.83	1.98

TAB. 4.1: Composition élémentaire (% et rapport atomique) d'une couche obtenue à la pression atmosphérique, N_2 (4000 sccm)/ O_2 (0.4 %)/HMDSO (280 ppm), $d = 1$ mm.

montre qu'il est possible d'obtenir une couche de SiO_2 quasi-stœchiométrique à l'aide de ce procédé. La composition chimique de la couche est très similaire en entrée et en sortie de décharge suivant le flux de gaz. La différence vient du taux de carbone légèrement plus faible en sortie (2.18 % au lieu de 3.62 %) et du taux d'oxygène un peu plus important (+ 1.5 %). Ceci résulte en une augmentation du rapport O/C entre l'entrée et la sortie de la décharge et indique une décarbonification de la couche le long du flux de gaz.

La déconvolution du pic Si2p du silicium met en avant une seule forme chimique : 100 % Si^{4+} quelle que soit la position. Ceci montre que l'HMDSO a été entièrement déplété et que la couche est composée de silice amorphe. Enfin, la densité d'atomes de silicium dans la couche déposée est relativement importante, de l'ordre de $2 \cdot 10^{22}$ at/cm³, et se rapproche de celle d'un cristal de silicium ($5 \cdot 10^{22}$ at/cm³).

Structure d'une couche SiO_2

Une analyse spectrale par FTIR-ATR du substrat permet de déterminer la composition et de nous informer sur la structure de la couche déposée. La figure 4.1 représente les

spectres FTIR d'une couche déposée sur un substrat de PE, dans les mêmes conditions que précédemment, en entrée et en sortie de la décharge.

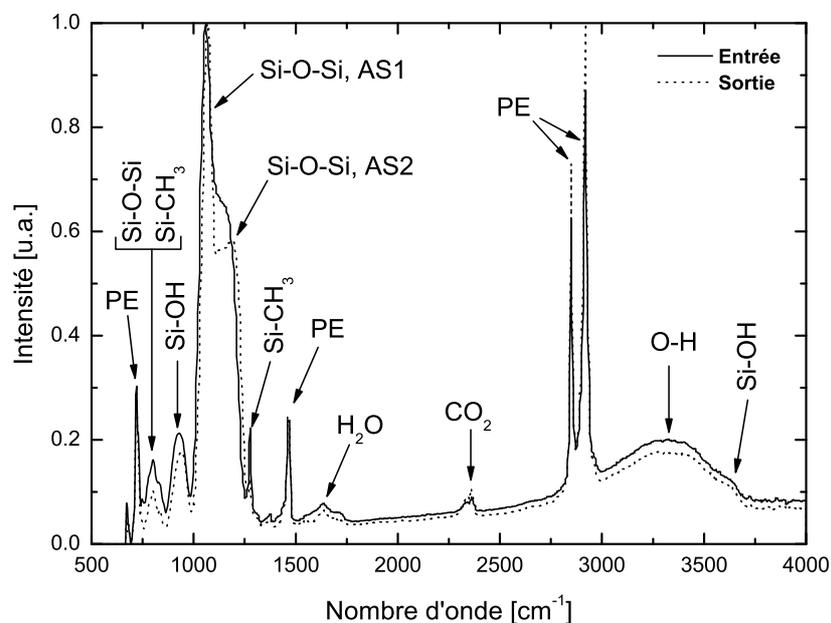


FIG. 4.1: Spectres FTIR en entrée et en sortie de décharge d'une couche obtenue à la pression atmosphérique, N_2 (4000 sccm)/ O_2 (0.4 %)/HMDSO (280 ppm), $d = 1$ mm.

Ces spectres correspondent à celui de la silice présenté à la figure 2.7 (section 2.3.1). On retrouve les bandes de “bending” et de “stretching” de Si-O-Si, respectivement à 810 cm^{-1} et $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ séparé en deux modes (AS1 et AS2) [85, 111].

On observe les bandes vibrationnelles du substrat de PE à 725 cm^{-1} , “rocking” de C-H dans CH_2 , 1470 cm^{-1} , “bending”, 2850 cm^{-1} , “symetric stretching” et 2915 cm^{-1} , “anti-symetric stretching” [112].

L'intensité de ces bandes, comparable à celle des bandes de Si-O-Si, indique que la couche déposée a une épaisseur relativement faible. Le pic de PE est d'ailleurs encore plus intense en sortie qu'en entrée, ce qui indique une diminution d'épaisseur entre le début et la fin du dépôt, le long du flux de gaz. Avec un temps de traitement de 30 secondes, l'épaisseur du dépôt mesurée par XRF est de 31 nm, ce qui correspond à un taux de déposition de 1 nm/s. Cette mesure confirme qualitativement la remarque précédente relative à l'intensité des bandes de PE.

On observe d'autre part la présence de composés organiques dans la couche autour de 1265 cm^{-1} ; cette bande vibrationnelle correspond à la déformation symétrique de la liaison Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$. La diminution de ce pic entre l'entrée et la sortie de la décharge est synonyme d'une décarbonification progressive de la couche, comme l'attestent les mesures XPS avec un pourcentage de carbone plus faible en sortie (tableau 4.1).

Le large pic qui s'étend entre 3000 et 3500 cm^{-1} est représentatif des vibrations des liaisons O-H (3300-3450 cm^{-1}) et Si-OH (3200-3700 cm^{-1}). La présence du pic de O-H témoigne de l'incorporation de molécules d'eau dans la couche. Ces molécules proviennent soit de l'oxydation d'HMDSO dans le plasma lors de la croissance de la couche, soit de l'atmosphère lors de la remise à l'air de l'échantillon. Dans ce dernier cas, la présence de ces lignes peut témoigner de la porosité de la couche [113]. Le CO_2 observé (2344 et 2381 cm^{-1}) est un produit de l'oxydation de l'HMDSO qui a été adsorbé dans la couche ou est issu de réactions en surface lors de la croissance de la couche.

Propriété barrière du dépôt

La mesure du taux de transmission d'oxygène (OTR) réalisée sur un dépôt obtenu dans les mêmes conditions sur un substrat en PET, a donné un taux de 114 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$. Ce résultat est identique à la valeur originale OTR du PET utilisé (115 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$).

La couche n'a donc pas de propriété barrière sur la zone de mesure. Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur du dépôt [114] ou par une inhomogénéité structurale du dépôt. Ce dernier point est développé dans la suite de ce chapitre. Dans l'optique d'utiliser ces dépôts SiO_x comme couche barrière à l'oxygène, leur composition ainsi que leur structure doivent être maîtrisées. La morphologie [115, 116], la densité [117] ainsi que la présence d'impuretés dans le dépôt modifient l'effet barrière. Le taux de carbone et d'hydrogène dans la couche sont anti-corrélés à la perméation comme l'ont respectivement montré Johansson *et al* [118] et Creatore *et al* [119]. Enfin, Inagaki *et al* [120] ont supposé que la présence d'impuretés de carbone perturbe la structure du réseau de silice et facilite de ce fait la diffusion d'oxygène.

La configuration géométrique particulière de notre réacteur (6 ou 7.5 centimètres de décharge) ainsi que l'utilisation de substrats statiques vont conditionner la chimie de formation de la couche, sa composition et sa structure. Les mesures OTR réalisées sur nos échantillons sont donc d'autant plus difficiles à interpréter que la couche déposée n'est pas structurellement uniforme tout au long du dépôt et par conséquent là où est réalisée la mesure (diamètre de mesure de 4 cm).

Effet de la pression

Des dépôts ont été réalisés à 160 et 40 mbar dans les mêmes conditions expérimentales. Les spectres FTIR obtenus sont dominés par les bandes vibrationnelles du substrat de PE. Le temps de résidence du gaz dans la décharge est très court dans ces conditions : respectivement 12 et 3 ms à 160 et 40 mbar. En conséquence, le nombre de décharges vues par le gaz est trop faible pour dépléter le monomère et former une couche, surtout à 40 mbar : 115 et 30 décharges à 160 et 40 mbar respectivement. A la pression atmosphérique le temps de résidence est de 72 ms ce qui correspond à 715 décharges. Les épaisseurs de couches mesurées à ces pressions sont de 27 nm à 160 mbar et 1.2 nm à 40 mbar, ce qui est en accord avec les profils FTIR obtenus. Le nombre de mesures réalisées ne nous permet pas de mettre en évidence une corrélation entre le nombre de décharges/temps de résidence et l'épaisseur de la couche, d'autant plus que la puissance a été adaptée à la

pression. Cependant, ces mesures laissent supposer un temps minimum de séjour dans la décharge afin d'obtenir la chimie nécessaire à la croissance d'une couche de l'ordre d'une dizaine de millisecondes. Ces effets sont étudiés plus en détails dans les paragraphes suivants.

Cette section a montré qu'il est possible de réaliser une couche de SiO_2 quasi-stœchiométrique (présence de quelques impuretés de carbone) à la pression atmosphérique et a mis en évidence l'importance de maîtriser la structure de la couche pour obtenir une bonne barrière. La section suivante traite de l'influence des différents paramètres de la décharge sur la qualité et les caractéristiques structurales du dépôt.

4.1.3 Influence des différents paramètres de la décharge

Une des principales difficultés de cette étude sur trois ordres de grandeur de pression est l'ajustement des paramètres et leur inter-dépendance. Diminuer la pression revient à augmenter la vitesse du gaz, diminuer son temps de résidence dans la décharge et le nombre de décharges vues par celui-ci ainsi que sa densité. Une plus grande distance inter-électrode va diminuer la vitesse du gaz, mais il faudra un champ électrique plus important pour déclencher la décharge et donc une puissance plus élevée. L'augmentation de la fréquence permet d'augmenter le nombre de décharges. Enfin la puissance injectée, au même titre que le nombre de décharges vues par le gaz (dépendant directement du temps de résidence et de la fréquence) va influencer le taux de déplétion.

L'étude de ces différents paramètres à travers des mesures de profils FTIR-ATR puis d'images AFM et SEM réalisées en différents points du dépôt le long du flux de gaz va nous permettre d'isoler leurs effets.

Remarques préliminaires

Il est important de rappeler que dans ces conditions expérimentales, quelle que soit la pression, la fréquence d'excitation et le flux total de gaz, la décharge obtenue est de type filamentaire.

La température du substrat n'est pas contrôlée lors de la déposition de SiO_x sur un substrat polymère. Elle ne reste généralement pas constante et augmente avec le temps de traitement. Cependant, la plupart des échantillons sont réalisés avec un temps de déposition de 30 s, ce qui limite l'échauffement. Cet échauffement peut s'avérer critique lorsque l'on dépose une couche sur un substrat polymère statique fixé sur l'une des électrodes. Dans notre cas, la température de déposition doit rester inférieure à 80°C au risque de plisser voire de fondre le film polymère, plus particulièrement avec un substrat en PE dont la température de fusion est de 120°C et celle de retrait de l'ordre de 80°C .

Des mesures de température au dos de la céramique ont permis d'estimer l'élévation de température des électrodes à environ 5°C en 30 secondes avec une puissance de 100 W (14 W/cm^3). Cette montée en température est probablement plus marquée au niveau du polymère qui est en contact direct avec le plasma. Une augmentation de puissance va accélérer la dissociation et augmenter la température. Puissance et température sont étroitement

liés et leur effet sur la qualité de la couche déposée sont similaires [109, 121] : élimination des groupes hydrogénés et carbonés et par conséquent réduction du taux d'impuretés. L'effet est aussi remarquable sur la morphologie de la couche : présence de poudres et augmentation de la rugosité de la couche [109]. Dans notre étude le paramètre de température sera associé à la puissance injectée dans le plasma et au temps de déposition.

La vitesse de gaz, v_{gaz} , en fonction de la pression est obtenue en divisant le flux total de gaz par la section de passage S qui est dans notre cas 8 cm (distance entre les deux guides gaz) \times la distance inter-électrodes, 0.2 ou 0.1 cm. Pour tenir compte de la pression, ce rapport est multiplié par le coefficient $1013/p$:

$$v_{gaz} = \frac{Q}{S} \cdot \frac{1013}{p} \quad [\text{cm/s}]$$

Le temps de résidence, τ , est le rapport entre la distance parcourue par le gaz dans la décharge à une position l par rapport à l'entrée dans le plasma et la vitesse du gaz :

$$\tau = l/v_{gaz} \quad [\text{s}]$$

Le nombre de décharges vues par le gaz en fonction de sa position dans la décharge, n_d , est déterminé en fonction de la fréquence d'excitation et du temps de résidence :

$$n_d = 2 \cdot f \cdot \tau$$

Effets de la pression, de la vitesse du gaz, du temps de résidence et de la puissance

Afin de mener à bien cette étude, nous avons considéré des échantillons de PE traités à différentes pressions (1000, 500, 250 et 100 mbar) suivant les conditions expérimentales décrites dans le tableau 4.2. La première ligne de ce tableau (en *italique*) rappelle les conditions expérimentales de la section 4.1.2 (avec $d = 1$ mm). Une étude plus approfondie de la structure du dépôt à 500 mbar (cas C), présentée en **gras** dans le tableau 4.2, est proposée dans la section suivante.

Les paramètres maintenus constants pour cette étude sont :

- la distance inter-électrodes, $d = 2$ mm.
- le rapport $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 22$, excepté pour les conditions à 500 mbar (cas D), où $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 11$.
- les flux d'oxygène (50 sccm) et d'HMDSO (2.3 sccm), excepté à 500 mbar (cas D) : 25 sccm d' O_2 et 2.3 sccm d'HMDSO et à 1000 mbar : 16.5 sccm d' O_2 et 0.7 sccm d'HMDSO.

p [mbar]	v_{gaz} [cm/s]	f [kHz]	τ [ms]	n_d	P [W/cm ³]	N ₂ [sccm]	O ₂		HMDSO		t_{dep} [s]
							%	pp	ppm	pp	
1000	84	5	72	716	-	4000	0.4	4	280	0.28	30
1000	52	5	115	1152	14	5000	0.33	3.3	140	0.14	30
500 (A)	104	18	58	2070	14	5000	1	5	460	0.23	30
500 (B)	123	16	49	1560	19	5900	0.85	4.25	390	0.19	30
500 (C)	123	18	49	1760	14	5900	0.85	4.25	390	0.19	30
500 (D)	123	18	49	1760	14	5900	0.42	2.1	390	0.19	30
250 (A)	208	18	29	1040	6	5000	1	2.5	460	0.11	60
250 (B)	104	18	58	2070	14	2500	2	5	920	0.23	40
100	125	18	48	1730	4	1200	4.2	4.2	1900	0.19	60

TAB. 4.2: Paramètres expérimentaux de la décharge pour des dépôts à 100, 250, 500 et 1000 mbar (et variantes) ; le paramètre 1000 mbar est présenté à titre de comparaison et correspond aux conditions d'obtention de la couche SiO_2 de la figure 4.1 ($d = 1$ mm et $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 14.3$). τ = temps de résidence total (sur 6 cm de décharge), n_d = nombre total de décharges (sur 6 cm de décharge), t_{dep} = temps de dépôt, pp = pression partielle [mbar].

L'approche pour identifier l'effet de chacun des paramètres est une étude de l'évolution relative des aires des bandes vibrationnelles de Si-CH₃ et de Si-O-Si entre l'entrée et la sortie de la décharge. Des profils FTIR-ATR ont été réalisés le long de chaque dépôt en 6 positions entre le début et la fin de la couche dans le sens du flux de gaz. Ces aires sont calculées - pour chaque échantillon et à chaque position - à partir de la déconvolution des bandes vibrationnelles de Si-CH₃ et Si-O-Si.

Comme nous l'avons vu précédemment, les couches déposées peuvent contenir des impuretés organiques. L'incorporation d'impuretés telles que le carbone (groupes méthyl) ou l'hydrogène (O-H) dans la couche peut modifier sa structure : différences de densité, désordre, etc.

La dilution, la pression et par conséquent la pression partielle de composés réactifs, le temps de résidence, le nombre de décharges ainsi que la puissance jouent un rôle particulier sur la qualité de la couche et le taux d'impuretés. L'étude de l'évolution des bandes vibrationnelles de Si-CH₃ le long du flux de gaz en fonction des paramètres expérimentaux est donc d'un grand intérêt.

Pour les quatre pressions considérées (tableau 4.2), l'évolution du rapport entre l'aire des bandes vibrationnelles de Si-CH₃ ("bending" à 1270 cm⁻¹) et de Si-O-Si ("stretching" à 1075 cm⁻¹), en fonction de la position sur le dépôt est présentée sur la figure 4.2. Cette figure met en évidence trois groupes de dépôts que nous allons détailler.

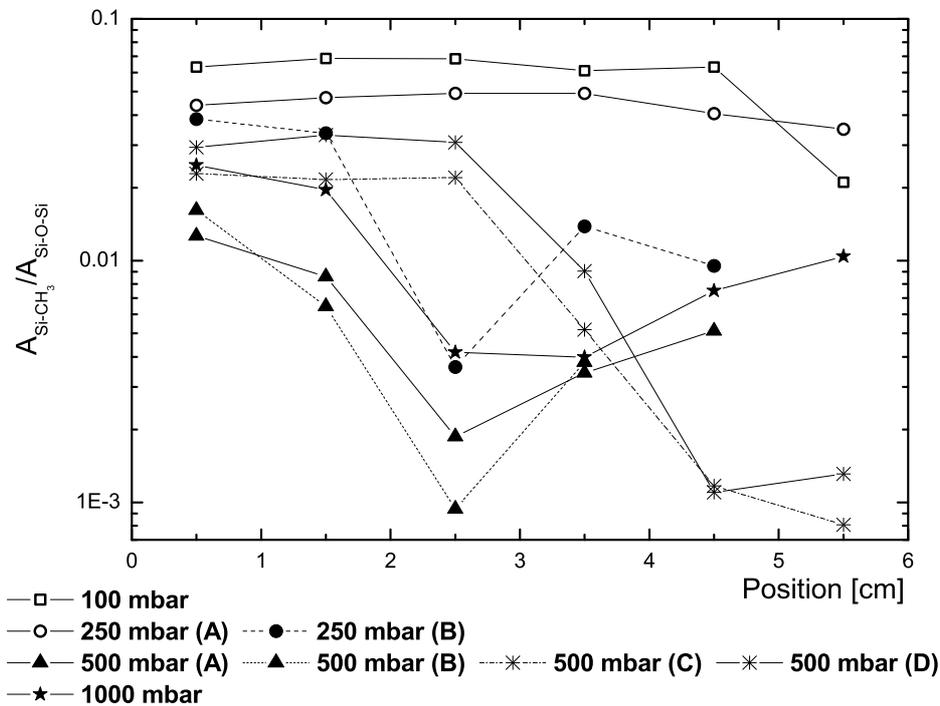


FIG. 4.2: Evolution du rapport des aires des bandes de Si-CH₃ sur les aires des bandes vibrationnelles de Si-O-Si en fonction de la position dans la décharge pour différentes pressions et paramètres de décharge (voir texte et tableau 4.2).

(a) les dépôts organiques (symboles ouverts) :

Ils correspondent aux courbes dont le rapport Si-CH₃ est constant et élevé tout au long du dépôt. Ils sont représentés par les courbes avec des symboles ouverts sur la figure 4.2. Dans ce cas la couche est homogène sur toute la longueur de la décharge (intensité des bandes vibrationnelles de Si-O-Si constante entre début et fin de dépôt). Ces dépôts sont obtenus à basse pression pour un faible nombre de décharges (vitesse de gaz importante) : 1040 décharges (échantillon 250 mbar (cas A)) ou à faible puissance (4 et 6 W/cm³) et à haute concentration en monomère (échantillon 100 mbar). Il s'agit des échantillons dont le temps de dépôt a été le plus long, 60 s. L'effet du temps de dépôt sera discuté à la section 4.1.5. Entre ces deux pressions, l'évolution du rapport Si-CH₃/Si-O-Si est identique quelle que soit la position dans la décharge. Le taux de CH₃ reste cependant toujours plus important pour l'échantillon à 100 mbar du fait de la plus forte densité de gaz réactifs à cette pression et d'une plus faible puissance. Cependant, le croisement des courbes en bout de substrat pourrait indiquer que l'effet du nombre de décharges vues par le gaz est plus important que la densité de réactifs, à rapport O₂/HMDSO constant. Ce nombre de décharge plus important permettrait une meilleure dissociation de l'HMDSO

en bout de décharge pour l'échantillon réalisé à 100 mbar.

(b) les dépôts moyennement organiques (symboles en croix) :

Cette catégorie de dépôt est représentée sur la figure 4.2 par des symboles en croix. Ils ont été obtenus à 500 mbar (conditions (C) et (D)). Par rapport aux dépôts dits "organiques", ils contiennent jusqu'à deux fois moins de carbone en entrée de la décharge. L'évolution du rapport des aires $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ est constante jusqu'à la moitié de la décharge, puis elle chute rapidement. Cette évolution correspond à une couche recouvrant plus des 3/4 de la longueur de décharge (figure 4.3, section 4.1.4). Ces dépôts sont obtenus à moyenne puissance (14 W/cm^3) et pour un nombre de décharges moyen, ~ 1750 . La différence entre les deux échantillons est un rapport O_2/HMDSO deux fois plus faible pour l'échantillon (D) par rapport à l'échantillon (C). Pour ces deux échantillons, la variation du rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ suit une évolution parallèle suivant le flux de gaz et montre, par le décalage constant entre les deux courbes, qu'un apport plus important d'oxygène offre une meilleure oxydation du monomère et de la couche. Ce phénomène sera détaillé au § 4.1.5.

(c) les dépôts peu organiques (symboles fermés) :

Les dépôt dits "peu organique" sont caractérisés par un faible taux de carbone dans la couche et sont représentés sur la figure 4.2 par des symboles fermés. En entrée de la décharge, le dépôt présente un rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ jusqu'à quatre fois plus faible que pour un dépôt dit "organique" et diminue très rapidement sur les premiers centimètres de la décharge. La couche déposée s'étend jusqu'à un peu plus de la moitié de la décharge. Ces dépôts sont obtenus à haute puissance : 19 W/cm^3 (échantillon 500 mbar (cas B)), ou pour un nombre de décharges important (2070 décharges) et à plus forte concentration de réactifs (échantillon 500 mbar (cas A)). Pour ces deux cas, le taux de CH_3 est très faible dès le départ.

Les mesures sur les échantillons 250 mbar (cas B) et 1000 mbar montrent une variation similaire le long du flux de gaz, mais avec cependant un rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ plus élevé par rapport aux échantillons réalisés à 500 mbar (A) et (B). Entre les profils 250 mbar (cas B) et 500 mbar (cas A) le rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ est près de trois fois plus élevé dans le cas 250 mbar (B), mais leurs profils le long du dépôt sont parallèles. Les conditions expérimentales pour ces deux échantillons sont identiques : diminution de pression (divisée par 2) compensée par une diminution du flux de gaz diluant (lui aussi divisé par 2), densité de réactifs, vitesse de gaz et nombre de décharges constants. La seule différence vient de la dilution résultant en une concentration de réactifs deux fois plus importante dans le cas 250 mbar (B). Ainsi, plus le mélange réactif est dilué, meilleure est la dissociation.

La différence entre les deux échantillons réalisés à 500 mbar réside dans une plus forte puissance injectée pour le dépôt (A), un nombre de décharges élevé ((A) = 1562 contre (B) = 2074) et une concentration en réactifs plus importante dans le cas du dépôt (B). Les variations pour ces deux échantillons sont très similaires et indiquent que les paramètres *puissance* et *nombre de décharges* ont un effet identique sur la déplétion du monomère. En revanche, au vu des profils FTIR (non représentés ici) de ces deux échantillons, on

remarque des différences de composition notoire : présence de CO_2 tout le long du dépôt pour (B) alors qu'il n'y en a pas dans la couche obtenue dans les conditions (A). Ceci peut être un signe d'une plus grande porosité de la couche, ce qui permettrait une adsorption plus importante du CO_2 produit en phase gazeuse. Des mécanismes de croissance de la couche à haute puissance (échauffement plus rapide du substrat, formation de particules) différents de ceux engendrés par un nombre de décharges plus important pourraient expliquer cette porosité.

Pour les 4 profils appartenant à ce groupe, l'erreur sur la mesure du rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ sur les derniers centimètres de dépôt est très élevée car la couche est moins épaisse à cet endroit. De ce fait, l'amplitude des bandes vibrationnelles de Si-O-Si et surtout de Si-CH_3 est bien plus faible.

Synthèse

Les différences entre ces trois classes de dépôts s'expliquent par un taux de déplétion du monomère plus ou moins important. Les paramètres qui vont augmenter la déplétion sont : le nombre de décharges vues par le gaz et la puissance injectée. Leur effet est illustré par les profils 250 mbar (A) et (B), où le rapport $\text{Si-CH}_3/\text{Si-O-Si}$ chute très rapidement dans le cas (B) alors qu'il reste constant pour le cas (A) le long du dépôt. La longueur de dépôt (en comparant les amplitudes des bandes de Si-O-Si) est plus courte dans le cas (B), mais son épaisseur plus grande en comparaison au cas (A). Ces deux observations sont aussi la conséquence de ces paramètres.

Les couches les moins carbonées sont donc celles obtenues à plus haute puissance et avec le plus grand nombre de décharges. Elles correspondent aussi aux dépôts les plus courts car la déplétion du monomère est totale.

D'autre part, la décarbonification de la couche est toujours progressive le long du flux de gaz, mis à part lorsque la vitesse du gaz est trop grande et de ce fait le nombre de décharges trop petit pour dépléter suffisamment le monomère.

De même, si la pression diminue, le temps de résidence doit être ajusté en diminuant la dilution, mais ceci force aussi à diminuer la pression partielle de constituant et à augmenter la puissance si l'on veut maintenir le taux de déplétion.

Enfin, si la concentration en monomère est trop importante - du fait d'une dilution trop faible ou d'une pression partielle trop importante - sa déplétion sera plus lente et un apport d'énergie supplémentaire sera nécessaire pour maintenir le taux de déplétion.

Cette étude a permis de mettre en avant trois types de dépôts et de définir le rôle respectif de chaque paramètre de la décharge. D'autre part, elle a montré une décarbonification progressive de la couche, résultant en une composition très variable du dépôt le long du flux de gaz. Une étude détaillée d'un dépôt "moyennement organique" obtenu à 500 mbar (cas C) est proposée dans la section suivante, afin de corrélérer les variations de composition à la structure de la couche entre le début et la fin du dépôt.

4.1.4 Etude détaillée d'un dépôt obtenu à 500 mbar

Composition et structure du dépôt le long de la décharge

Le profil FTIR-ATR obtenu le long du dépôt dans les conditions 500 mbar (cas C) (voir tableau 4.2) est présenté sur la figure 4.3 (a).

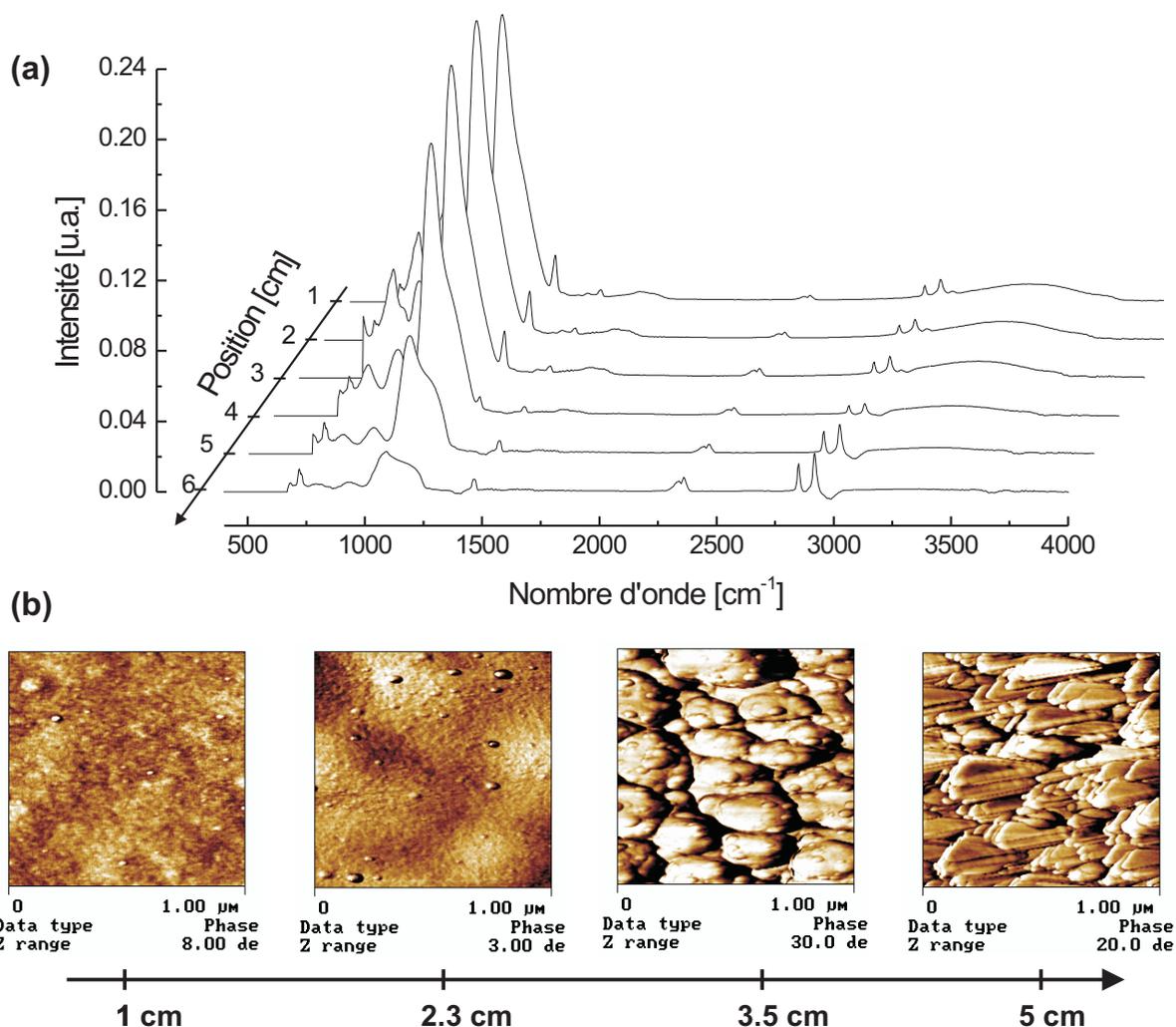


FIG. 4.3: Profils (a) FTIR et (b) AFM le long du flux de gaz d'une couche déposée dans les conditions 500 mbar (cas C). $p = 500$ mbar, $d = 2$ mm, $f = 18$ kHz, N_2 (5900 sccm)/ O_2 (0.85 %)/HMDSO (390 ppm).

La différence de composition entre l'entrée et la sortie de la décharge est clairement visible dans cette figure. La déplétion progressive jusqu'à épuisement du monomère est représentée par la décroissance de la bande de Si-O-Si le long du dépôt. La diminution de la bande de Si-CH₃ entre le début et la fin du dépôt illustre la décarbonification progressive de la couche discutée au paragraphe précédent. L'évolution de l'intensité des bandes de Si-O-Si et de PE est anticorrélée, ce qui montre qualitativement une diminution

de l'épaisseur du dépôt sur les derniers centimètres.

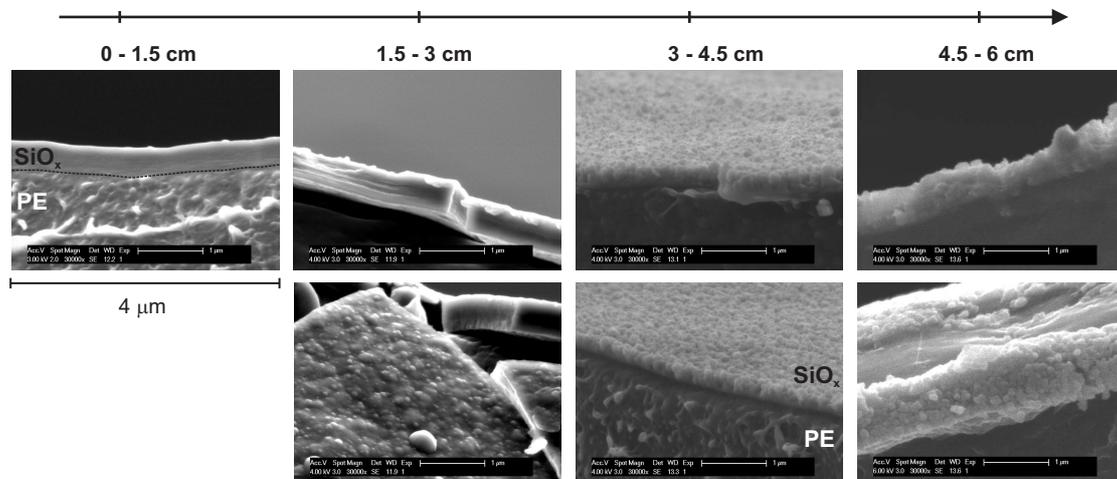


FIG. 4.4: Profil SEM le long du flux de gaz d'une couche déposée dans les conditions **500 mbar (cas C)**. $p = 500$ mbar, $d = 2$ mm, $f = 18$ kHz, N_2 (5900 sccm)/ O_2 (0.85 %)/HMDSO (390 ppm).

Des profils morphologiques par imagerie AFM (figure 4.3 (b)) et SEM (figure 4.4) ont été réalisés sur le même échantillon. En entrée et sur les trois premiers centimètres, la couche est comparable à une couche obtenue à basse pression : lisse et homogène, avec une rugosité moyenne - mesurée par AFM - de 3.8 nm pour la mesure à 1 cm et de 5.3 nm à 2.3 cm. A 3.5 cm, la morphologie change radicalement et l'on observe des agglomérats désordonnés. La taille de ces agglomérats est de l'ordre de 250 nm. A cette position la rugosité moyenne atteint 31 nm. Enfin, en bout de substrat, le dépôt a une structure lamellaire en triangles (plaquettes), orientés perpendiculairement au flux de gaz (dirigé du haut vers le bas de l'image).

Les mesures SEM le long du dépôt (figure 4.4) confirment les mesures AFM et offrent une vue en coupe de la couche déposée. Le caractère homogène et dense en entrée est bien visible sur les images entre 0 et 3 cm de la figure 4.4. Sur l'image réalisée entre 1.5 et 3 cm des particules semblent incorporées à la couche en surface. Dès la moitié du dépôt, la morphologie de la couche change radicalement. L'image à 3-4.5 cm du dépôt, montre qu'elle est composée d'une base dense, identique à celle des premiers centimètres, recouverte d'une accumulation de petites particules sphériques (diamètre ~ 50 -100 nm). Tout au bout du substrat la couche est composée d'une accumulation de particules ou de structures ressemblant à des grains ou à des cristaux, comme le laisse supposer l'image AFM (4.3 (b) à 5 cm). Cependant, sur l'image SEM correspondante (entre 4.5 et 6 cm), ces structures sont difficilement identifiables. Elles semblent néanmoins différentes de l'image faite à 3 - 4.5 cm (structures plus polygonales que sphériques).

Remarque relative au profil FTIR des dépôts en bout de décharge :

En bout de film et à haute pression, le pic AS2 a tendance à s'élargir vers les hautes fréquences. La déconvolution en deux pics de la bande vibrationnelle Si-O-Si (non représentée ici) peut être complétée en ajoutant un troisième pic autour de 1220 cm^{-1} . L'interprétation et l'attribution des pics des spectres FTIR est toujours délicate [122, 123]. Ce pic pourrait être attribué à la bande vibrationnelle de Si-O-CH₃ (autour de 1200 cm^{-1}). Cependant, comme nous l'avons vu précédemment en bout de décharge la couche est quasi-stœchiométrique suite à une décarbonification croissante avec le temps de résidence dans la décharge. L'apparition de ce pic supplémentaire, en rapport avec la morphologie et la composition de la couche à cet endroit, semblerait plutôt liée à la présence de particules, comme reporté par Hu [124] et observé par des mesures *in situ* en plasma de silane par Hollenstein *et al* [76]. Ce pic correspond au mode LO (longitudinal optique) de SiO₂, normalement inactif en infrarouge. Ce mode peut devenir actif en présence de particules (plaquettes) de taille plus petite que $\lambda/2\pi n_m$ (où λ et n_m représentent la longueur d'onde de la radiation incidente et l'indice de réfraction de la matrice de silice, respectivement) [124]. Selon ce même auteur, le mode LO devient actif pour des particules plus petites que 360 nm. Ces remarques sont concordantes avec nos observations AFM et SEM. Ces mesures FTIR permettent donc d'identifier la présence de particules dans le dépôt.

Profil d'épaisseur

Un profil d'épaisseur et de vitesse de déposition, a pu être établi grâce aux mesures SEM avec une résolution de $\pm 10 \text{ nm}$, figure 4.5. L'épaisseur du dépôt n'est pas constante le long du film. Elle atteint son maximum, 520 nm, à proximité du milieu de la décharge, puis décroît de moitié en bout de décharge. Le temps de dépôt étant de 30 secondes, la vitesse de déposition maximale dans ces conditions est de 17.3 nm/s.

Le tracé de l'aire des bandes vibrationnelles de Si-CH₃ ($\times 50$) et de Si-O-Si sur ce même graphique montre la corrélation entre l'épaisseur de la couche et l'intensité de ces bandes d'absorption vibrationnelles. Ceci confirme aussi les observations qualitatives sur l'épaisseur du dépôt par rapport à l'évolution anticorrélée de l'intensité des bandes vibrationnelles de Si-O-Si et du PE.

Le temps de résidence ainsi que le nombre de décharges vues par le gaz pour chaque position dans la décharge (4.1.3) sont aussi représentés en abscisse. Dans ces conditions il faut environ 20 ms ou 730 décharges pour obtenir une couche sans carbone et 45 ms ou 1500 décharges pour dépléter complètement le monomère.

Des dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions sur des substrats en PET pour les analyses OTR et XRF. Le taux de transmission d'oxygène est de $41 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$ et l'épaisseur de 390 nm, ce qui est en accord avec les mesures SEM. Malgré l'inhomogénéité du dépôt, on observe un effet barrière, certainement dû à une épaisseur de dépôt relativement grande en comparaison à la couche SiO₂ (section 4.1.2).

Ces mesures FTIR et AFM mettent en évidence des dépôts de structure et de composition inhomogènes d'un bout à l'autre de la décharge le long du flux de gaz entre l'entrée

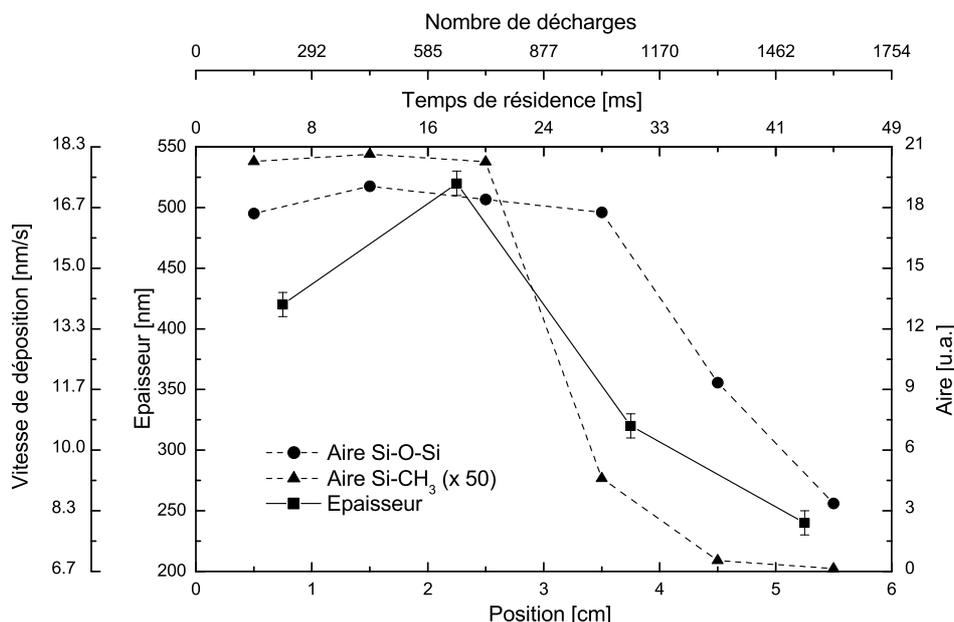


FIG. 4.5: Profils d'épaisseur (mesuré par SEM) et des aires des bandes vibrationnelles de Si-O-Si et Si-CH₃ ($\times 50$), le long du flux de gaz, en fonction de la position dans la décharge. Couche déposée dans les conditions "500 (C)". $p = 500$ mbar, $d = 2$ mm, $f = 18$ kHz, N_2 (5900 sccm)/ O_2 (0.85 %)/HMDSO (390 ppm).

et la sortie de la décharge. Ces différences expliquent des mesures OTR très élevées. Enfin, nous avons montré le rôle combiné des différents paramètres sur la composition, la morphologie et la longueur de la couche déposée.

Deux autres paramètres sont également importants pour contrôler la qualité de la couche déposée : le taux d'oxygène et le temps de dépôt. Leur effet est présenté à la section suivante.

4.1.5 Effets de la proportion d'oxygène et du temps de dépôt sur les caractéristiques structurales de la couche à 500 mbar

Dans les conditions expérimentales de l'échantillon 500 mbar (C) précédemment étudié (tableau 4.2), des dépôts ont été réalisés à différents rapports O_2/HMDSO . Pour cette étude la surface des électrodes est augmentée de $1.5 \times$, soit $7.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$, afin d'étendre la zone de composition homogène centrale pour la mesure OTR. De ce fait, la densité de puissance est réduite à 9 W/cm^3 . Cette plus faible densité de puissance permet une déplétion plus lente et donc une couche plus étendue vers la sortie de la décharge.

Sept rapports O_2/HMDSO ont été étudiés : 22, 44, 65, 87, 109, 130, 152, ce qui correspond à une concentration d'oxygène allant de 0.85 à 6.2 % (de 50 à 350 sccm). Le flux total de gaz est maintenu constant afin d'assurer un temps de résidence constant et

par conséquent un nombre de décharges identique (2160) dans chaque cas. De ce fait, le flux d'azote est diminué en fonction de l'augmentation du flux d'oxygène, ce qui a une influence négligeable sur la concentration d'HMDSO qui reste à 390 ppm (soit 2.3 sccm). Des dépôts sont réalisés sur des substrats en PE et pour chaque rapport O_2/HMDSO une analyse de la couche est effectuée par FTIR-ATR sur 8 positions entre l'entrée et la sortie de la décharge.

Des mesures OTR ont été effectuées sur les dépôts réalisés avec un ratio O_2/HMDSO égal à 21.7, 43.5 et 65.2, les résultats sont respectivement de 56, 40.5 et 85 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$.

De la même manière, des échantillons ont été réalisés à différents temps de dépôts : 15, 30, 45, 60 et 90 secondes. Pour ces mesures le mélange gazeux utilisé est identique au précédent, avec un rapport $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 43.5$, correspondant au taux de perméation le plus faible. Le temps de traitement peut être associé dans notre cas à la température de l'échantillon, dans une gamme relativement modeste (jusqu'à $\sim 80^\circ\text{C}$).

Afin de mettre en valeur les effets du taux d'oxygène et du temps de résidence et de les corréler à la structure de la couche et à sa composition, nous allons étudier respectivement l'évolution du rapport entre l'épaulement et le pic principal de la bande vibrationnelle de Si-O-Si, ainsi que le décalage en fréquence du pic principal de cette même liaison. Ces mesures nous donnent des indications sur le désordre et la densité de la couche déposée.

L'aire de l'épaulement (AS2) de la liaison Si-O-Si offre une estimation qualitative du désordre régnant dans la couche [85, 122, 123]. Ainsi, plus AS2 est grand, plus le désordre est important et plus le dépôt est amorphe et désorganisé. Une couche poreuse [125] ou contenant des impuretés peut être à l'origine de ce désordre. Le rapport entre l'aire de AS2 et l'aire du pic principal, AS1, permet de suivre l'évolution du désordre en fonction de la position sur le dépôt, pour différents rapport O_2/HMDSO (figure (4.6 (a)) et temps de dépôt (4.6 (b)).

On observe une diminution du désordre entre l'entrée et la sortie de la décharge et plus la proportion en oxygène est importante. Lorsque le ratio O_2/HMDSO est important (130 ou 152), le désordre est quasiment identique tout le long du dépôt. L'effet du temps de déposition est similaire. Cependant le profil le long de la décharge semble passer par un maximum de désordre au milieu de l'échantillon pour s'organiser de nouveau en bout.

Le décalage en fréquence du pic principal (AS1) de la liaison Si-O-Si par rapport à la silice (1075 cm^{-1}) peut avoir plusieurs origines selon Brunet-Bruneau *et al* [123], dont (i) une sub-stœchiométrie du dépôt et (ii) sa densification. Pai *et al* [126] ont montré que plus la fréquence de vibration était élevée, plus on s'approchait d'une composition stœchiométrique. Lucovsky *et al* [127] mentionnent une stœchiométrie de $x = 2$ dans SiO_x à 1080 cm^{-1} mesurée sur une couche amorphe déposée par décharge lumineuse. Le modèle des forces centrales décrit par Sen et Thorpe [128] suggère que la fréquence de vibration ω_{AS1} varie proportionnellement à l'angle moyen de la liaison Si-O-Si, qui diminue plus le réseau de silice est dense. Une diminution de ω se traduit donc par un réseau plus dense et plus contraint. Ce décalage en fréquence de AS1 en fonction de la position sur le dépôt est présenté pour différents rapport O_2/HMDSO sur la figure (4.7

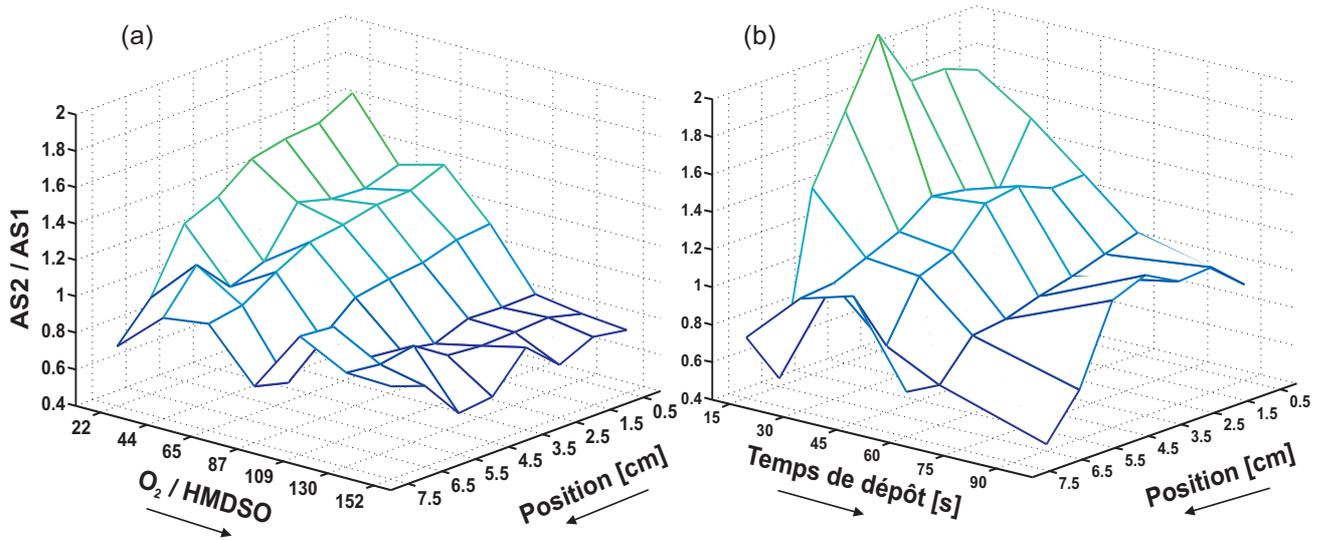


FIG. 4.6: Evolution du rapport des aires de AS2 sur les aires de AS1 composant la bande vibrationelle de Si-O-Si (“stretching”) en fonction de la position dans la décharge pour différents (a) rapports $O_2/HMDSO$ et (b) temps de dépôt.

(a)) et pour différents temps de dépôt sur la figure (4.7 (b)).

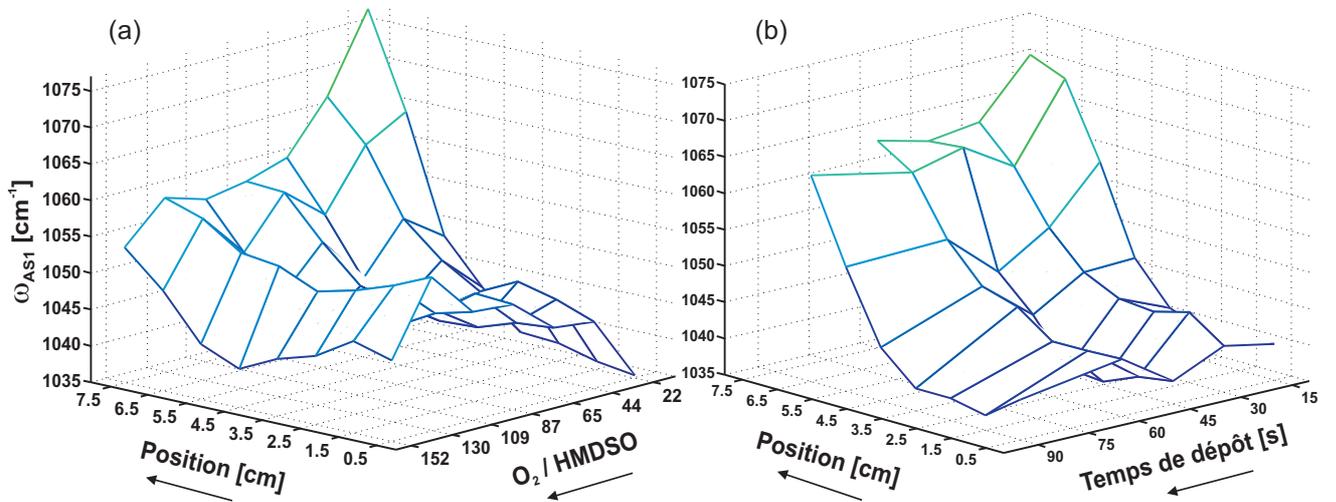


FIG. 4.7: Décalage en fréquence du pic principal (AS1) de la bande vibrationelle de Si-O-Si (“stretching”) en fonction de la position dans la décharge pour différents (a) rapports $O_2/HMDSO$ et (b) temps de dépôt.

Quelles que soient les conditions expérimentales, plus on s’approche de la sortie de la décharge (bout d’échantillon) plus le pic AS1 se décale vers les hautes fréquences de vibration. On observe donc une relaxation des contraintes le long du dépôt. L’effet du temps de déposition est négligeable, en revanche une plus forte concentration en oxygène tend à uniformiser les contraintes tout le long du dépôt.

L'augmentation du taux d'oxygène permet une uniformisation du dépôt le long de la décharge et une meilleure oxydation de l'HMDSO, donc un taux de carbone plus faible dans la couche et une meilleure stœchiométrie. En bout de décharge la couche semble se densifier plus la concentration en oxygène est importante (diminution de ω). Ceci va de paire avec une meilleure oxydation du monomère et la formation d'une couche plus dense, comme l'ont aussi observé Sawada *et al* [58]. Le dépôt est aussi plus lisse et moins poudreux (figures 4.8 et 4.9). Plus le temps de dépôt est long, plus la couche sera rugueuse (particules) mais sa composition sera moins organique (effets thermiques) et se rapprochera de SiO_2 .

L'étude des images AFM et donc de la morphologie du dépôt peut nous aider à comprendre l'évolution de la structure et la corrélérer à sa composition le long du dépôt pour différents temps de traitement et concentrations en oxygène. Les mesures de rugosité obtenues par AFM sont présentées figure 4.8 et les images correspondantes figure 4.9.

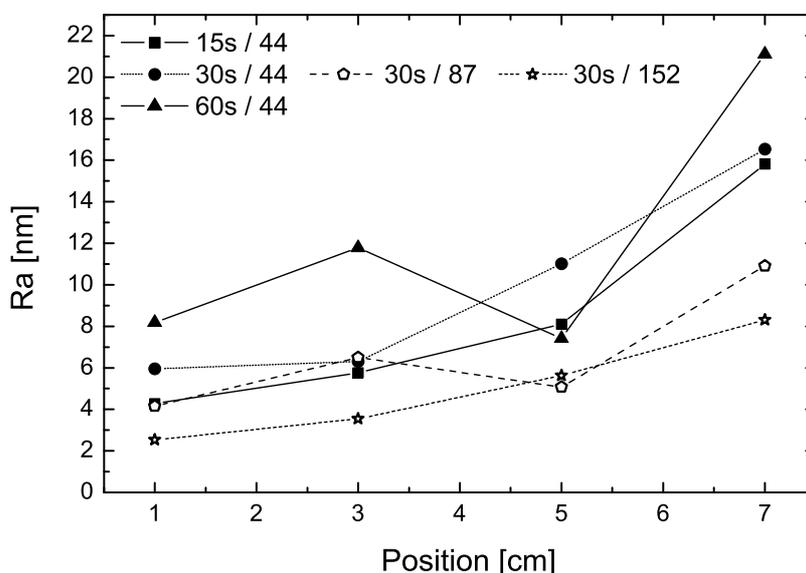


FIG. 4.8: Rugosité moyenne (R_a), mesures AFM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), en fonction de la position sur le dépôt pour différents temps de traitement (symboles fermés) avec un rapport $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 44$ constant, et pour différents rapports O_2/HMDSO (traits tillés) avec un temps de traitement de 30s constant.

Quel que soit le temps de dépôt et la valeur du rapport O_2/HMDSO , la rugosité moyenne de la couche augmente le long du flux de gaz. Plus le taux d'oxygène est élevé, moins le dépôt est rugueux; le temps de dépôt a un effet inverse, plus il est long, plus le dépôt est rugueux.

Cette augmentation de rugosité en bout de substrat est en accord avec la relaxation des contraintes et la diminution du désordre (à l'échelle atomique) observés le long du flux de gaz. Ainsi le dépôt est composé d'une accumulation de particules en bout de substrat,

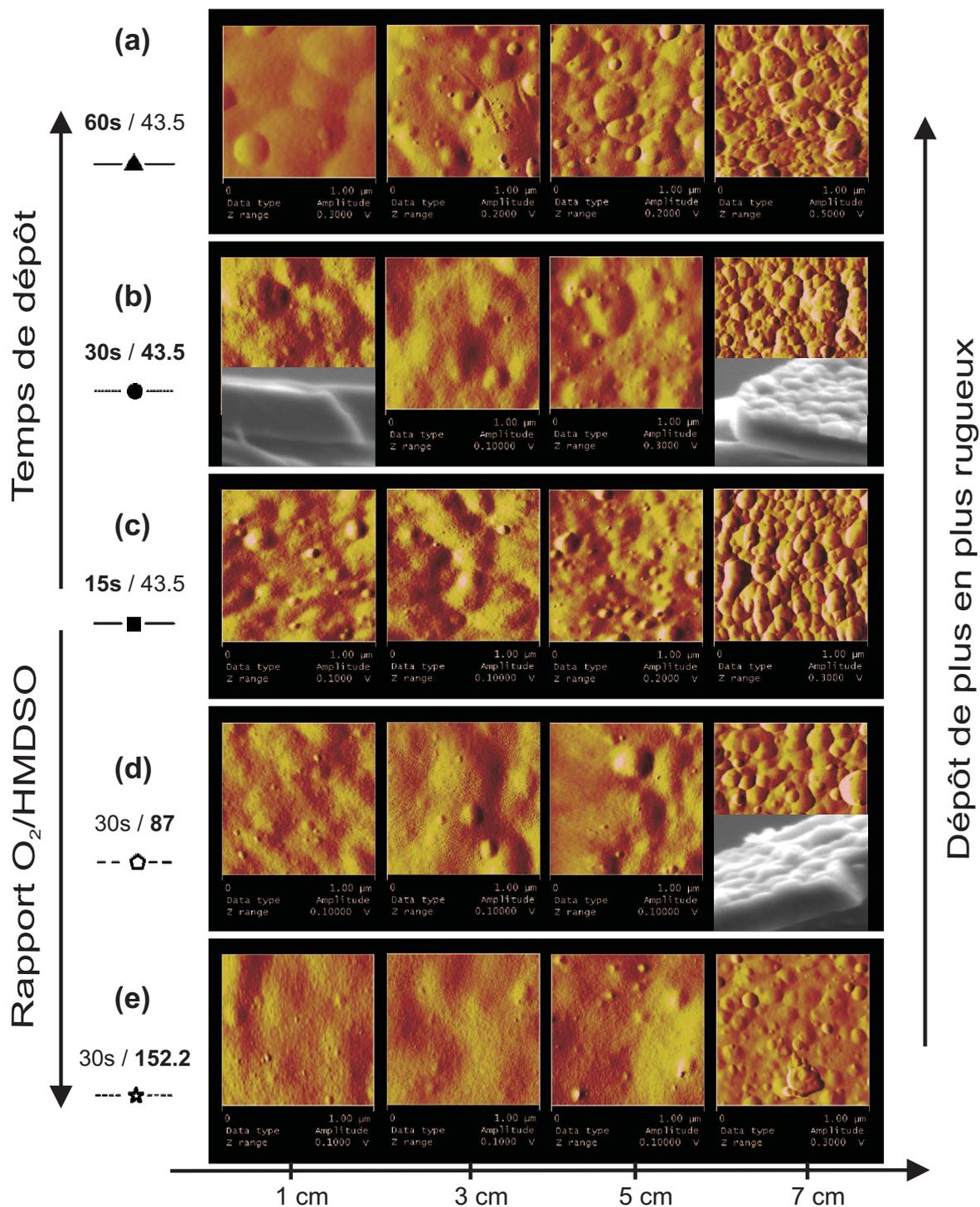


FIG. 4.9: Images AFM et SEM ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$), en fonction de la position sur le dépôt pour différents temps de traitement/rapports (O_2/HMDSO) : (a) 60s/44, (b) 30s/44, (c) 15s/44, (d) 30s/87 et (e) 30s/152. Les symboles renvoient aux courbes de rugosité moyenne de la figure 4.8.

alors qu'en entrée la couche est beaucoup plus dense, homogène et lisse, mais désordonnée. Le décalage du pic de AS1 entre entrée et sortie, ainsi que la décarbonification progressive observée le long du dépôt dans le sens du flux de gaz indiquent une meilleure qualité de la composition de la couche, qui devient stœchiométrique, plus on se dirige vers la sortie.

Or, comme l'ont montré les mesures AFM et SEM, en bout de substrat la couche est très rugueuse. La croissance du dépôt dans cette zone s'est certainement faite par déposition et accumulation de particules de SiO_x (x proche de 2) formées en phase gazeuse.

4.1.6 Synthèse

Cette partie de l'étude met en avant deux zones de dépôt de composition et de morphologie différentes. Elles reflètent deux types de croissance distinctes entre l'entrée et la sortie de la décharge.

- En entrée : processus hétérogènes

Alors que l'HMDSO n'est pas totalement déplété, la couche déposée présente une structure très amorphe mais dense. La plus forte présence de Si-CH₃ en entrée peut expliquer cette structure. L'incorporation de groupes méthyl dans la couche entraîne l'apparition de défauts dans le réseau de silice et donc un désordre important. D'autre part, la taille d'un groupe méthyl est grande par rapport aux liaisons Si-O du réseau qui l'entoure. Ces défauts vont donc distordre d'autant plus le réseau par la place qu'ils occupent et par là même le contraindre. Ceci expliquerait une plus grande densité de la couche à cet endroit.

Ces observations, ainsi que les images AFM et SEM (rugosité faible, aspect très uniforme et couche dense) correspondant aux premiers centimètres de dépôt permettent de dire que dans cette zone, la croissance de la couche est principalement due à une chimie de surface et est comparable à celle d'un procédé PECVD sous vide.

- En sortie : processus homogènes

Le monomère est de plus en plus dissocié, le taux de carbone de plus en plus faible car l'HMDSO est aussi plus oxydé. La couche se rapproche donc d'une composition stœchiométrique. Sa structure est à la fois plus ordonnée (diminution de AS2/AS1) et plus relaxée (décalage vers les hautes fréquence de AS1). L'organisation de la structure (ordonnée) est corrélée avec la décarbonification de la couche et une composition qui tend à être stœchiométrique. En revanche, la relaxation des contraintes pourrait-être la conséquence d'une couche plus poreuse. Mais ceci serait en contradiction avec une meilleure organisation du réseau. L'observation des images AFM et SEM montre la présence de particules à cet endroit. Nous sommes donc en présence d'une couche composée majoritairement de particules ayant une structure interne très ordonnée, en accord avec une composition proche de SiO_2 (voire cristalline, figure 4.3 (b)). L'accumulation de ces particules constitue un ensemble poreux mais à l'échelle inter-particulaire et non pas intra-particulaire. Ce dernier point explique

la décroissance du rapport AS2/AS1 (l'apparition de micro-pores au sein d'une particule aurait causé une augmentation de ce rapport).

A cet endroit de la décharge la présence de particules témoigne d'une chimie dominée par des réactions en phase gazeuse. La déplétion du monomère est quasi-complète, des particules de SiO_2 se forment dans le gaz, s'agglomèrent, se redéposent sur le substrat et s'accumulent pour constituer la couche.

La transition entre ces deux modes de déposition est progressive; au milieu de la décharge ces deux modes coexistent aux vues des images AFM et SEM, où des particules semblent incluses dans le dépôt ou déposées sur une couche dense. Le seuil de cette transition dépend de la densité de gaz (pression) et des différents paramètres de la décharge (puissance, fréquence d'excitation, dilution, etc.) qui influent sur l'efficacité de la déplétion du monomère. C'est aussi pour ces raisons que le dépôt sera plus ou moins étendu le long du flux de gaz et que sa composition est inhomogène entre l'entrée et la fin de la décharge.

Ces inhomogénéités expliquent les valeurs élevées, $40.5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$, des mesures OTR sur ce type d'échantillon. Des observations identiques ont été faites par Erlat *et al* [116] avec des couches formées par PECVD sous vide. Paulussen *et al* [13] ont réalisé des mesures OTR sur des couches hybrides déposées à la pression atmosphérique en régime filamentaire sur du PET. Un précurseur hybride a été utilisé, le vinyltrihoxysilane (VTES), dilué dans 20 slm d'azote. Les meilleures barrières obtenues sont de l'ordre de $25 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$, avec une couche de $3 \mu\text{m}$. La rugosité moyenne de la couche déposée va de 50 à 100 nm en fonction de la puissance et les mesures SEM montrent une couche composée de poudres à une puissance de 7.5 W/cm^3 . Ces mesures sont en accord avec nos résultats et montrent une fois de plus l'influence de la structure de la couche sur son effet barrière.

Les processus de croissance en mélange O_2/HMDSO ressemblent à ceux observés à la pression atmosphérique en mélange $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$ [8,62] mais sont néanmoins beaucoup plus lents. A cette pression, le silane est rapidement déplété (dès les premiers centimètres) et sa forte réactivité entraîne la formation quasi-instantanée (suivant la puissance injectée) de particules dans le plasma qui sont ensuite incluses dans le dépôt (croissance homogène). La phase de croissance hétérogène n'est observée que sur les premiers millimètres de dépôt. En revanche, les dépôts obtenus à partir d'un mélange $\text{HMDSO}/\text{N}_2\text{O}$ [62] sont beaucoup plus homogènes, sans particules et sans carbone, mais avec quelques traces de OH.

Par rapport aux résultats obtenus dans notre cas en mélange HMDSO/O_2 , ces différences s'expliquent par des concentrations en monomère bien plus faibles, l'utilisation de N_2O comme gaz oxydant, une longueur de décharge plus courte et une décharge de type Townsend. L'utilisation de l' HMDSO en très faible quantité a deux conséquences : au niveau de la décharge, la possibilité de travailler en régime de Townsend garantissant une répartition homogène de la puissance dans le volume de décharge ; au niveau de la chimie, une déplétion plus complète de l' HMDSO .

Le régime filamentaire ne semble pas critique dans notre cas, les dépôts obtenus étant relativement uniformes. La forte densité de filaments ainsi que le long temps de transport des espèces réactives (le dépôt est parfois visible au delà de la zone de décharge) font que le dépôt recouvre la zone de décharge uniformément ; les mesures AFM, SEM et FTIR

sont en accord avec ces observations.

Une illustration de cette uniformité, à l'échelle micrométrique ($50\ \mu\text{m}$), est proposée sur l'image SEM de la figure 4.10. Les fissures visibles sur le haut de l'image sont certainement dues aux contraintes générées lors du clivage (dans l'azote liquide) de l'échantillon. Ceci a aussi été observé avec un procédé corona par Thyen *et al* [59], en revanche selon

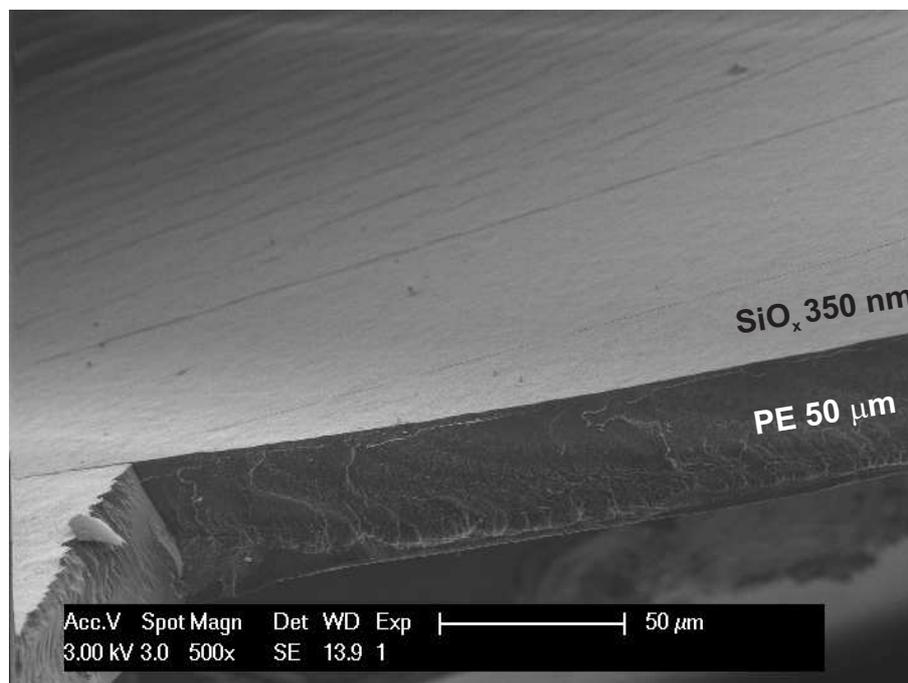


FIG. 4.10: Profil SEM entre 3 et 4.5 cm après le début du dépôt. Couche déposée dans les conditions **500 mbar (C)** : $p = 500\ \text{mbar}$, $d = 2\ \text{mm}$, $f = 18\ \text{kHz}$, N_2 (5900 sccm)/ O_2 (0.85 %)/HMDSO (390 ppm).

Massines *et al* [8, 129] un traitement de surface uniforme n'est possible qu'avec une décharge de type Townsend. D'autres dépôts réalisés en régime filamentaire avec un mélange sans oxygène HMDSO/argon [12] ou HMDSO/azote [11] avec une forte concentration en monomère ont montré de nombreuses non-uniformités et des accumulations localisées de particules.

La section suivante a pour but d'étudier plus en détail les mécanismes de formation de la couche en sortie et propose un schéma de croissance des particules dans la décharge en fonction de la pression et des différentes conditions expérimentales.

4.2 Caractérisation des particules

Les analyses FTIR et les mesures AFM/SEM réalisées sur les dépôts de SiO_x ont mis en évidence une couche de composition quasi-stœchiométrique et poreuse (macro-pores) en bout de substrat, présentant une morphologie rugueuse et constituée principalement d'une accumulation de particules issues d'une croissance en phase gazeuse.

Afin de mieux comprendre les mécanismes et la dynamique de formation de ces particules dans la décharge, des mesures de diffusion de lumière laser par les particules ont été menées. Ces mesures ont été réalisées avec des électrodes métallisées sur une surface de $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$, séparées par une distance inter-électrodes de 2 mm, sans film polymère et sans guide gaz afin de collecter la lumière diffusée par les particules à 90° (voir dispositif expérimental, section 2.4.2).

L'objectif de cette section est de décrire la dynamique de formation des particules et leur seuil d'apparition en fonction de la pression et de la puissance et de présenter quantitativement l'évolution de la taille des particules dans la décharge.

4.2.1 Seuil d'apparition des particules dans la décharge

Mise en évidence des particules

Dans les conditions expérimentales suivantes : $\text{N}_2 = 5800 \text{ sccm}$, $\text{O}_2 = 200 \text{ sccm}$ et $\text{HMDSO} = 2.3 \text{ sccm}$, soit $\text{O}_2/\text{HMDSO} = 87$, $p = 500 \text{ mbar}$, $f = 18 \text{ kHz}$ et $P = 14 \text{ W/cm}^3$, qui correspondent aux images AFM du dépôt de la figure 4.9 (d) (mais avec des électrodes de $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$), des mesures de diffusion laser par les particules, intégrées sur le temps ($\sim 0.8 \text{ s}$) et résolues spatialement ont été effectuées. Ces mesures ont été réalisées une fois la décharge établie. Les images obtenues avec deux polarisations du faisceau incident : perpendiculaire (figure 4.11 (a)) et parallèle (figure 4.11 (b)) au plan de diffusion (plan des électrodes), montrent la présence de particules dans l'espace inter-électrodes en bout de décharge.

A partir de ces images il est possible de tracer un profil de l'intensité diffusée au centre de l'espace inter-électrodes et le long de la décharge, figure 4.11 (c). Ce profil montre que de la lumière est diffusée au delà de 5 cm après le début de la décharge suivant le flux de gaz. Ainsi, 40 ms après l'enclenchement de la décharge les premières particules apparaissent. C'est le temps nécessaire à leur croissance dans ces conditions avant qu'elles n'atteignent une taille suffisante pour être détectées. Ceci correspond à un nombre de décharges vues par le mélange gazeux de environ 1440. L'absence de lumière diffusée auparavant peut s'expliquer de deux manières : (i) les particules croissent alors qu'elles avancent avec le flux de gaz et sont trop petites pour être détectées avant la fin de la décharge, ou (ii) une fois qu'elles ont atteint une taille suffisante pour être détectées, elles s'accumulent sur le bord des électrodes [6].

La différence entre la lumière diffusée avec un faisceau incident parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation met en évidence une zone de Rayleigh [65] entre 5 et 7 cm (zone grisée sur la figure 4.11 (c)), où les particules sont bien plus petites que la longueur d'onde du faisceau incident (laser Ar^+ , 488 nm), soit environ 50 nm (section 2.4). Au delà

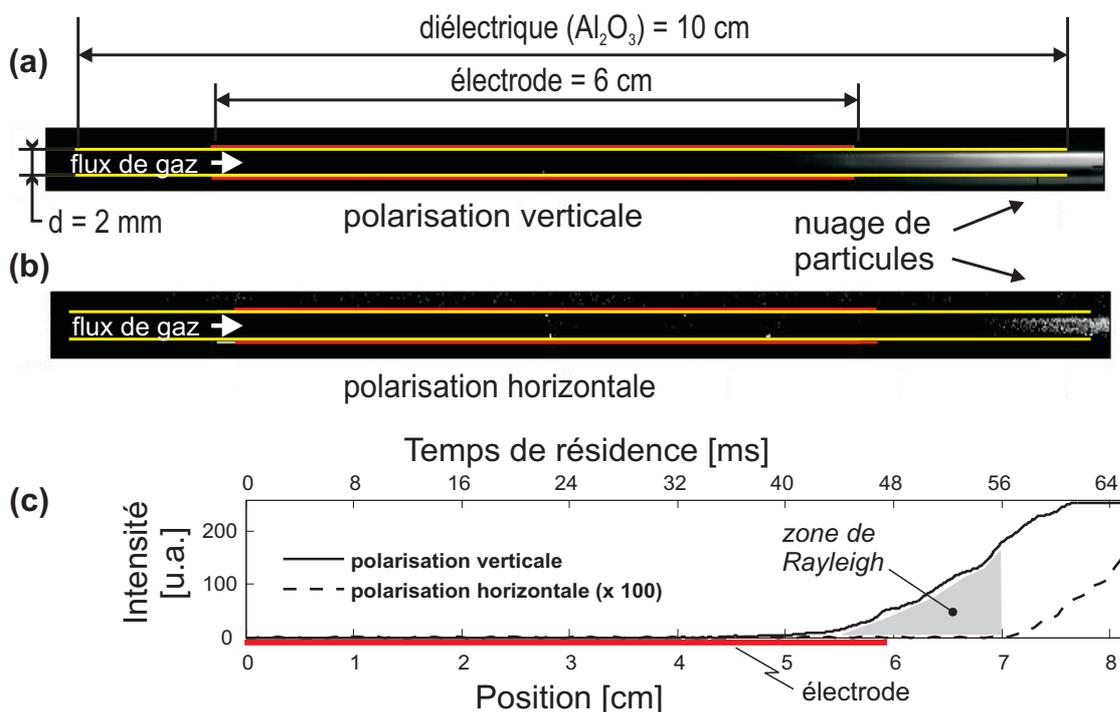


FIG. 4.11: Images de la lumière diffusée par les particules dans l'espace inter-électrodes, faisceau incident polarisé (a) verticalement, (b) horizontalement et (c) profil d'intensité au milieu des électrodes. Conditions correspondant aux mesures AFM de l'image 4.9 (d) mais avec des électrodes de $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$.

de 7 cm nous arrivons dans le domaine de diffusion de Mie (section 2.4) où la taille des particules est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde incidente.

Ces mesures sont en accord avec les images AFM et SEM réalisées sur des dépôts obtenus dans des conditions similaires et qui montrent une couche rugueuse composée majoritairement de particules en bout de substrat (figure 4.9 (d)). La bonne corrélation de ces mesures avec les caractéristiques structurales (rugosité importante, couche composée de particules) et de composition (proche de SiO_2) de la couche confirme un processus de formation homogène de la couche à cet endroit.

Une première interprétation de la dynamique de croissance des particules le long du flux de gaz peut être formulée : de petites particules ($\ll 50 \text{ nm}$), formées en phase gazeuse, sont piégées électrostatiquement dans le plasma, croissent jusqu'à ce qu'elles soient poussées par le flux de gaz jusqu'au bord des électrodes, puis probablement s'agglomèrent en sortie de décharge avant d'atteindre le bord du diélectrique [6].

Effets de la pression et de la puissance sur le seuil d'apparition des particules

Cette partie propose d'explorer différents paramètres de la décharge : la pression, la puissance et leur effet sur le seuil d'apparition des particules. Ce seuil est défini comme la pression, la puissance ou la position dans la décharge où l'on commence à observer de

la lumière diffusée par les particules. Comme il s'agit de déterminer un seuil, seules les mesures d'intensité diffusée en polarisation perpendiculaire (Rayleigh) ont été prises en compte.

L'effet de la pression, de 10 à 1000 mbar, sur le seuil de détection des particules dans la décharge est investigué dans des conditions similaires à ce qui a été fait précédemment, mais avec une dilution plus faible : $N_2 = 2900$ sccm, $O_2 = 200$ sccm et HMDSO = 2.3 sccm, soit $O_2/HMDSO = 87$, $f = 18$ kHz. Ce mélange gazeux est identique quelle que soit la pression. Le temps de résidence diminue donc proportionnellement à la pression (flux constant). Pour chaque pression la puissance est adaptée afin de maintenir une décharge homogène recouvrant toute la surface des électrodes.

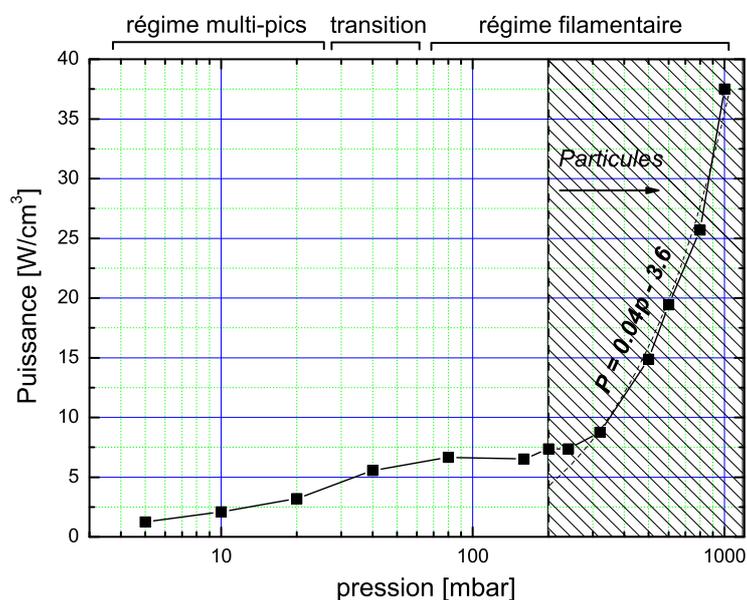


FIG. 4.12: Puissance en fonction de la pression et seuil d'apparition des particules.

La figure 4.12 présente le seuil d'apparition en pression des particules en fonction de la pression et suivant la puissance ajustée. Cette figure présente aussi les différents régimes de décharge observés en fonction de la pression. Avec un flux de gaz constant, les particules apparaissent à 200 mbar. Si l'on mesure pour chaque pression la position du seuil d'apparition des particules le long du flux de gaz, figure 4.13, on voit que plus la pression est basse, plus les particules apparaissent loin dans la décharge. Etant donné que quelle que soit la pression le flux et le mélange gazeux sont maintenus constants, si l'on calcule le temps de résidence par rapport au seuil d'apparition on voit que les particules apparaissent presque toujours pour un même temps de résidence dans la décharge. Dans le cas présent, il faut entre 25 et 35 ms de parcours dans la décharge (soit entre 900 et 1250 décharges) avant que des particules détectables ne se forment.

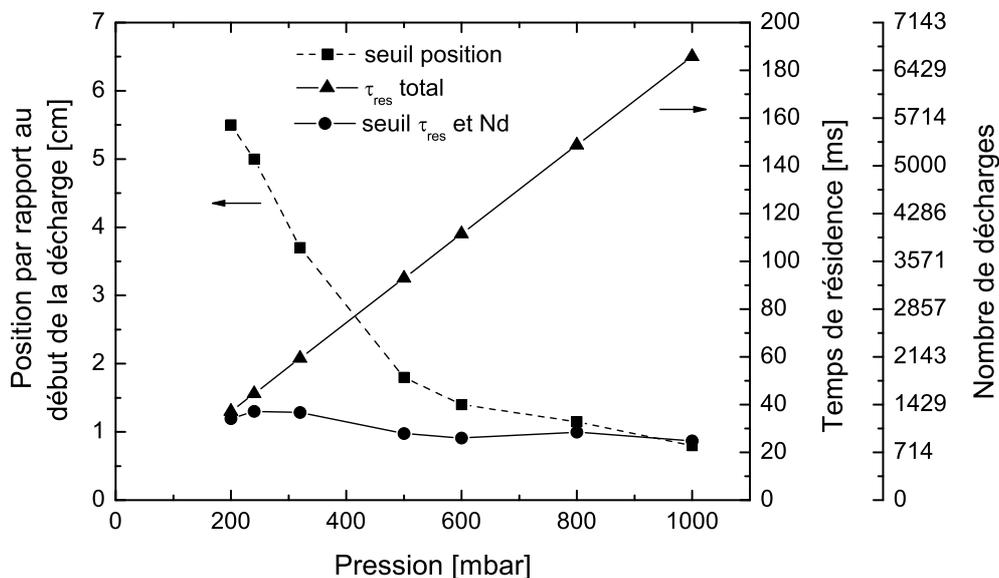


FIG. 4.13: Seuil d'apparition des particules en fonction de la pression à flux de gaz constant.

Cette figure permet aussi de visualiser l'effet de la dilution sur le seuil d'apparition des particules si on la compare à la figure 4.11. A 500 mbar avec un flux de gaz diluant de 2900 sccm le seuil est avancé jusqu' à 2 cm après l'entrée dans la décharge, alors qu'avec 5800 sccm on se situe à 5 cm. Le temps de résidence nécessaire à la formation des particules est légèrement plus long dans ce dernier cas, 40 ms au lieu de 30 ms avec un plus petit flux d'azote. Il apparaît donc que le seuil de formation des particules dépend principalement du temps de résidence du gaz dans la décharge, indépendamment de la pression et de la puissance lorsqu'elle est ajustée linéairement avec la pression, comme dans notre cas ($P = 0.04p - 3.6$).

Pour mettre en évidence l'effet de la puissance sur le seuil de détection des particules, nous nous sommes placés à une pression de 500 mbar avec la même composition gazeuse que précédemment. La puissance a été variée de 11 à 33 W/cm^3 .

La figure 4.14 montre que le seuil d'apparition des particules se rapproche linéairement de l'entrée de la décharge avec l'augmentation de la puissance. Le seuil est deux fois plus court lorsque la puissance est triplée. Une déplétion du monomère beaucoup plus efficace et rapide, ainsi qu'un échauffement plus important à haute puissance explique que les premières particules apparaissent en moins de 18 ms (600 décharges) au delà de 30 W/cm^3 .

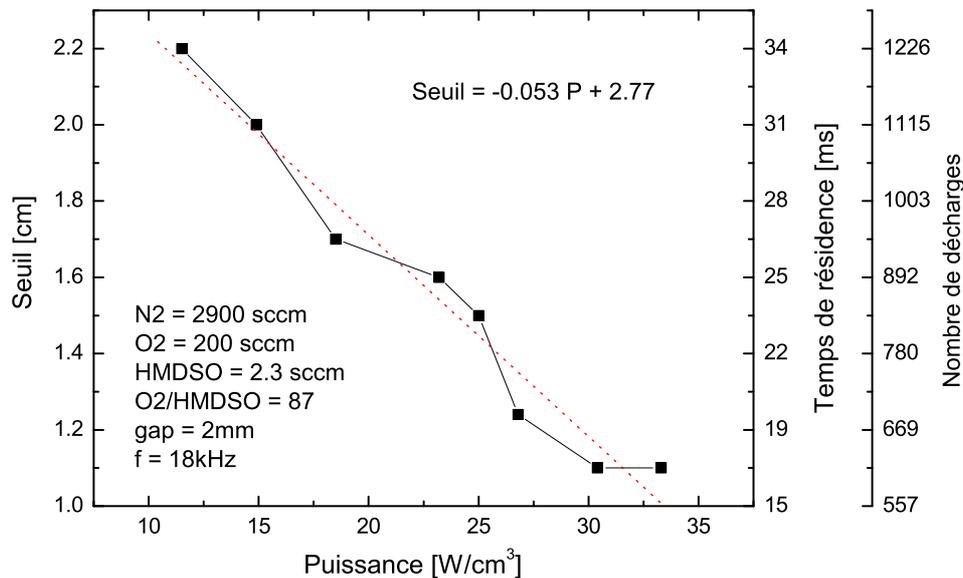


FIG. 4.14: Seuil d'apparition des particules en fonction de la puissance à 500 mbar.

4.2.2 Dynamique spatio-temporelle de formation et de croissance des particules dans la décharge

La présence de particules dans la décharge est donc confirmée et un premier aperçu de la dynamique spatiale d'apparition des particules a pu être établi, ainsi que l'effet de la pression et de la puissance sur le seuil d'apparition des particules. Afin de compléter ces observations, des mesures résolues en temps de la diffusion de lumière par les particules ont été réalisées.

Ces mesures ont révélé une formation périodique de particules. Ce phénomène, de période relativement lente (de l'ordre de la seconde), alterne des phases sans aucune particule avec des phases où les particules se forment, croissent puis sont expulsées hors de la décharge (figure 4.17).

Dans les procédés PECVD des phénomènes pulsés de taille et de densité de particules ont aussi été observés [65, 130, 131] avec des périodes encore plus longue allant de 20 s à quelques minutes. La formation cyclique d'un "void" dans les plasmas radio-fréquence est aussi un phénomène particulier de la dynamique des particules [132].

Ces phénomènes sont liés à des cycles de croissance des particules et d'expulsion du plasma. L'équilibre des différentes forces agissant sur les particules semble gouverner cette dynamique.

Dans notre cas, ces pulses ne sont pas reproductibles dans le sens où : la période, bien que la plupart du temps stable, peut varier et que le seuil d'apparition temporel après enclenchement de la décharge n'est pas toujours identique.

Les mesures précédentes (section 4.2.1) ont été effectuées successivement en tournant

la polarisation du faisceau incident (perpendiculaire puis parallèle). Dans des conditions cycliques non reproductibles, un tel dispositif ne permet pas de réaliser des mesures quantitatives d'évolution spatio-temporelle de taille des particules. Un des moyens pour tenir compte de ce phénomène pulsé à l'aide de mesures de diffusion de lumière laser est d'acquérir simultanément la lumière diffusée par les particules dans les deux polarisations. Un système de deux caméras placées de part et d'autre des électrodes perpendiculairement au faisceau incident et au flux de gaz a été développé (section 2.4.2). En plaçant un analyseur devant chaque caméra il est possible, sous une polarisation incidente oblique (45°), de collecter simultanément la lumière diffusée dans les deux polarisations et d'en déduire une estimation de taille (sections 2.4.1 et 2.4.2).

Les conditions expérimentales ont été choisies afin d'observer facilement des particules (faible dilution, puissance élevée) à 600 mbar : $N_2 = 1800$ sccm, $O_2 = 120$ sccm et HMDSO = 3.7 sccm, soit $O_2/\text{HMDSO} = 32.5$, $f = 18$ kHz et $P = 15$ W/cm³.

Formation pulsée de particules :

Avec ce nouveau dispositif expérimental et dans les conditions décrites ci-dessus, la détection de particules est relativement aisée quelle que soit la polarisation de la lumière diffusée. Une dilution très faible (pression partielle de réactif élevée), un temps de résidence long, ainsi qu'une fréquence et une puissance élevées impliquent une formation rapide de particules.

Les figures 4.15 et 4.16 présentent les intensités diffusées en polarisation parallèle (a) et perpendiculaire (b), en fonction du temps (durant 30 s de décharge) et de la position (de l'entrée du gaz jusqu'au bord du diélectrique). Le temps d'exposition est de 0.5 ms pour un cycle total d'acquisition de 44 ms. Les images sont donc acquises à une fréquence de 21.5 Hz (soit 46 ms d'une image à l'autre).

Par rapport à la position, la figure 4.15 montre que, pour les deux polarisations, de la lumière diffusée est observée en entrée de la décharge entre 1 et 2 cm. L'intensité de la lumière diffusée augmente rapidement pour atteindre son maximum vers le milieu de la décharge. La taille ou la densité des particules augmente donc rapidement. En revanche, la diminution simultanée de l'intensité diffusée dans les deux polarisations au delà de 4 cm permet de dire que la densité de particules chute rapidement en bout de décharge. Ainsi, la majeure partie des particules est sans doute collectée en surface des électrodes alors que le restant est expulsé de la décharge.

L'évolution temporelle de la lumière diffusée par les particules montre des oscillations, quelle que soit la polarisation, à une fréquence de l'ordre de 1 Hz. La période d'oscillation n'est cependant pas constante et les pulses sont regroupés par "paquets" de deux ou trois (figure 4.16). Les intensités diffusées suivant les deux polarisations sont bien corrélées, mais leurs maximums sont légèrement décalés, comme nous le verrons par la suite, ce qui est un signe de croissance des particules au cours du temps.

Evolution spatio-temporelle de la taille des particules :

A partir des images obtenues avec les deux caméras, il est possible de calculer le degré de polarisation $P = (I_{\text{per}} - I_{\text{par}})/(I_{\text{per}} + I_{\text{par}})$ pour chaque image suivant la position et le

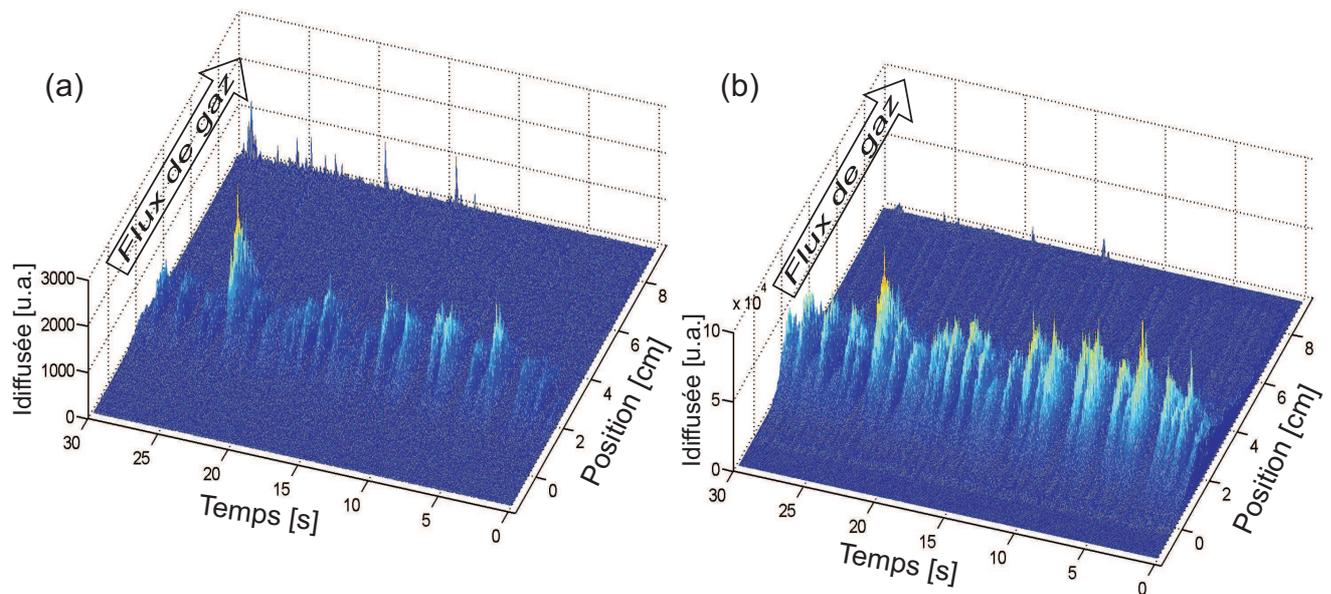


FIG. 4.15: (a) évolution spatio-temporelle de l'intensité diffusée par les particules (a) en polarisation parallèle et (b) en polarisation perpendiculaire à $p = 600$ mbar durant 30 secondes de décharge.

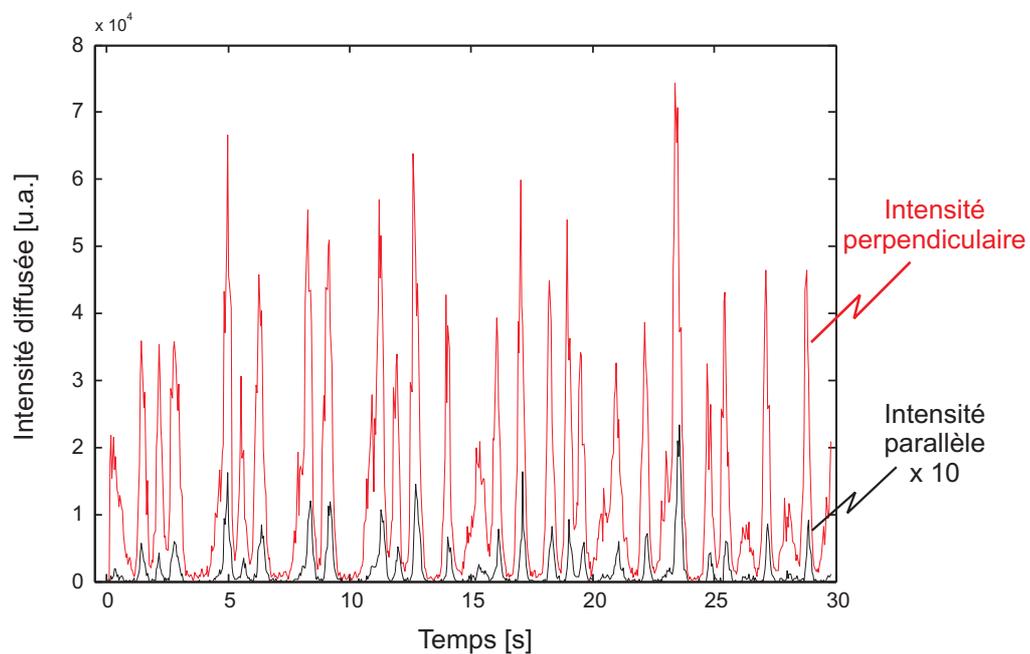


FIG. 4.16: Profil temporel des intensités diffusées perpendiculaires et parallèles ($\times 10$), au milieu de la décharge (3 cm).

temps, puis de calculer la taille des particules (2.4.2). Les résultats de ces calculs peuvent

être assez bruités du fait de la forme indéterminée du degré de polarisation lorsque les intensités diffusées tendent vers zéro. La figure 4.17 présente l'évolution spatio-temporelle de la taille des particules obtenue par calcul à partir des mesures d'intensité diffusée précédentes.

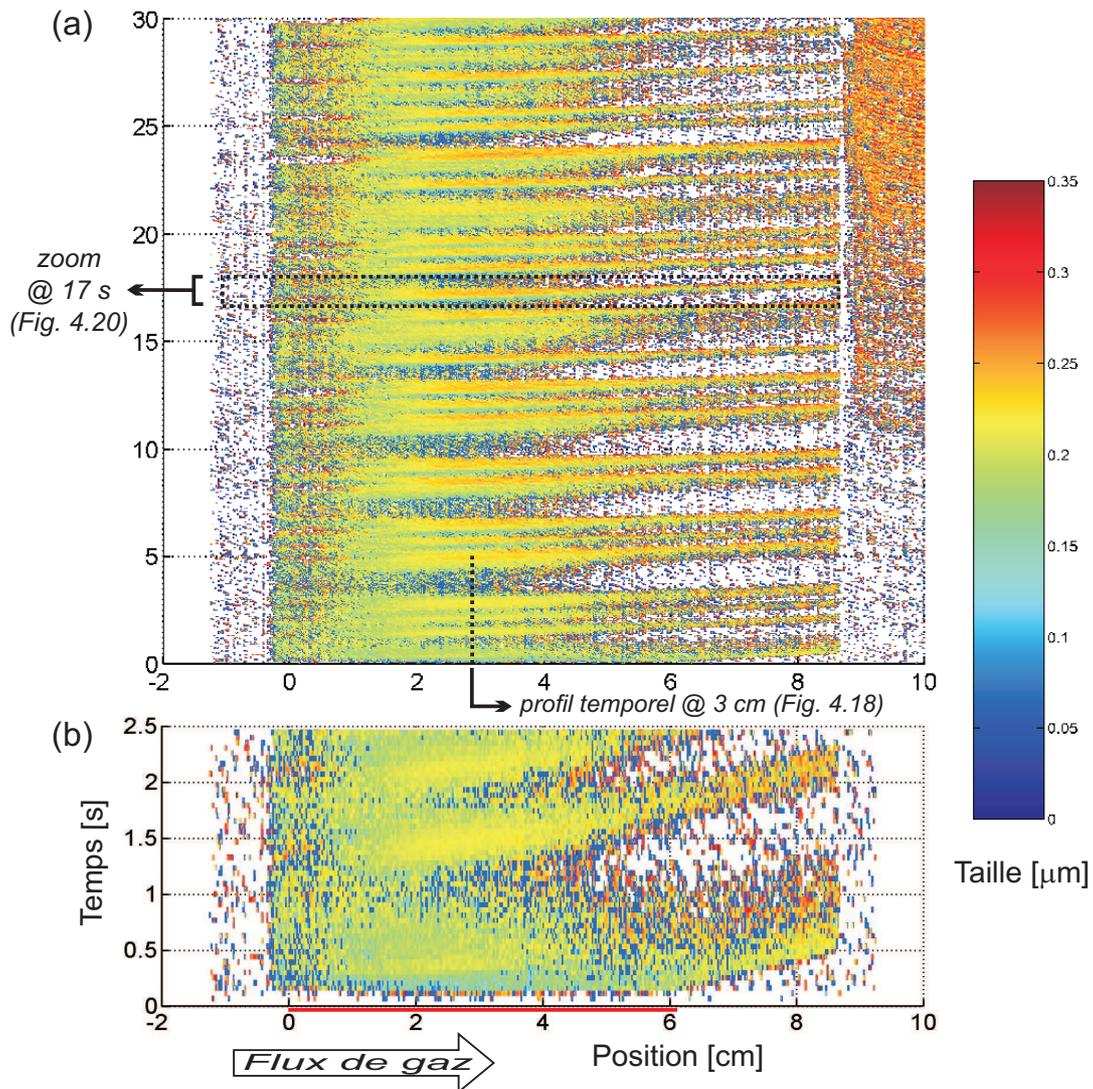


FIG. 4.17: (a) évolution spatio-temporelle de la taille des particules le long de la décharge et jusqu'au bord du diélectrique durant les 30 secondes de décharge, à 600 mbar, (b) zoom sur les premiers instants de la décharge. Le trait rouge représente la longueur de décharge.

Cette figure confirme les remarques précédentes par rapport à l'évolution de la taille des particules. Elle laisse présager une dynamique de formation et de croissance complexe. Lors de l'établissement de la décharge aucune particule n'est visible (figure 4.17 (b)), mais environ 100 ms (trois images) après l'enclenchement de la décharge les premières particules apparaissent vers 2 cm. Ce temps d'apparition correspond à environ 3000 décharges vues par le gaz, les processus de formation sont donc très rapides. A cet instant, la taille des

particules est de l'ordre de 100 nm. Les particules semblent poussées très rapidement en bout d'électrode, où elle sont libérées de la décharge. Elle croissent ensuite lentement, avec une vitesse de déplacement d'environ 5 cm/s, pour atteindre une taille de l'ordre de 220 nm au bord du diélectrique (8.5 cm). Quelques millisecondes après la sortie de la décharge, de nouvelles particules se forment en entrée (1 cm) de la décharge, dont la croissance est plus rapide que les premières particules. La dynamique de croissance est différente dès le deuxième cycle de formation, à partir de 1.1 s, et pour tous les autres. Une étude détaillée en régime "établi" est proposée au dernier paragraphe de cette section.

Profil temporel de taille au milieu de la décharge :

Le profil temporel de taille des particules durant les 5 premières secondes de décharge, au milieu de la décharge (à 3 cm), figure 4.18, met en évidence une alternance de phases avec particules de taille proche de 200 nm et sans particules. A cette échelle de temps on ne remarque pas d'évolution temporelle de taille au milieu de la décharge. Le niveau de bruit relativement élevé ne permet pas de bien distinguer les différents pulses mais, comme on peut aussi le voir sur la figure 4.17, entre 3.2 et 4.3 s il n'y a pas de particules. Ce graphique montre que la durée d'un cycle n'est pas constante et oscille entre 1 et 2 secondes. Sur 30 secondes de plasma, au milieu de la décharge, la taille des particules n'augmente pratiquement pas, elle a plutôt tendance à osciller avec le temps. Ainsi, durant un groupe de plusieurs cycles rapprochés, elle a tendance à croître entre le premier et le dernier pulse. Ce dernier pulse est d'ailleurs suivit par un moment sans particules dans la décharge, ceci est aussi bien visible sur la figure 4.17 (a).

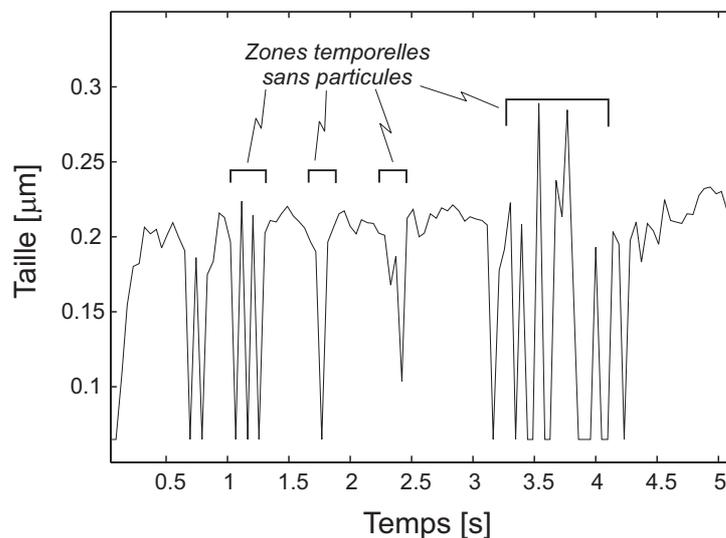


FIG. 4.18: Evolution temporelle de la taille des particules au milieu de la décharge (3 cm) durant les 5 première secondes de décharge.

Description d'un cycle de formation :

Ce paragraphe propose une description qualitative de la croissance des particules durant un cycle de formation. Les mesures sont issues des figures 4.15 et 4.17, elles se focalisent sur un cycle de formation après 17 secondes de décharge.

En terme d'intensité diffusée, ce cycle est présenté sur la figure 4.19. Cette figure montre des contours d'intensité constante en fonction du temps et de la position pour chaque polarisation de la lumière diffusée. On remarque très nettement que ces contours ont la forme de triangles rectangles imbriqués, quelle que soit la polarisation, avec un maximum au centre.

La forme particulière de ces contours indique tout d'abord un seuil spatial d'intensité diffusée par les particules constant et continu en polarisation parallèle. Ce seuil apparaît plus tôt dans la décharge pour la lumière diffusée en polarisation perpendiculaire qu'en polarisation parallèle (0.5 - 1 cm). Après environ 600 ms, on observe une chute des intensités diffusées tout au long de la décharge. Cet instant correspond à la fin du cycle. Les particules sont expulsées en dehors de la décharge, comme le montre la traînée en polarisation perpendiculaire, ou collectées en surface des électrodes, comme le laisse supposer la chute des intensités diffusées. Il est intéressant de corrélérer ces intensités diffusées à l'évolution de la taille des particules.

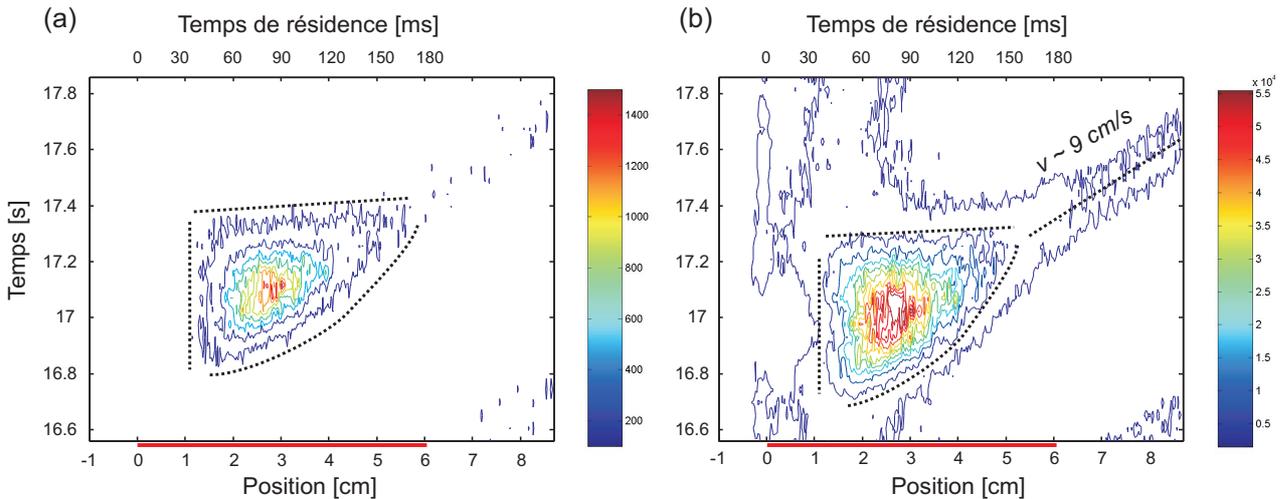


FIG. 4.19: (a) évolution spatio-temporelle de l'intensité diffusée par les particules en polarisation parallèle et (b) en polarisation perpendiculaire à $p = 600$ mbar entre 16.5 et 18 secondes. Le trait rouge représente la longueur de décharge.

La figure 4.20 présente l'évolution de la taille des particules sur le même cycle, entre 16.5 et 18 secondes. La durée du cycle est de l'ordre de 1 seconde, entre la formation des particules et leur sortie de l'espace inter-électrodes. Les contours à taille constante montrent une croissance de particules temporelle et spatiale. Les particules semblent se former après un temps de résidence d'environ 30 ms (1 cm) puis croître jusqu'à une taille de 200 - 225 nm. Des processus de formation identiques apparaissent aussi progressivement le long de la décharge, jusqu'à une taille de 150 nm. Plus le temps s'écoule et plus le seuil

d'apparition spatial s'élargit. La croissance semble plus temporelle que spatiale aux vues des courbes de contour de taille. Lorsque les particules ont atteint une taille de ~ 200 nm, la croissance est moins rapide, alors que la lumière diffusée atteint son maximum (figure 4.19). Au maximum d'intensité la croissance des particules est ralentie (entre 2-3 cm et de 17.1 à 17.3 s). Cette augmentation d'intensité peut donc être attribuée à une densité de particules plus importante dans cette zone. Celle-ci peut s'expliquer par un piégeage des particules dans le plasma. L'évolution temporelle de taille à 3 cm dans la décharge, figure 4.18, va aussi dans ce sens étant donné qu'au travers d'un cycle la taille des particule en ce point ne varie presque pas (200 nm).

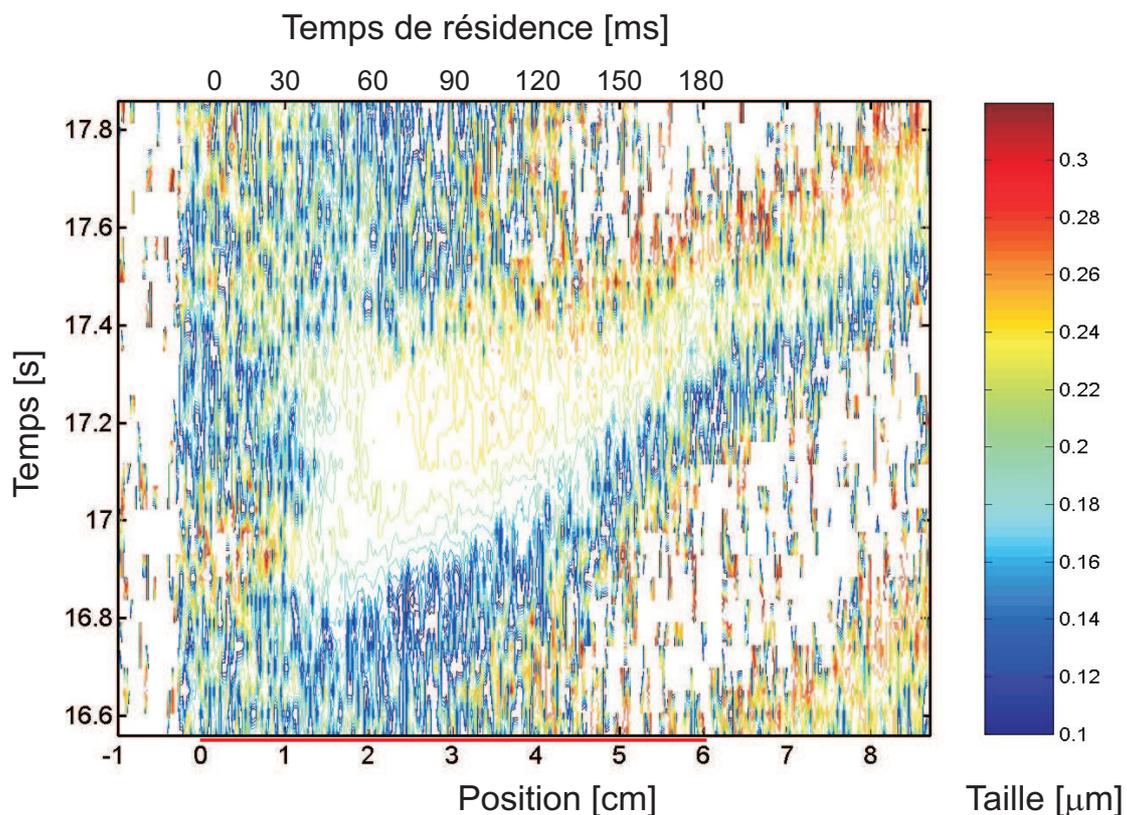


FIG. 4.20: Courbes iso-taille de la taille des particules entre 16.5 et 18 secondes, en fonction de la position dans la décharge et du temps de résidence. Le trait rouge représente la longueur de décharge.

Ensuite, alors que les particules continuent à croître (jusqu'à 240 nm), l'intensité diffusée diminue petit à petit spatialement, en s'approchant de la sortie de la décharge et temporellement, environ 600 ms après le début du cycle (chute d'intensité à 17.4 s). Cette décroissance est synonyme d'une collection de particules sur les surfaces, suivie, après 600 ms et en bout de décharge (5-6 cm), par une expulsion des particules en dehors de la décharge (lumière diffusée entre 6 et 8 cm à partir de 17.4 s) à une vitesse d'environ 9 cm/s. Dans cette zone, les particules continuent à croître plus lentement jusqu'à une taille avoisinant les 300 nm.

Au niveau du plasma, comme nous l'avons vu, après une croissance rapide, les particules semblent piégées électrostatiquement dans la décharge. L'action du champ alternatif peut les faire osciller lorsqu'elles sont très petites [67] et les confiner dans le plasma. Lorsque leur densité et leur taille deviennent trop importantes, elles vont modifier localement la neutralité du plasma et peuvent même l'étouffer par attachement des électrons. A ce moment il est possible qu'une partie des particules soit libérée et collectée et/ou déposée transversalement sur les électrodes alors qu'une autre partie soit expulsée longitudinalement par la force de poussée des neutres. Une autre hypothèse est que la force de poussée des neutres devient prépondérante face à la force électrostatique lorsque la densité et la taille des particules atteint un certain seuil. La corrélation de ces deux effets pourrait expliquer cette dynamique pulsée de formation des particules.

Cette section a permis de confirmer l'existence de processus homogènes en bout de décharge. A cet endroit, la chimie en phase gazeuse prédomine comme en témoigne la présence des particules dans la décharge et leur redéposition sur les surfaces. Le seuil d'apparition des particules (taille de l'ordre de 50 nm) en fonction de la pression a été mesuré à 200 mbar. Entre 200 et 1000 mbar, sans modifier le mélange gazeux et pour une augmentation linéaire de la puissance avec la pression, les particules apparaissent toujours après un temps de résidence d'environ 30 ms dans le plasma. C'est dans ce cas la durée nécessaire à la formation de particules détectables. Nous avons aussi montré que la position du seuil d'apparition des particules dans la décharge varie linéairement avec la puissance. Enfin, une dynamique pulsée de formation des particules a été observée avec des cycles de l'ordre de la seconde. Cette dynamique complexe met en jeu l'équilibre des différentes forces agissant sur les particules et notamment à hautes pression, la force électrostatique et la force de poussée des neutres. Cette force devient prépondérante lorsque les particules, piégées dans le plasma, atteignent une taille d'environ 240 nm, elles sont alors expulsées de la décharge, tandis qu'une autre partie est collectée en surface.

Conclusions

Les décharges à barrières diélectriques tendent de plus en plus à être utilisées pour des procédés de déposition, avec des gaz réactifs. La première partie de cette thèse a permis de vérifier les principes de base de formation d'une décharge à barrière diélectrique en gaz rare et en azote ; elle a montré l'effet de l'ajout d'oxygène et de l'ajout d'un substrat en PET sur le régime de décharge en fonction de la pression. Dans les gaz rares, le processus d'entretien de la décharge est basé sur l'interaction entre les métastables et les impuretés présentes dans la décharge même en infime quantité. L'ionisation par effet Penning est le processus prépondérant pour la formation d'électrons secondaires en suffisamment grande quantité et permettre un claquage sous faible champ. Par contre si le seuil d'ionisation des impuretés par rapport au seuil d'excitation des métastables de gaz rare est trop grand la décharge devient instable et peut transiter en décharge de Townsend ou en régime filamentaire. Ce phénomène a été observé en argon et a montré la nécessité d'utiliser une *mixture de Penning* afin d'entretenir la décharge dans ces conditions. Les courbes de Paschen obtenues pour les trois gaz : helium, argon et azote, ainsi que des mesures par spectroscopie résolue en temps ont permis de montrer ces effets. En azote la décharge est de type Townsend. Les processus d'entretien ne sont plus liés à l'effet Penning par excitation des impuretés, mais à une interaction entre les métastables d'azote et la cathode.

Une étude en fonction de la pression (10-1000 mbar) a montré l'existence d'un régime multi-pics à basse pression en azote, qui transite entre 160 et 320 mbar vers le régime de Townsend. En hélium le régime multi-pics a été observé pour un apport plus important de puissance. D'autre part, ce phénomène multi-pics ne correspond pas à une répartition spatiale de différentes décharges, comme l'ont montré les mesures par imagerie rapide, mais bien au développement successif de plusieurs décharges occupant l'espace inter-électrodes et suivant une même dynamique très reproductible. En revanche, entre chaque multi-pic de la lumière est toujours émise, ce qui témoigne de l'activité continue des espèces métastables (transfert d'excitation ou effet Penning).

En hélium et en argon le régime est luminescent quelle que soit la pression. Mais, encore une fois, le cas de l'argon est particulier et des instabilités apparaissent ; aucune mixture de Penning, permettant d'abaisser le seuil d'ionisation et de stabiliser la décharge, n'a été utilisée dans le cadre de cette étude. L'effet de la fréquence est négligeable dans la gamme étudiée (5-12 kHz). Par contre, la distance inter-électrodes joue un rôle important dans le cas de l'azote où, au dessus d'une distance inter-électrodes de 2 mm il n'est plus possible d'obtenir de décharge de Townsend. Avec une distance de 5 mm seule une décharge filamentaire peut être obtenue pour une pression inférieure à 300 mbar. Dans notre configuration il est impossible de générer une décharge en azote à haute pression avec

une distance inter-électrodes de 5 mm, alors qu'en hélium la décharge est lumineuse.

Les transitions de régimes s'expliquent soit par une sur-tension trop importante (à puissance élevée) soit par un "quenching" des métastables de plus en plus important réduisant d'autant les processus d'émission secondaire. Les "quencheurs" de métastables sont soit des impuretés présentes dans le réacteur, soit des espèces oxydantes électro-négatives (oxygène par exemple) qui sont ajoutées pour le procédé. Ceci explique la difficulté de générer une décharge de Townsend en air et la nécessité d'un contrôle du mélange gazeux. Les effets de surface, liés dans les premières minutes de la décharge à un conditionnement thermique des électrodes (thermodésorption, gravure, dégazage) sont le reflet de ces phénomènes et aboutissent à la stabilisation de la décharge en environ 4 minutes. Les tout premiers instants de la première décharge montrent la présence de filaments et une transition en quelques micro-secondes vers le régime de Townsend. Cette durée très courte semble correspondre au temps nécessaire à la production en quantité suffisante d'espèces métastables générant l'émission secondaire (soit par effet Penning, soit par interaction avec la cathode) pour entretenir la décharge en régime de Townsend. Une exploration, en fonction de la pression, du régime de décharge en mélange azote/oxygène a permis de définir l'étendue du régime de Townsend en fonction du taux d'oxygène et de la pression. Nous avons montré qu'il est possible de générer une décharge de Townsend avec une concentration d'oxygène de 2 % jusqu'à 350 mbar. Ce seuil chute à 0.15 % à la pression atmosphérique. L'ajout d'un substrat en PET réduit d'autant cette zone de fonctionnement du fait d'un processus supplémentaire de "quenching" des métastables par les éléments gravés en surface du polymère. Ces processus sont d'autant plus efficaces que la puissance est élevée.

D'un autre point de vue, avec une décharge en azote et un substrat en PET, il est possible de greffer jusqu'à 23 % d'azote en surface, ce qui offre des perspectives importantes pour l'activation de surface en vue d'améliorer l'adhésion des polymères par exemple. Ceci est d'un intérêt plus particulier pour le traitement en série de films polymère (activation, dépôt, activation d'un autre film et colaminage) sur un procédé en ligne.

La déposition de couches minces de SiO_x en mélange O_2/HMDSO dilué en azote a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. L'ajout de ~ 100 ppm d'hexaméthyl-disiloxane (HMDSO) fait transiter la décharge en régime filamentaire. Il faut descendre en dessous de 40 mbar pour obtenir une décharge multi-pics. Cependant, nous avons montré que ce procédé permet de réaliser des couches de SiO_2 à la pression atmosphérique. Les dépôts réalisés dans différentes conditions expérimentales ont permis de mettre en évidence le rôle de la pression, de la puissance ainsi que du taux d'oxygène sur la qualité des couches déposées. Une décarbonification progressive le long de la décharge a été observée, résultant suivant les conditions en des dépôts plus ou moins organiques. Ce phénomène est directement lié à la puissance injectée ainsi qu'au taux d'oxygène et au temps de résidence du gaz. Ceci s'explique par un gradient de déplétion du monomère le long de l'écoulement gazeux, plus ou moins rapide en fonction de ces paramètres. Plus ces variables sont grandes, moins le film est carboné. Un temps de résidence très court entraîne une couche très carbonée, peu épaisse mais relativement homogène sur toute la longueur de dépôt. Plus on monte en pression, plus la densité de gaz est importante et plus les réactions secondaires en volume sont rapides, résultant en une couche relativement peu

carbonée et moins étendue en surface. A 500 mbar, l'épaisseur de la couche déposée varie de 400 à 250 nm entre l'entrée et la sortie avec un maximum de 520 nm au 1/3 du dépôt (couche dense), ce qui correspond à une vitesse de déposition maximum de 17 nm/s. Des différences de composition et de structures ont aussi été observées entre le début et la fin du dépôt suivant le flux de gaz : couche très dense mais désordonnée et carbonnée en entrée, couche poreuse mais très ordonnée et quasi-stœchiométrique en sortie, composée majoritairement de particules. Ces résultats sont le fruit des mesures FTIR-ATR réalisées sur les dépôts et sont confirmées par les images AFM et SEM. La structure de la couche est très lisse ($R_a \sim 5\text{nm}$) et sans particules en entrée alors qu'elle est plus rugueuse ($R_a \sim 30\text{nm}$) en sortie et composée de particules.

Ceci illustre la coexistence de deux processus de formation de la couche entre l'entrée et la sortie de la décharge. Des processus hétérogènes, comparables à ceux observés en PECVD, prédominent en entrée, les réactions sont dominées par une chimie de surface. Des processus homogènes apparaissent plus on se rapproche de la sortie de la décharge où l'on observe une formation de particules qui viennent se redéposer en surface. La chimie est alors dominée par les réactions en phase gazeuse. Dans l'optique d'utiliser ces dépôts de SiO_x comme couches barrières à l'oxygène, des mesures du taux de transmission d'oxygène (OTR) ont été réalisées. La meilleure barrière obtenue est de $40.5\text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{jour})$, ce qui constitue une mesure moyenne sur l'ensemble de l'échantillon (diamètre de mesure de 40 mm). Ce résultat est donc peu étonnant aux vues de la composition et de la structure inhomogène de la couche entre le début et la fin de dépôt. La coexistence d'une forte rugosité et porosité de la couche en sortie avec une couche dense mais carbonnée en entrée ne permettent pas l'obtention d'une bonne barrière.

Des mesures de lumière laser diffusée par les particules "in situ" ont confirmé la présence de particules en phase gazeuse. En mélange $\text{N}_2 = 5900\text{ sccm}$, $\text{O}_2 = 200\text{ sccm}$, $\text{HMDSO} = 2.3\text{ sccm}$, le seuil d'apparition des particules en fonction de la pression a été mesuré à 200 mbar. Avec un mélange gazeux constant quelle que soit la pression et une puissance augmentée linéairement avec la pression, nous avons pu remarquer que ce seuil dépend principalement du temps de résidence du gaz dans la décharge. Ainsi, il faut environ 30 ms avant que les premières particules visibles apparaissent (taille de l'ordre de 50 nm, diffusion de Rayleigh) dans une plage de pression de 200 à 1000 mbar. A 500 mbar ceci correspond à une distance de 5 cm par rapport au début de la décharge et confirme donc les analyses de composition (FTIR-ATR) et structurelle (AFM et SEM) des couches. Nous avons aussi montré que le seuil d'apparition des particules dans la décharge varie linéairement avec la puissance injectée, ce qui est bien corrélé avec une déplétion plus efficace et plus rapide du monomère et donc une transition plus rapide vers des processus homogènes lorsque l'on augmente la puissance. Des mesures résolues en temps et en espace ont mis en évidence une formation cyclique de particules par période de 1-2 secondes. En fonction du temps et de la position dans la décharge, une cartographie de l'évolution de la taille des particules a pu être établie. Ces mesures très riches en information sur la dynamique de formation des particules ont montré une croissance relativement rapide de 50 à environ 150-200 nm des particules qui sont ensuite piégées électrostatiquement dans la décharge puis collectées en surface ou expulsées par la force de poussée du gaz une fois que leur taille ou que leur densité sont trop grandes ($\sim 240\text{ nm}$), elles continuent alors à

croître plus lentement jusqu'à environ 300 nm en sortie de décharge.

Cette étude a permis d'éclaircir les principes de bases de formation et d'entretien d'une DBD dans une large gamme de pressions allant de 10 à 1000 mbar. L'application de ce procédé à la déposition de couches de SiO_x a mis en évidence, dans notre géométrie (électrodes 6 cm \times 6 cm et substrat statique), une déplétion progressive du monomère le long du flux de gaz et des processus de croissance de la couche tout d'abord hétérogènes (en entrée), puis homogènes (en sortie), avec formation de particules (\sim 200 nm). Le fait de descendre en pression permet un amorçage de la décharge plus aisé, un seuil d'apparition des particules retardé et un ajustement de la densité et du temps de résidence du gaz pour un meilleur contrôle de la chimie de la décharge. Ce procédé est très efficace, comme en témoigne les vitesses de déposition très rapides, jusqu'à 17 nm/s, qui ont été atteintes à 500 mbar.

L'approche globale de cette étude a permis de déterminer les paramètres clés à ajuster en vue de les adapter à une échelle industrielle et de les optimiser pour obtenir la qualité et le type de dépôt désiré.

Bibliographie

- [1] W. Siemens, “Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen”, *Poggendorff’s Ann. Phys. Chem.*, **102**, 66–122 (1857).
- [2] U. Kogelshatz, “Dielectric-barrier Discharges : Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications”, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **33**(1), 1–46 (2003).
- [3] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*, Wiley-Interscience, New-York (1994).
- [4] [http ://www.tetrapak.com](http://www.tetrapak.com) .
- [5] J. L. Felts and A. D. Grubb, “Commercial-scale application of plasma processing for polymeric substrates : From laboratory to production”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(4), 1675–1681 (1992).
- [6] A. Bouchoule, *Dusty plasmas*, edited by A. Bouchoule, Wiley (1999).
- [7] B. R. Lazarenko, *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure*, edited by K. H. Becker, U. Kogelshatz, K. H. Shoenbach and R. J. Barker, Institute of Physics, Bristol and Philadelphia (2005).
- [8] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, “Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge”, *Surf. Coat. Tech.*, **200**(5-6), 1855–1861 (2005).
- [9] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, , and M. Schmidt, “Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition”, *Surf. Coat. Tech.*, **163-164**, 323–330 (2003).
- [10] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajíčková, K. V. Kozlov, H.-E. Wagner, J. F. Behnke, and R. Hippler, “Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure - A Comparison”, *Plamas Polymers*, **6**(4), 237–266 (2001).
- [11] D. Trunec, Z. Navrátil, P. Šťáhel, L. Zajíčková, V. Buršíková, and J. Čech, “Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **37**(15), 2112–2120 (2004).
- [12] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rżanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kusnierewicz, and M. Misiak, “Thin Films Deposition from Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane under Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Conditions”, *Plamas Polymers*, **5**(3/4), 173–190 (2000).

- [13] S. Paulussen, R. Rego, O. Goossens, D. Vangeneugden, and K. Rose, “Physical and chemical properties of hybrid barrier coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(4), 568–575 (2005).
- [14] S. Pavon, J-L. Dorier, Ch. Hollenstein, P. Ott, and P. Leyland, “Effects of high-speed airflows on a surface dielectric barrier discharge”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **40**(6), 1733–1741 (2007).
- [15] G. I. Font and W. L. Morgan, “Recent Progress in Dielectric Barrier Discharges for Aerodynamic Flow Control”, *Contrib. Plasma Phys.*, **47**(1-2), 103–110 (2007).
- [16] N. De Geyter, R. Morent, and C. Leys, “Penetration of a dielectric barrier discharge plasma into textile structure at medium pressure”, *Plasma Sources Sc. Technol.*, **15**(1), 78–84 (2006).
- [17] K. Buss, “Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenszillographen”, *Arch. Elektotech.*, **56**(4), 261–2652 (1932).
- [18] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, “Stable glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **21**(5), 838–840 (1988).
- [19] U. Kogelshatz, “Atmospheric-pressure plasma technology”, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **46**(12B), B63–B75 (2004).
- [20] A. Fridman, A. Chirokov, and A. Gutsol, “Non-thermal atmospheric pressure discharges”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(2), R1–R24 (2005).
- [21] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, Clarendon Press, Oxford (1953).
- [22] L. B. Loeb, “Electrical breakdown of gases with steady or direct current impulse potentials”, in *Encyclopedia of Physics, volume XXII : Gas Discharges II*, edited by S. Flügge, Springer Verlag, Berlin (1956).
- [23] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Gas discharge physics*, edited by S. Flügge, Springer Verlag, Berlin (1991).
- [24] M. J. Druyvesteyn and F. M. Penning, “The Mechanism of Electrical Discharges in Gases of Low Pressure”, *Rev. Mod. Phys.*, **12**(2), 87–174 (1940).
- [25] H. Raether, “Zum Aufbau von Gasentladungen”, *Rev. Mod. Phys.*, **28**(47-48), 729–752 (1940).
- [26] J. S. Townsend, *Electricity in Gases*, Clarendon Press, Oxford (1915).
- [27] F. Paschen, “Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken erforderliche Potentialdifferenz”, *Wied. Anal. Phys. Chem.*, **37**, 69–96 (1889).
- [28] K. Vollrath and G. Thomer, *Kurzzeitphysik*, Springer, Wien (1967).
- [29] Y. D. Korolev and G. A. Mesyats, *Physics of Pulsed Breakdown in Gases*, URO-Press, Yekatarinburg (1998).
- [30] W. Rogowski, “Stoßspannung und Durchschlag bei Gasen”, *Arch. Elektrotech.*, **20**(1), 99–106 (1928).

- [31] J. M. Meek, “A theory of Spark Discharge”, *Naturwissenschaften*, **57**, 722–728 (1940).
- [32] A. J. Palmer, “A physical model on the initiation of atmospheric-pressure glow discharges”, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(3), 138–140 (1974).
- [33] N. Gherardi and F. Massines, “Mechanisms Controlling the Transition from Glow Silent Discharge to Streamer Discharge in Nitrogen”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **29**(3), 536–544 (2001).
- [34] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux, “Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier”, *J. Appl. Phys.*, **83**(6), 2950–2957 (1998).
- [35] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard, “Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling”, *Surf. Coat. Tech.*, **174-175**, 8–14 (2003).
- [36] R. Bartnikas, “Note on discharges in helium under a.c. conditions”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **1**(2), 659–661 (1968).
- [37] R. Brandenburg, V. A. Maiorov, Yu B. Golubovskii, H-E. Wagner, J. Behnke, and J. F. Behnke, “Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen : discharge mechanism and transition to the filamentary regime”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(13), 2187–2197 (2005).
- [38] I. Radu, R. Bartnikas, and M. R. Wertheimer, “Frequency and Voltage Dependence of Glow and Pseudoglow Discharges in Helium Under Atmospheric Pressure”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31**(6), 1363–1378 (2003).
- [39] Y. S. Akishev, A. V. Dem’yanov, V. B. Karal’nik, M. V. Pan’kin, and N. I. Trushkin, “Pulsed Regime of the Diffusive Mode of a Barrier Discharge in Helium”, *Plasma Phys. rep.*, **27**(2), 176–183 (2001).
- [40] L. Mangolini, K. Orlov, U. Kortshagen, J. Heberlein, and U. Kogelschatz, “Radial structure of a low-frequency atmospheric-pressure glow discharge in helium”, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(10), 1722–1724 (2002).
- [41] C. Anderson, M. Hur, P. Zhang, L. Mangolini, and U. Kortshagen, “Two-dimensional space-time-resolved emission spectroscopy on atmospheric pressure glows in helium with impurities”, *J. Appl. Phys.*, **96**(4), 1835–1839 (2004).
- [42] Yu B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke, and J. F. Behnke, “Modelling of the homogeneous barrier discharge in helium at atmospheric pressure”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **36**(1), 39–49 (2003).
- [43] J. Shin and L. L. Raja, “Dynamics of pulse phenomena in helium dielectric-barrier atmospheric-pressure glow discharges”, *J. Appl. Phys.*, **94**(12), 7408–7415 (2003).
- [44] X. Yuan, J. Shin, and L. L. Raja, “One-dimensional simulation of multi pulse phenomena in dielectric-barrier atmospheric-pressure glow discharges”, *Vacuum*, **80**(11-12), 1199–1205 (2006).
- [45] Y. T. Zhang and D. Z. Wang, “Two-dimensional simulation of a low-current dielectric barrier discharge in atmospheric helium”, *J. Appl. Phys.*, **98**(11), 113308–1–113308–6 (2005).

- [46] P. Zhang and U. Kortshagen, “Two-dimensional numerical study of atmospheric pressure glows in helium with impurities”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **39**(1), 153–163 (2006).
- [47] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, “The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**(8), 1125–1128 (1990).
- [48] J. Ráhel’ and D. M. Sherman, “The transition from a filamentary dielectric barrier discharge to a diffuse barrier discharge in air at atmospheric pressure”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(4), 547–554 (2005).
- [49] E. Aldea, P. Peters, H. De Vries, and M. C. M. Van De Sanden, “Controlling the atmospheric glow stability”, in *17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 17)* (Toronto, Canada, 2005).
- [50] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, “Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas”, *Plasma Sources Sc. Technol.*, **9**(3), 340–346 (2000).
- [51] V. A. Maiorov and Yu B. Golubovskii, “Influence of the interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen”, *Plasma Sources Sc. Technol.*, **16**(1), S67–S75 (2007).
- [52] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, “Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere”, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **47**(12B), B577–B588 (2005).
- [53] D. Lee, J. M. Park, S. H. Hong, and Y. Kim, “Numerical simulation on mode transition of atmospheric dielectric barrier discharge in helium-oxygen mixture”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33**(2), 949–957 (2005).
- [54] Yu B. Golubovskii, V. A. Maiorov, J. Behnke, and J. F. Behnke, “Influence of the interaction between charged particles and dielectric surface over a homogeneous barrier discharge in nitrogen”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **35**(8), 751–761 (2002).
- [55] P. F. Little, “Secondary Effects”, in *Encyclopedia of Physics, volume XXI : Electron Emission Gas Discharges I*, edited by S. Flügge, Springer Verlag, Berlin (1956).
- [56] D. L. Smith, *Thin-Film deposition : principles and practice*, McGraw-Hill, Inc., New York (1995).
- [57] D. L. Smith, “Controlling the plasma chemistry of silicon nitride and oxyde deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**(4), 1843–1850 (1993).
- [58] Y. Sawada, S. Ogawa, and M. Kogoma, “Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **28**(8), 1661–1669 (1995).
- [59] R. Thyen, A. Weber, and C.-P. Klages, “Plasma-enhanced chemical-vapour-deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure”, *Surf. Coat. Tech.*, **97**(1-3), 426–434 (1997).
- [60] N. Gherardi, S. Martin, and F. Massines, “A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **33**(19), L104–L108 (2000).

- [61] F. Massines, N. Gherardi, and F. Sommer, “Silane-Based Coatings on Polypropylene, Deposited by Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasmas”, *Plamas Polymers*, **5**(3/4), 151–172 (2000).
- [62] S. Martin, F. Massines, N. Gherardi, and C. Jimenez, “Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge”, *Surf. Coat. Tech.*, **177-178**, 693–698 (2004).
- [63] C. Jimenez, C. Khamphan, N. Gherardi, P. Segur, F. Massines, and L. Boufendi, “Influence of the discharge regime on the dust formation in dielectric barrier discharge”, in *16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16)* (Taormina, Italy, 2003).
- [64] C. Khamphan, A. Dollet, P. Segur, C. Jimenez, and M. C. Bordage F. Massines, “Modeling particle formation in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in $\text{SH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ ”, in *16th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 16)* (Taormina, Italy, 2003).
- [65] J-L. Dorier, Ch. Hollenstein, and A. A. Howling, “Spatiotemporal powder formation and trapping in radio frequency silane plasmas using two-dimensional polarization-sensitive laser scattering”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(3), 918–926 (1995).
- [66] Ch. Hollenstein, “The physics and chemistry of dusty plasmas”, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **42**(10), R93–R104 (2000).
- [67] J. P. Borra, “Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges : powders production, coating and filtration”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **39**(2), R19–R54 (2006).
- [68] D. Magni, *Etude des plasmas organosiliciés dilués en oxygène utilisés pour la déposition d’oxyde de silicium*, Thèse de doctorat, N° d’ordre 2461, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (2001).
- [69] C. Courteille, D. Magni, A. A. Howling, V. Nosenko, C. Hollenstein, and P. Fayet, “Infra-Red Absorption Spectroscopy of SiO_2 Deposition Plasmas”, in *Proceedings of the 40th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters*, 304 (Albuquerque, USA, 1997).
- [70] J-L. Dorier, *Genèse, croissance et conséquences de particules dans les plasmas en silane à basse pression et basse température*, Thèse de doctorat, N° d’ordre 1454, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (1995).
- [71] C. Deschenaux, *Etude de l’origine de la croissance de particules submicrométriques dans les plasmas radiofréquence réactifs*, Thèse de doctorat, N° d’ordre 2590, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse (2002).
- [72] A. A. Howling, L. Sansonnens, J-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, “Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in RF silane plasma deposition experiments”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**(6), 1003–1006 (1993).
- [73] M. A. Childs and A. Gallagher, “Small particle growth in silane radio-frequency discharges”, *J. Appl. Phys.*, **87**(3), 1076–1085 (2000).
- [74] N. Jidenko and J. P. Borra, “Kinematics of charged nanometric particles in silent discharges”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **05**(04), 617–620 (2005).

- [75] A. A. Howling, J-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, “Negative ion mass spectra and particulate formation in radio-frequency silane plasma deposition experiments”, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(12), 1341–1343 (1993).
- [76] Ch. Hollenstein, A. A. Howling, C. Courteille, D. Magni, S. M. Sholz, G. M. W. Kroesen, N. Simons, W. de Zeeuw, and W. Schwarzenbach, “Silicon oxide particle formation in RF plasmas investigated by infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **31**(1), 74–84 (1998).
- [77] <http://www.compactpowerco.com> .
- [78] <http://www.atesys-montoux.com> .
- [79] <http://www.orcad.com> .
- [80] N. Gherardi, *Physico-chimie et régimes des décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélanges azote-gaz oxydant-silane. Application à l'activation de surfaces polymères et aux dépôts.*, Thèse de doctorat, N° d'ordre 3605, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (2000).
- [81] <http://www.busch.de> .
- [82] L. Mangolini, C. Anderson, J. Heberlein, and U. Kortshagen, “Effects of current limitation through the dielectric in atmospheric pressure glows in helium”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **37**(7), 1021–1030 (2004).
- [83] <http://www.biophyresearch.com> .
- [84] <http://www.thermo.com> .
- [85] C. T. Kirk, “Quantitative analysis of the effect of disorder induced mode coupling on infrared absorption in silica”, *Phys. Rev. B*, **38**(2), 1255–1273 (1988).
- [86] *Determination of the layer thickness of SiO₂ coating on polymers*, Application Note XRF, PANalytical, Almelo, The Netherlands.
- [87] L. de Vinci, *La peinture*, Miroir de l'Art, Hermann (1972).
- [88] J. Tyndall, *La lumière, cours de neuf leçons suivi d'une conférence sur le rôle scientifique de l'imagination*, pp. 117, 120, traduit de l'anglais par l'Abbé Raillard, revu par l'Abbé Moignot, Gauthier et Villard, Paris (1889).
- [89] J. W. Strutt, “On the light from the sky, its polarization and colour”, *Phil. Mag.*, **41**(S.4), 107 (1871).
- [90] L. Rayleigh, “On the transition of light through an atmosphere containing small particles in suspension and on the origin of the blue of the sky”, *Phil. Mag.*, **47**(S.5), 375 (1899).
- [91] G. Mie, “Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen”, *Ann. Physik*, **25**, 377–445 (1908).
- [92] P. Debye, “Der Lichtdurck auf Kugeln von beliebigem material”, *Ann. Physik*, **30**, 57–136 (1909).
- [93] L. Lorenz, *Wied. Ann.*, **11**, 70 (1880).
- [94] C. F. Bohren and D. R. Huffmann, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York (1983).

- [95] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York (1981).
- [96] <http://www.lboro.ac.uk/departments/el/research/photonics/matmie/mfiles.html>.
- [97] <http://www.pco.de>.
- [98] Z. Navrátil, R. Brandenburg, D. Trunec, A. Brablec, P. St'ahel, H-E Wagner, and Z. Kopecký, "Comparative study of diffuse barrier discharges in neon and helium", *Plasma Sources Sc. Technol.*, **15**(1), 8–17 (2006).
- [99] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, and Y. Kimura, "Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **26**(5), 889–892 (1993).
- [100] I. Radu, R. Bartnikas, and M. R. Wertheimer, "Diagnostics and modelling of noble gas atmospheric pressure dielectric barrier discharges in homogeneous or diverging electric fields", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(4), 539–546 (2005).
- [101] E. E. Kunhardt, "Generation of Large-Volume, Atmospheric-Pressure, Nonequilibrium Plasmas", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **28**(1), 189–200 (2000).
- [102] J. R. Roth, J. Rahel, X. Dai, and D. M. Sherman, "The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDPTM) reactors for surface treatment applications", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **38**(4), 555–567 (2005).
- [103] Yu B. Golubovskii, V. A. Maiorov, , J. F. Behnke, J. Tepper, and M. Lindmayer, "Study of the homogeneous glow-like discharge in nitrogen at atmospheric pressure", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **37**(4), 1346–1356 (2004).
- [104] N. K. Bibinov, A. A. Fateev, and K. Wiesemann, "On the influence of metastable reactions on rotational temperature in dielectric barrier discharges in He-N₂ mixtures", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **34**(12), 1819–1826 (2001).
- [105] F. Massines and G. Gouda, "A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **31**(24), 3411–3420 (2001).
- [106] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, and E. Croquesel, "The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment", *Plamas Polymers*, **6**(1/2), 35–49 (2001).
- [107] G. Borgia, A. Chiper, and I. Rusu, "Using a He + N₂ dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties", *Plasma Sources Sc. Technol.*, **15**(4), 849–857 (2006).
- [108] S. F. Miralá, E. Monette, R. Bartnikas, G. Czeremuskin, M. Latrèche, and M. R. Wertheimer, "Electrical and Optical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in He and N₂ for Polymer Treatment", *Plamas Polymers*, **5**(2), 63–77 (2000).
- [109] A. M. Wróbel and M. R. Wertheimer, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, p. 163, *Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics*, edited by R. d'Agostino, Academic Press, London (1990).
- [110] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, M. Stollenwerk, J. Zabold, and W. Michaeli, "An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/oxygen plasmas", *J. Mater. Sci.*, **31**(7), 1879–1885 (1996).

- [111] M. K. Gunde, "Vibrational modes in amorphous silicon dioxide", *Physica B*, **292**(3-4), 286–295 (2000).
- [112] D. I. Bower and W. F. Maddams, *The vibrational spectroscopy of polymers*, University Press, Cambridge (1989).
- [113] A. Brunet-Bruneau, D. Souche, S. Fisson, V. Nguyen Van, F. Abeles, and J. Rivory, "Microstructural characterization of ion assisted SiO₂ thin films by visible and infrared ellipsometry", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**(4), 2281–2286 (1998).
- [114] J. T. Felts, "Thickness effects on thin film gas barriers : silicon-based coatings", in *Proceedings of the 34th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters*, 99 (Albuquerque, USA, 1991).
- [115] C. Bichler, T. Kerbstadt, H.-C. Langowski, and U. Moosheimer, "Plasma-modified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-to-roll coated thin barrier layers", *Surf. Coat. Tech.*, **112**(1-3), 373–378 (1999).
- [116] J. Schwarz, M. Schmidt, and A. Ohl, "SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates : Morphology and Gas Transport Considerations", *J. Phys. Chem. B.*, **103**(29), 6047–6055 (1999).
- [117] L. Agres, Y. Segui, R. Delsol, and P. Raynaud, "Oxygen Barrier Efficiency of Hexamethyldisiloxane/Oxygen Plasma-Deposited Coating", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2015–2022 (1996).
- [118] K. S. Johansson, *Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion*, p. 575, Edited by K.L. Mittal, VSP, Utrecht (2000).
- [119] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, and P. Fayet, "RF plasma deposition of SiO₂-like films : plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation", *Surf. Coat. Tech.*, **142-144**, 163–168 (2001).
- [120] N. Iganaki, S. Tasaka, and M. Makino, "Plasma Polymer Deposition from Mixture of Tetramethoxysilane and Oxygen on PET Films and their Oxygen Gas Barrier Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**(6), 1031–1039 (1996).
- [121] S. Sahli, Y. Segui, S. Ramdani, and Z. Takkouk, "R.f. plasma deposition from hexamethyldisiloxane-oxygen mixtures", *Thin solid Films*, **250**, 206–212 (1994).
- [122] P. Lange, "Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO₂ films", *J. Appl. Phys.*, **66**(1), 201–204 (1989).
- [123] A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, B. Rafin, J. Y. Robic, and P. Chaton, "Infrared ellipsometry study of evaporated SiO₂ films : Matrix densification, porosity, water sorption", *J. Appl. Phys.*, **83**(2), 1330–1335 (1997).
- [124] S. M. Hu, "Infrared absorption spectra of SiO₂ precipitates of various shapes in silicon : calculated and experimental", *J. Appl. Phys.*, **51**(11), 5945–5948 (1980).
- [125] J-S. Chou and S-C. Lee, "Effect of porosity on infrared-absorption spectra of silicon dioxide", *J. Appl. Phys.*, **77**(4), 1805–1807 (1995).
- [126] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, "Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(3), 689–694 (1986).

- [127] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubatyj, "Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films", *Phys. Rev. B*, **28**(6), 3225–3233 (1983).
- [128] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in AX_2 glasses : From molecular to band-like modes", *Phys. Rev. B*, **15**(8), 4030–4038 (1977).
- [129] F. Massines, N. Gherardi, C. Jimenez, S. Martin, A. Fornelli, I. Enache, H. Caquigneau, and B. Despax, "Particles and thin film growth in a dielectric barrier Townsend discharge and in a dielectric barrier filamentary discharge", in *17th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC 17)* (Toronto, Canada, 2005).
- [130] S. Hong, J. Berndt, and J. Winter, "Growth precursors and dynamics of dust particle formation in the Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ plasmas", *Plasma Sources Sc. Technol.*, **12**(1), 46–52 (2003).
- [131] H. T. Do, G. Thieme, M. Fröhlich, H. Kersten, and R. Hippler, "Ion Molecule and Dust Particle Formation in the Ar/CH₄, Ar/C₂H₂ and Ar/C₃H₆ Radio-frequency Plasmas", *Contrib. Plasma Phys.*, **45**(5-6), 378–384 (2005).
- [132] M. Mikikian and L. Boufendi, "Experimental investigations of void dynamics in a dusty discharge", *Phys. Plasmas*, **11**(8), 3733–3737 (2004).

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une aventure de cinq années rythmées par la collaboration, le soutien, la dynamique et l'enthousiasme de nombreuses personnes que je souhaite vivement remercier ici.

Je tiens tout d'abord à remercier le Dr. Christoph Hollenstein, responsable du groupe des plasmas industriels au CRPP et directeur de ma thèse, qui m'a offert l'opportunité de travailler au sein de son équipe. Je le remercie pour la grande confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette thèse. Sa rigueur scientifique, son esprit visionnaire et ses qualités humaines ont beaucoup contribué à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus sincères aux personnes de Tetra Pak qui ont collaboré à ce projet. Le Dr. Pierre Fayet, instigateur de ce projet avec Christoph et qui me fait le plaisir d'être membre de mon jury. Le Dr. Fabien Coursimault qui a coordonné les mesures effectuées à Tetra Pak et qui a réalisé les mesures FTIR. Merci pour votre soutien technique et scientifique, vos conseils, les discussions fructueuses, votre enthousiasme face à ce projet et votre grande disponibilité.

Je tiens également à remercier la Dr. Françoise Massines et M. le professeur Philipp Rudolf von Rohr d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que M. le professeur Robert Schaller qui le préside.

Cette aventure lausannoise n'aurait jamais vu le jour sans la complicité du Dr. Noël Hilleret, homme de science et de musique au verbe sûr et tranchant, qui m'a suivi et soutenu durant ces années et que je tiens à remercier chaleureusement.

Cette complicité a donné lieu à la rencontre avec l'un des pilier du groupe des plasmas industriels, l'exceptionnel Dr. Jean-Luc Dorier. Son sens expérimental, ses connaissances scientifiques, son écoute et son suivi m'ont aidé à avancer tout au long de cette thèse et m'ont énormément apporté. Merci Jean-Luc pour ton soutien dans tous les domaines, ta confiance, ton franc parler et ton optimisme! Et merci pour le partage de tes connaissances, tant théoriques qu'expérimentales, plus particulièrement sur la diffusion de lumière par les particules.

Je remercie également les autres piliers du groupe, les Drs Alan Howling, Philippe Guittienne et Laurent Sansonnens. Merci pour le partage de vos idées et les corrections en anglais d'Alan.

Ce groupe ne serait vivre sans ses doctorants et post'docs, merci à Lukas Derendinger, Samantha Pavon, Benjamin Strahm, Boris Legradic, Marina Ricci et au Dr. Raffaello

Sobbia pour l'enthousiasme et l'ambiance de travail qu'ils savent communiquer. Un remerciement plus particulier à Ben qui aime relever les défis et n'est jamais à court d'idées ou de réflexions. Merci pour les discussions fructueuses et le clivage du PE dans les règles de l'art.

Je souhaite remercier Evelyn Hollenstein pour les analyses SEM et Danièle Laub du CIME (centre inter-disciplinaire de microscopie électronique de l'EPFL) pour la métallisation des échantillons.

Je remercie l'inimitable Chong Ding (ah ouais d'accord !) qui, à travers son travail de diplôme, a contribué à l'obtention des premiers résultats présentés dans cette thèse.

Mes respectueuses salutations aux "anciens" doctorants du groupe : le Dr. Thierry Delachaux, sportif émérite, de New-York jusqu'au sommet du Kili (pas facile hein ?!), le Dr. Malko Gindrat, hard-gamer qui a su nous faire partager sa passion et bien sûr, l'illustre Dr. Antoine Descoudres, ami à l'œil optique, marathonien et réalisateur/monteur dans l'âme. Merci de votre complicité, de votre soutien et pour tous les superbes moments passés ensemble ici et ailleurs...

Et je voudrais aussi faire un clin d'œil à mes nombreux voisins de bureau : le Dr. Christian Deschenaux, Julien Rochat, le Dr. Martin Kogelshatz (comment ?), Anna Comiotto, Michaël Chesaux, dit "le jeune" et Thierry Maire, que je salue bien, mais aussi à Alexandre Blais, Eiso Sakanaka et au Dr. Jong-Won Shin de passage au CRPP, à la Dr. Juliette Ballutaud, sans oublier le Dr. Hannes Schmidt (Herr Schmidt !).

La réalisation de ce travail n'aurait pu se faire sans l'aide incontournable des différents services du CRPP : merci aux mécaniciens, électriciens, électroniciens, au service du vide et au service informatique pour leur disponibilité et la qualité des services rendus. Un grand merci aux secrétaires pour leur sympathie et leur disponibilité dans le traitement des tâches administratives. Un merci tout spécial à Edith Grüter qui a toujours su me soutenir et m'encourager durant cette aventure.

Je tiens particulièrement à remercier Jean-François Mion, qui n'en est plus à sa première thèse... et Christian Moura, "bricoleur de volcans" et amateur de poudre... Merci pour la qualité exceptionnelle de votre travail et pour votre inventivité qui a permis de résoudre beaucoup de problèmes et a fait émerger de nombreuses idées.

Merci à Simone et Jean-Claude et à toutes ces petites choses qui permettent de prendre le temps de s'évader et de regarder la vie sous un autre angle.

Je tiens à remercier les miss d'Annecy pour leurs encouragements fantastiques et leurs visites lausannoises et Stéphane pour à la fois beaucoup et trop peu de choses...

Enfin, je souhaite simplement remercier ma famille pour tout l'amour qu'elle me donne. Merci à mes grands parents, pour leur présence, leurs pensées et leur soutien durant toutes ces années. Merci à mon frère Thomas, pour son énergie débordante et sa joie de vivre. Merci à ma cousine Julia, une véritable petite sœur, pour son soutien sans limites dans toutes les situations. Merci à Mirta d'embellir chaque jour un peu plus ma vie. Merci à Joseph pour toute l'énergie qu'il sait transmettre (ça va bien se passer...). Et merci infiniment à mon père et à ma mère qui, d'Annecy à Bx en passant par Chon-An et Lausanne, m'ont toujours encouragé et soutenu dans mes aventures de vie.

Curriculum Vitae

Alban SUBLET

Né le 27 novembre 1976 à Annecy (F),
de nationalité française.

FORMATION

- | | |
|-------------|---|
| 2002 - 2007 | Assistant-doctorant
dans le groupe des plasmas industriels,
Centre de Recherches en Physique des Plasmas (CRPP),
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).
Assistant pour divers cours de Physique générale.
Encadrement d'un travail de diplôme (2004). |
| 1998 - 2001 | Diplôme d'ingénieur en physique appliquée et instrumentation , ESIA (Ecole supérieure d'ingénieurs d'Annecy).
Travail de diplôme effectué à Alcatel Vacuum Technology Korea, Chon-An, Corée. |
| 1995 - 1998 | Diplôme Universitaire de Technologie (DUT) en mesures physiques
Institut Universitaire de Technologie (IUT) d'Annecy. |
| 1992 - 1995 | Baccalauréat S, spécialité physique
Lycée N.D. de Betharram, académie de Bordeaux. |

PUBLICATIONS

A. Sublet, C. Ding, J-L Dorier, Ch. Hollenstein, P. Fayet and F. Coursimault, "Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and nitrogen", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **15** (4), 627-634 (2006).

A. Sublet, J-L Dorier, Ch. Hollenstein, "Sub-atmospheric pressure barrier discharge for SiO_x deposition : plasma diagnostics and coating characterization", proceedings of the *2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas : Sources and Applications (CAPPISA 2005)*, 30 août - 2 septembre 2005, Bruges, Belgique.