

LRP 645/99

September 1999

**Déposition assistée par un plasma à arc à haut
courant continu de couches minces de
Nitrure de Bore et de Silicium microcristallin
hydrogéné**

D. Franz

**DÉPOSITION ASSISTÉE PAR UN PLASMA À ARC À HAUT COURANT
CONTINU DE COUCHES MINCES DE NITRURE DE BORE ET DE
SILICIUM MICROCRISTALLIN HYDROGÉNÉ.**

THÈSE

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

DAVID FRANZ

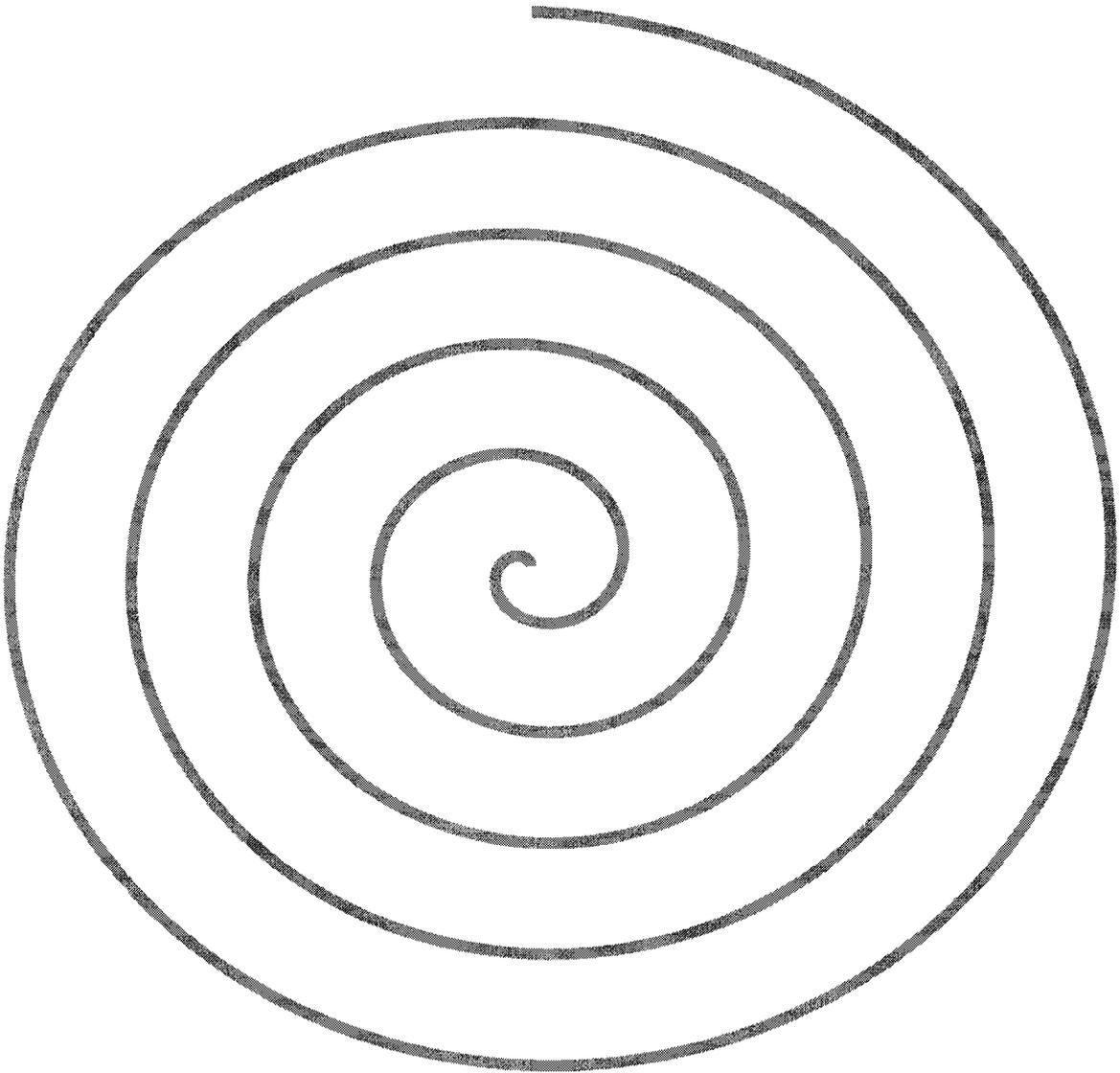
Ingénieur Physicien diplômé de l'EPFL
originaire d'Italie

Jury:

Prof G. Margaritondo, président
Dr C. Hollenstein, directeur de thèse
Prof. F. Lévy, rapporteur interne
Dr M. Pedrazzini, rapporteur externe
Prof A. Ricard,, rapporteur externe

Lausanne, EPFL
1999

*"A essayer, on se trompe souvent,
à ne rien faire, on se trompe toujours !"*



Version abrégée.

Dans le cadre de cette thèse, un arc à haut courant continu, le HCDCA (*high current direct current arc*), permettant la déposition industrielle de couches de diamant, a été adapté de manière à permettre la déposition de deux types de couches:

- le nitrure de bore, dont la phase cubique est similaire au diamant, pour des applications tribologiques.
- le silicium microcristallin hydrogéné pour des applications dans le domaine des semi-conducteurs (écrans plats, cellules solaires,...).

Pour la déposition de ces films, les substrats ont été placés dans la région de diffusion de l'arc. Le chauffage des substrats provient essentiellement de la recombinaison des espèces atomiques à leur surface. La température des échantillons, variant de 300 à 900 °C selon les films déposés, résulte d'un choix entre la position des échantillons, la puissance de l'arc et les flux des gaz injectés, sans qu'aucun système de chauffage ou de refroidissement additionnel ne soit nécessaire.

Des mesures réalisées sur le plasma à arc ont montré que la température électronique est de l'ordre de 2 eV (23'000 K) alors que la température du gaz reste inférieure à 5500 K. Les densités électroniques typiques sont dans la gamme 10^{12} - 10^{13} cm⁻³.

Pour la déposition de films de nitrure de bore, différents précurseurs de bore ont été utilisés et une large gamme de paramètres a été explorée. La difficulté extrême de synthétiser des films de nitrure de bore cubique par chimie en phase gazeuse (CVD) n'a pas permis la stabilisation de la phase cubique du nitrure de bore dans HCDCA. Les films consistent en des couches de nitrure de bore hexagonal ou amorphe avec une composition chimique proche de la stœchiométrie. La présence d'hydrogène aboutit à la déposition de couches poreuses et rugueuses. La polarisation négative des échantillons permettant son bombardement par des ions positifs est généralement utilisée pour stabiliser la phase cubique. Dans HCDCA et dans notre gamme de polarisation, seule une densification de la couche a été observée.

Une étude d'un plasma de déposition de nitrure de bore par spectroscopie infrarouge d'absorption dans un réacteur radiofréquence capacitif a mis en évidence l'utilité de ce diagnostic pour la compréhension des différentes réactions chimiques qui ont lieu dans ce type de plasma. La dissociation du diborane, les différentes réactions et la création d'espèces en phase gazeuse, telles que l'aminoborane, contenant des liaisons bore-azote ont révélé une chimie très riche en phase plasma.

Une présence en quantité importante d'hydrogène atomique est nécessaire pour permettre la déposition de films de silicium microcristallin hydrogéné. Lors de l'étude de HCDCA pour la déposition de diamant, il a été montré que cet arc dissocie efficacement l'hydrogène moléculaire par l'intermédiaire d'états moléculaires vibrationnels excités. Cette dissociation effective a permis la déposition rapide (jusqu'à 0.6 microns par minute) de films de silicium fortement cristallins et ceci même sans adjonction d'hydrogène moléculaire,

l'hydrogène atomique provenant de la dissociation de la molécule de silane (SiH_4). La nature des précurseurs de la déposition est fortement dépendante du champ magnétique utilisé pour confiner l'arc. A faible champ, la déposition des radicaux de silicium hydrogéné créés dans le plasma aboutit à une croissance colonnaire du film, alors qu'avec l'augmentation du champ magnétique, la croissance du film est vraisemblablement dominée par la déposition de cristallites formées dans la phase plasma dont la taille augmente avec le champ. De plus, il a été mis en évidence une forte dépendance de la morphologie des films avec les paramètres de déposition, notamment la température des substrats, la dilution en hydrogène et le champ magnétique. Cette nouvelle technique de déposition de silicium microcristallin hydrogéné est prometteuse en vue d'une application industrielle.

Abstract.

In the frame of this thesis, a high current direct current arc (HCDCA) used for the industrial deposition of diamond, has been adapted to study the deposition of two types of coatings:

- boron nitride, whose cubic phase is similar to diamond, for tribological applications.
- hydrogenated microcrystalline silicon, for applications in the semiconductor fields (flat panel displays, solar cells,...).

For the deposition of these coatings, the substrates were placed in the diffusion region of the arc. The substrate heating is mainly due to atomic species recombining on its surface. The deposition temperature, varying from 300 to 900 °C according to the films deposited, is determined by the substrate position, the arc power and the injected gas fluxes, without the use of any external heating or cooling system.

Measurements performed on the arc plasma show that the electronic temperature is around 2 eV (23'000 K) while the gas temperature is lower than 5500 K. Typical electronic densities are in the range of 10^{12} - 10^{13} cm⁻³.

For the deposition of boron nitride films, different boron precursors were used and a wide parameter range was investigated. The extreme difficulty of synthesising cubic boron nitride films by chemical vapour deposition (CVD) did not allow to stabilize the cubic phase of boron nitride in HCDCA. Coatings resulted in hexagonal or amorphous boron nitride with a chemical composition close to stoichiometric. The presence of hydrogen leads to the deposition of rough and porous films. Negative biasing of the samples, for positive ion bombardment, is commonly used to stabilize the cubic phase. In HCDCA and in our biasing range, only a densification of the films could be observed.

A boron nitride deposition plasma study by infrared absorption spectroscopy in a capacitive radio frequency reactor has demonstrated the usefulness of this diagnostic for the understanding of the various chemical reactions which occur in this kind of plasma. Diborane dissociation, the different reactions and new species created in the gas phase, such as aminoborane, containing boron-nitrogen bonds, reveals a rich chemistry in the plasma phase.

A large amount of atomic hydrogen is necessary to deposit hydrogenated microcrystalline silicon coatings. The study of HCDCA regarding the deposition of diamond has shown that this arc efficiently dissociates molecular hydrogen by way of intermediate vibrationally excited states. This efficient dissociation has allowed the fast deposition (up to 0.6 microns per minute) of highly crystalline silicon films, even without any addition of molecular hydrogen, where the atomic hydrogen was created by the molecular dissociation of silane (SiH₄).

The nature of the deposition precursors is highly dependent on the magnetic field used to confine the arc. At low field, the deposition of hydrogenated silicon radicals created in the

plasma leads to columnar growth, whereas with an increase of the magnetic field, the film growth is probably dominated by the deposition of crystallites created in the plasma phase, whose size increases with the field. Moreover, a strong dependence of the film morphology on the deposition parameters has been observed, in particular, regarding the substrate temperature, the hydrogen dilution and the magnetic field. This new deposition technique of hydrogenated microcrystalline silicon is promising for industrial applications.

Table des matières.

Version abrégée.	i
Abstract.	iii
I Introduction	1
I.1 La déposition assistée par plasma.....	2
I.2 Le nitrure de bore.....	3
I.2.1 Structure cristalline du BN.....	4
I.2.2 Stabilisation de la phase cubique et croissance du BN.....	5
Rôle du bombardement.....	6
Rôle de la température.....	7
Rôle de la stœchiométrie.....	7
Mécanismes de croissance.....	7
I.3 Le silicium micro-cristallin.....	7
I.3.1 Mécanismes de croissance et rôle de l'hydrogène.....	8
I.4 Cadre et structure de la thèse.....	8
II Généralités sur le plasma et la déposition.	11
II.1 La décharge DC.....	13
II.2 Mécanismes et réactions dans un plasma DC.....	15
II.3 La décharge radiofréquence capacitive.....	24
II.4 La déposition de films minces.....	25
III Réacteurs, diagnostics et méthodes de mesure.	27
III.1 Les réacteurs et la sécurité.....	28
III.1.1 Le réacteur à arc DC: HCDCA.....	30
III.1.2 Le réacteur à plasma radio-fréquence capacitif: PADEX.....	32
III.2 Les diagnostics du plasma et les méthodes de mesure.....	33
III.2.1 La spectroscopie optique d'émission.....	33
Dispositif expérimental.....	33
Calcul de la température par spectroscopie optique d'émission.....	34
Elargissement de raie: Effet Doppler.....	34
Calcul de la température rotationnelle du cation d'azote (N_2^+).....	36
Classification du spectre moléculaire.....	36
Généralités et position des raies.....	37
Distribution de l'intensité dans la structure rotationnelle.....	39
Calcul de la température rotationnelle.....	40
Simulation de la bande.....	43

III.2.2	La double sonde.	46
	Dispositif expérimental.	46
	Théorie.	47
III.2.3	La spectroscopie d'absorption infrarouge.	48
	Dispositif expérimental.	49
	Méthode de mesure.	49
III.2.4	La spectrométrie de masse.	51
III.3	Les diagnostics matériaux.	52
III.3.1	La réflectométrie laser.	52
	Théorie.	53
	Nucléation.	55
	Effets de surface.	57
	Dispositif expérimental.	58
III.3.2	La spectroscopie d'absorption infrarouge.	59
	Théorie.	59
	Calcul du coefficient d'absorption.	64
III.3.3	Les autres diagnostics matériaux.	66
IV	La déposition de nitrure de bore.	69
IV.1	La caractérisation des couches de BN.	70
IV.1.1	La spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR).	70
IV.1.2	La diffraction des rayons X.	73
IV.1.3	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).	74
IV.1.4	La microscopie électronique à balayage.	75
IV.2	La déposition de nitrure de bore dans HCDCA.	75
IV.2.1	Les différents précurseurs de bore et d'azote.	75
	L'injection de poudre de nitrure de bore.	76
	La sublimation de l'aminoborane.	77
	Le diborane.	80
IV.2.2	La caractérisation du plasma.	81
	La spectrométrie de masse des neutres.	82
	La double sonde.	83
	Influence du champ magnétique.	83
	Influence du mélange de gaz.	86
	La spectroscopie optique d'émission: basse résolution.	87
	La spectroscopie optique d'émission: haute résolution.	88
	Influence du champ magnétique.	88
	Influence du mélange de gaz.	89
	Résumé.	90
IV.2.3	Influence des paramètres sur la déposition.	91
	Influence du mélange gazeux.	91
	Influence de la température.	95
	Influence du champ magnétique.	97
	Influence de la polarisation des échantillons.	99
IV.2.4	Synthèse.	105
IV.3	La déposition de nitrure de bore dans PADEX.	107
IV.3.1	La caractérisation du plasma par spectroscopie IR d'absorption.	108
	L'absorption IR du diborane et de l'ammoniac.	108
	L'absorption IR d'un mélange diborane/azote en phase gazeuse.	110
	L'absorption IR d'un mélange diborane/ammoniac en phase gazeuse.	111

L'absorption IR d'un mélange diborane/azote en phase plasma.....	115
L'absorption IR d'un mélange diborane/ammoniac en phase plasma.	115
Résumé.....	117
IV.3.2 Propriétés des films de BN déposés dans PADEX.	118
IV.3.3 Synthèse.	120
IV.4 Conclusion.	121
V La déposition de silicium microcristallin hydrogéné.	123
V.1 La caractérisation des couches de $\mu\text{c-Si:H}$	124
V.1.1 La spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR) et la diffusion Raman.....	124
V.1.2 L'ellipsométrie spectroscopique.....	128
V.1.3 La diffraction des rayons X.....	131
V.1.4 La microscopie électronique à balayage.	132
V.2 La déposition de silicium microcristallin dans HCDCA.	133
V.2.1 La caractérisation du plasma.....	134
La spectroscopie optique d'émission: basse résolution.	134
La spectrométrie de masse des neutres.	135
La double sonde.	136
V.2.2 Influence de la dilution en hydrogène.....	137
Les propriétés du plasma.....	137
Les propriétés des films.	139
V.2.3 Influence de la position.	144
V.2.4 Influence du champ magnétique.	147
V.3 Conclusion.	153
VI Conclusions générales.....	157
Bibliographie.....	161
Remerciements.....	165
Curriculum Vitae.....	167

Chapitre I

I Introduction.

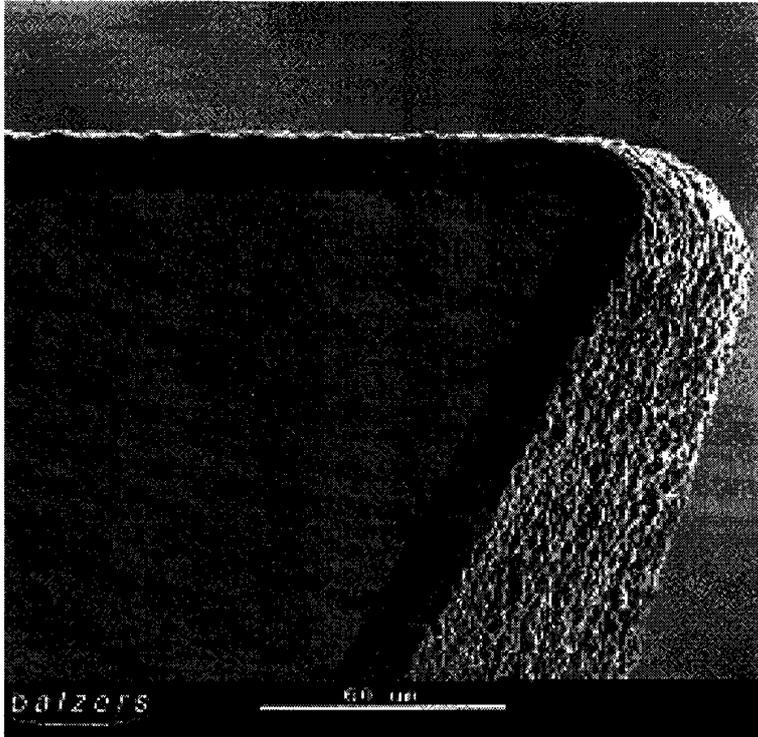


Image MEB d'une couche de diamant déposée sur une plaquette de tournage, tiré de [PED].

I.1 La déposition assistée par plasma.

En 1927, lors de l'étude faite d'une décharge électrique dans un milieu constitué de vapeur de mercure à basse pression, Langmuir donna le nom de plasma à ce quatrième état de la matière, composé de particules neutres et chargées (électrons et ions) en phase gazeuse. Le mot plasma est issu du grec *plasso* qui signifie "mouler, former". Ce terme provenait de son intuition, depuis lors confirmée, des effets collectifs du plasma. Depuis 70 ans, la physique des plasmas a évolué dans de nombreuses directions, allant des études fondamentales comme en astrophysique jusqu'aux applications industrielles. Le champ d'utilisations présent ou futur des plasmas est très vaste; ils peuvent servir de source lumineuse (néons), de source d'énergie (fusion thermonucléaire), de moyen de déplacement (propulseurs ioniques dans les satellites), d'outil de découpe et de fonte. Certains plasmas permettent aussi le traitement des surfaces et la déposition de couches minces. Les domaines d'application de ces films minces sont très variés et dépendent de leurs propriétés intrinsèques (optiques, électriques, mécaniques,...). Citons par exemple les applications dans les domaines de la micro électronique (cellules solaires, écrans plats,...), du biomédical (dépôt de matériaux bio-compatibles, os artificiel,...), du traitement des déchets et comme revêtement de protection (barrière anticorrosion, thermique, couche dure) permettant de prolonger la durée de vie des pièces recouvertes.

Certains matériaux déposés par plasma existent déjà sous forme naturelle, comme le diamant, et les propriétés intrinsèques de ces matériaux motivent les efforts en vue de leur synthèse. A l'opposé, d'autres matériaux proviennent d'expériences de laboratoire -parfois fortuites- comme le nitrure de bore cubique. Ces matériaux, une fois synthétisés, sont caractérisés afin d'évaluer leur champ potentiel d'application. La mise au point d'un procédé permettant la déposition de tels matériaux est complexe et passe par plusieurs étapes. Tout d'abord la palette de choix du procédé de déposition est énorme, le but étant de trouver la configuration la plus favorable pour le but visé (qualité du produit, robustesse du procédé, rentabilité, coût, ...). La déposition chimique en phase gazeuse assistée par plasma (PACVD, *plasma assisted chemical vapour deposition*) est une technique couramment utilisée dans les applications mentionnées précédemment. Cette technique utilise des précurseurs qui réagissent (ionisation, dissociation, polymérisation, réactions chimiques) en phase gazeuse dans le plasma pour former des radicaux qui vont se déposer sur un substrat. Le développement du procédé passe souvent par une étape empirique dans le but de déterminer une fenêtre d'opération permettant le dépôt de films présentant les propriétés désirées pour l'application. Néanmoins l'amélioration de ces procédés nécessite une connaissance approfondie des mécanismes physiques et chimiques qui entrent en jeu dans le plasma et dans la croissance du matériau. Cette compréhension requiert d'une part la mise au point et l'utilisation de diagnostics permettant de caractériser le plasma et la couche et d'autre part l'élaboration de modèles pour l'interprétation des résultats obtenus.

Historiquement, le réacteur principalement utilisé dans le cadre de cette thèse a été développé pour la déposition industrielle de couches minces de diamant microcristallin [PED] sur des outils de coupe. Ces films servent de revêtement de protection pour ces pièces. Le succès de ce procédé pour la déposition de ce matériau nous a amenés naturellement à étudier la faisabilité de deux types de couches:

- le **nitrure de bore cubique**, c-BN. Le BN possède des structures cristallines similaires à celles du carbone, notamment une phase hexagonale, équivalente au graphite et une phase cubique, équivalente au diamant. A ce jour, le c-BN est le deuxième matériau le plus dur après le diamant. La similarité entre le diamant et le

c-BN ainsi que la perspective de pouvoir utiliser un même réacteur industriel pour différents types de couches dures a motivé cette recherche.

- Le **silicium hydrogéné microcristallin**, $\mu\text{c-Si:H}$. Bien que très différent du diamant d'un point de vue propriétés, ce matériau aux propriétés semi-conductrices intéressantes possède une similarité importante avec la déposition de diamant. En effet, la stabilisation du diamant vis-à-vis du graphite lors de la croissance de la couche nécessite en particulier la présence d'hydrogène atomique en quantité importante. Cette condition est également nécessaire pour la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ au dépend de la phase amorphe [KRO], [TSA].

I.2 Le nitrure de bore.

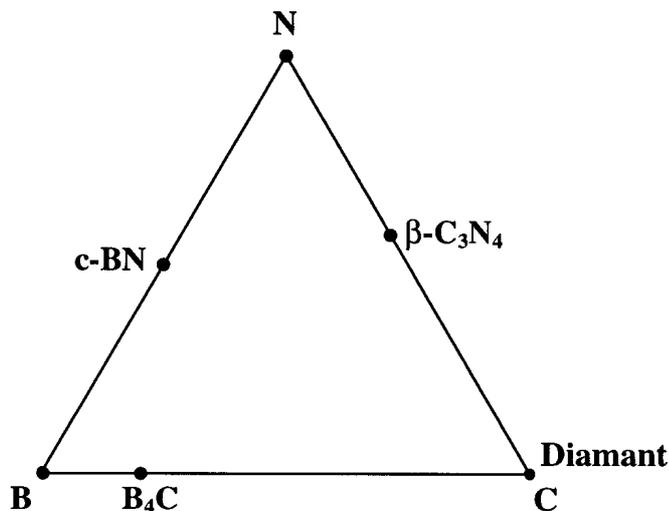


Figure I.1: *Matériaux ultra dures dans le système ternaire B-C-N (bore, azote, carbone).*

Il existe une grande variété de couches dures à base d'azote (N) comme les nitrures de titane (TiN) de chrome (CrN) ou encore le TiCN et le TiAlN. Chacune correspond à certains types d'applications (usinage de l'acier, à sec, fraisage,...). Si l'on considère le système bore-carbone-azote, (B-C-N, cf. Figure I.1), quatre matériaux se distinguent par leur propriété de dureté: le diamant, le carbure de bore (B_4C), le nitrure de bore cubique (c-BN) et la phase β du nitrure de carbone ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$). En ce qui concerne la déposition de couches minces de ces matériaux, pour le diamant, il existe déjà des réacteurs industriels permettant sa synthèse, alors que les trois autres sont à l'heure actuelle des matériaux de laboratoire, comme l'était encore le diamant il y a quelques années. Il est néanmoins possible de synthétiser sous forme de grains le nitrure de bore cubique à haute pression (> 4.5 GPa) et haute température (> 1500 K) (procédé haute pression haute température HPHT) à partir de BN hexagonal [DEM].

Comme nous le verrons ultérieurement, le nitrure de bore est iso structural au carbone. En tant que composé III-V, le BN est aussi iso électronique au système C-C. En effet, leur dernière couche électronique possède le même nombre d'électrons. Malgré ces similitudes, leurs propriétés (cf. table I) sont différentes et leurs mécanismes de déposition (stabilisation de la phase cubique) diffèrent. A titre d'exemple, l'éthane ($\text{H}_3\text{C-CH}_3$) est gazeux à température ambiante avec une température de condensation de -89 °C, alors que si l'on substitue la liaison C-C par une liaison B-N (aminoborane, $\text{H}_3\text{B-NH}_3$), on a un composé solide avec une pression de vapeur de quelques millibars. Cette différence provient notamment du fait que l'éthane est un composé apolaire alors que dans le cas de l'aminoborane, on a un fort moment dipolaire. Ceci résulte logiquement de la substitution d'une liaison homo nucléaire (C-C) par une liaison hétéro nucléaire. Comme nous le verrons plus tard, une simple transposition de la chimie de

déposition et de stabilisation du diamant au nitrure de bore cubique n'est pas possible. Malgré les similitudes C-C et B-N, les processus de déposition de la phase cubique de ces deux composés peuvent être totalement différents. La première synthèse du c-BN a été réalisée en 1957 par R. H. Wentorf [WEN]. Le c-BN est un matériau avec des propriétés thermiques, électriques et mécaniques proches voire supérieures à celle du diamant, comme le montre la table I. De plus, le c-BN a une plus grande stabilité chimique que le diamant en présence d'oxygène, de fer ou de nickel (Ni) à hautes températures et peut être dopé p et n. L'intérêt principal du c-BN c'est la possibilité d'usiner des métaux ferreux, traitement qui s'avère impossible à réaliser avec le diamant car ce dernier réagit avec le fer à haute température [PED].

Table I: propriétés du diamant et du c-BN, tiré de [HAC] et [KAR92]

Propriétés	cBN	Diamant
paramètre de maille [Å]	3.615	3.567
densité [g/cm ³]	3.48	3.52
bande interdite [eV]	3.67-6.4	5.47
dopage	type p et n	type p
indice de réfraction (@ 589.3 nm)	2-2.3	2.417
résistance électrique [Ωcm]	10 ¹⁰	10 ¹⁶
dureté [kg/mm ²]	2000-4000	9000
conductivité thermique [W · cm ⁻¹ K ⁻¹] @ 25°C	8	20
stabilité chimique	air, O ₂ : 1300°C; non attaqué par le fer, Ni durant la coupe	air, O ₂ : 600°C; réagit avec le fer, Ni à haute température

Au regard de ces avantages, de nombreux procédés de déposition ont été utilisés pour la synthèse du c-BN. Un recueil de ces méthodes ainsi que leurs références peut être trouvé dans [HAC], [KAR] et [KONY]. Parmi les méthodes de déposition physique en phase gazeuse (PVD), citons la déposition assistée par ions, la pulvérisation cathodique, les méthodes d'évaporation réactives et l'ablation laser. Pour les dépositions chimiques en phase vapeur (CVD) assistées par plasma, il y a notamment les plasmas micro-onde (ECR), les plasmas DC, radio fréquence inductifs ou capacitifs. Cependant, il ressort de la littérature la complexité extrême d'obtenir des couches de c-BN pur d'épaisseur suffisante (quelques microns) pour des applications futures et ceci spécialement pour des dépositions CVD. La majorité des couches obtenues à ce jour sont généralement constituées de mélange de la phase cubique et hexagonale et pour les couches de c-BN pur, le stress compressif de ces couches est si élevé (de l'ordre de 10⁹ Pa) [HAC] que les problèmes d'adhérence deviennent cruciaux. Malgré cette difficulté pour obtenir des couches de c-BN, la recherche reste très active dans ce domaine vu les propriétés extraordinaires de ce composé.

I.2.1 Structure cristalline du BN.

Le nitrure de bore peut être déposé sous différentes structures cristallines. Le c-BN, analogue au diamant possède une structure zinc blende (cubique, cf. Figure I.2). Le nitrure de bore wurtzitique (w-BN), pareillement à la forme lonsdaleite du carbone a une structure wurtzite. Le c-BN et w-BN sont composés de liaisons B-N tétraogonales hybridées sp³. Le BN possède deux phases graphitiques, la phase hexagonale (h-BN) et rhomboédrale (r-BN)

contenant des liaisons hybrides sp^2 . Ces phases diffèrent dans l'empilement des plans de base. Le nitrure de bore turbostratique (t-BN) est le nom donné au BN possédant des liaisons sp^2 dont les plans de base sont empilés de manière aléatoire le long de l'axe c. Le BN amorphe (a-BN) est quand à lui désordonné dans toutes les directions.

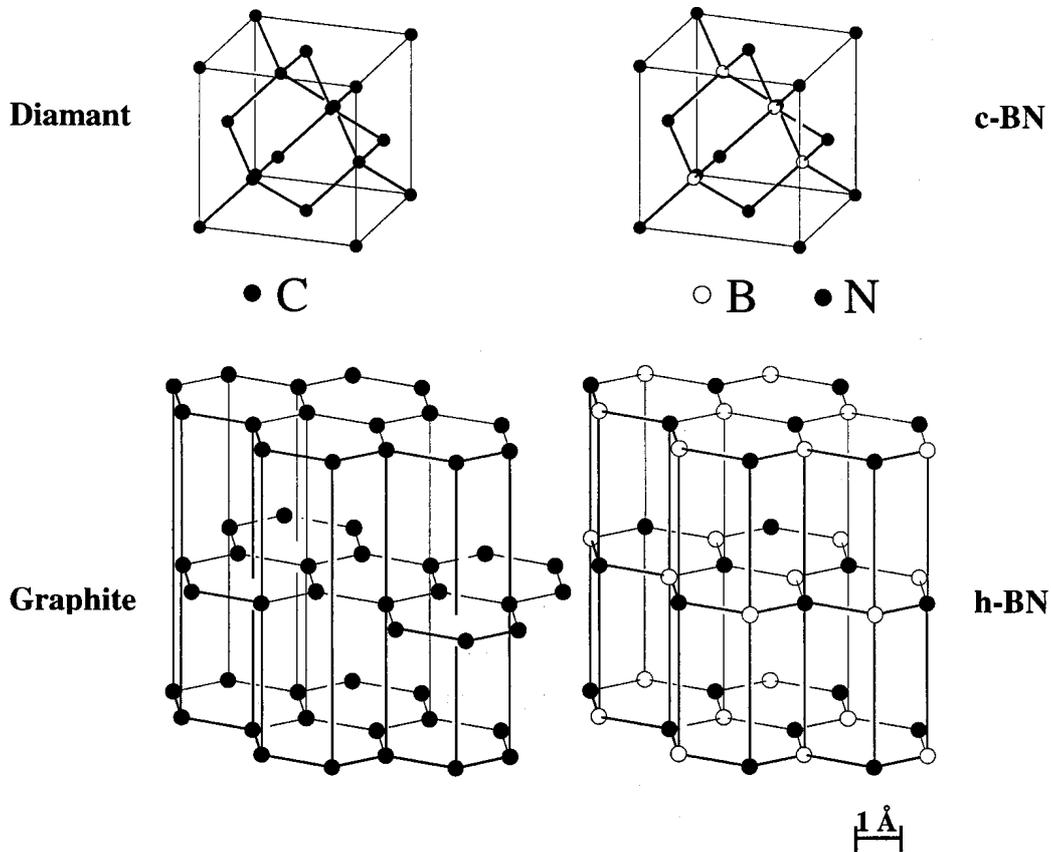


Figure I.2: Comparaison entre les structures hexagonales et cubiques du diamant et du nitrure de bore.

I.2.2 Stabilisation de la phase cubique et croissance du BN.

La thèse de M. Pedrazzini [PED] a passé en revue les différentes techniques permettant la déposition assistée par plasma de diamant. Il apparaît que ces techniques sont majoritairement des dépositions chimiques en phase gazeuse (CVD). Dans le cas du c-BN, c'est la situation inverse, ce sont essentiellement des dépositions physiques en phase gazeuse (PVD), voire hybride PVD-CVD [HAC] qui permettent d'obtenir des films contenant une forte concentration de phase cubique. L'étude de la littérature révèle trois facteurs nécessaires à la déposition de c-BN (plus spécifiquement pour les méthodes PVD, Figure I.3):

- Le bombardement du film par des ions énergétiques lors de sa croissance.
- Une température élevée du substrat.
- L'obtention d'une stœchiométrie correcte du film (B:N = 1:1).

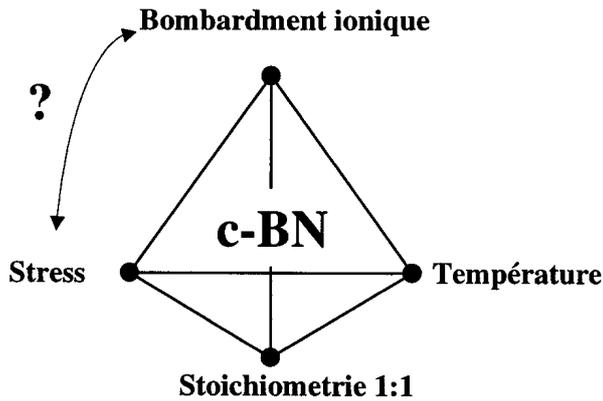


Figure I.3: Facteurs nécessaires à la stabilisation de la phase cubique du BN.

Rôle du bombardement.

Différents modèles ont été développés pour expliquer l'importance du bombardement dans la stabilisation de la phase cubique. Toutes les méthodes PVD ou hybrides PVD-CVD ont utilisé le bombardement ionique afin de contrôler la concentration de la phase cubique dans les films de BN. La valeur de bombardement peut varier d'une centaine d'électronvolts jusqu'à plus de 500 [eV]. Il semble que le bombardement par des ions de gaz inertes (notamment l'argon) joue aussi un rôle important même si une grande partie des dépôts ont été réalisés uniquement avec des ions d'azote [HAC]. Il n'est pas surprenant que le bombardement modifie les propriétés des couches de BN, car cette méthode est connue pour influencer les propriétés des couches (contrôle de la densité, de la morphologie, contrôle du stress,...). Le premier modèle proposé pour expliquer l'effet du bombardement pour la croissance de couches de BN avec des liaisons sp^3 a été proposé par Weissmantel *et al.* [WEI] et utilise le concept de "pointe thermique" (*thermal spike*). En fait, cette pointe thermique liée à l'interaction d'ions avec le solide, génère localement des conditions de hautes température et pression propre à la croissance de la phase cubique du BN. Davis [DAV] a développé un modèle de stress compressif postulant que la formation de liaisons sp^3 survient si la pression hydrostatique due au stress atteint la région de transition dans le diagramme de phase entre les liaisons sp^2 et sp^3 . D'autres modèles interprétant la déposition PVD de *diamond-like carbon* (DLC), comme celui de *subplantation* développé par Lifschitz [LIF], ont aussi été avancés dans le cas du c-BN. Kester et Messier [KES] ont, quant à eux, mis en évidence le rôle de transfert de quantité de mouvement des ions énergétiques à la couche pour stabiliser la croissance du c-BN. Un dernier modèle suppose la croissance de c-BN à la surface même de la couche. En effet, S. Reinke *et al.* [REI] postule une élimination sélective et préférentielle en surface des liaisons sp^2 vis-à-vis des sp^3 par les ions bombardant la surface du film. A ce jour, aucun modèle ne fait encore l'unanimité provenant peut-être du fait que selon les techniques de déposition, les mécanismes de stabilisation de la phase cubique diffèrent. Les couches de c-BN déposées présentent généralement un stress compressif important et la question de la relation entre le stress et le bombardement est toujours en discussion. C'est la question de la poule ou de l'œuf: est-ce le stress qui cause la stabilisation de la phase cubique ou le stress est-il le résultat du bombardement et de la stabilisation ?

Les modèles présentés mettent tous en évidence l'importance du bombardement, notamment pour les méthodes PVD. Néanmoins, certaines récentes méthodes de déposition CVD, ont montré la possibilité de déposer du c-BN avec un bombardement très réduit voire même nul [KONY], [SAI]. Ces méthodes de déposition sont proches de celles du diamant et suggèrent l'importance notamment de l'hydrogène atomique dans la stabilisation de la phase

cubique (gravure préférentielle des liaisons sp^2) ainsi que le rôle crucial de la chimie (création de radicaux BNH_x) du plasma.

Rôle de la température.

La température du substrat varie de 200 à 600 °C pour des procédés de déposition PVD, alors que pour les dépôts CVD, cette température est plutôt de l'ordre de 600 à 1000 °C. La température élevée nécessitée durant la déposition sert entre autres à améliorer la cristallisation du film. D'autres phénomènes dépendants de la température comme le coefficient de collage, la mobilité en surface, la relaxation du stress, la désorption doivent aussi être pris en considération [REI].

Rôle de la stœchiométrie.

Dans la littérature, il ressort qu'il est possible de déposer des couches de BN avec des rapports de concentration atomique B:N différents du rapport stœchiométrique 1:1. Cependant, ces films ont toujours une structure cristalline différente de la phase cubique [HAC94]. La réalisation de couches stœchiométriques de BN est donc une condition nécessaire, mais non suffisante à la croissance de la phase cubique du nitrure de bore, c'est un des facteurs de stabilisation de cette phase cubique.

Mécanismes de croissance.

La croissance initiale de films de c-BN n'est pas encore bien comprise, mais il semblerait qu'elle soit différente de l'étape initiale de nucléation du diamant [PED]. Dans la littérature, peu de résultats sont consacrés aux phases de la croissance du c-BN en raison de la complexité de cette investigation. Cependant, il semblerait que la croissance du c-BN ne soit pas directe, mais qu'il y ait une fine couche qui serve d'interface entre le c-BN et le substrat. Cette interface de taille nanométrique serait composée d'une première couche de BN amorphe suivie de BN hexagonal (environ 5 nm) avec l'axe c parallèle à la surface du substrat et finalement du c-BN [KES94], [BAL], [TAY]. Cet effet pourrait être lié à la différence de paramètre du réseau entre le c-BN et le substrat. Dans l'optique d'éviter ce problème et surtout d'améliorer l'adhérence, généralement mauvaise, des couches, des dépôts donnant des résultats encourageants ont été effectués sur des substrats de Ni (possédant une taille de maille ($a=3.524 \text{ \AA}$) proche de celle du c-BN) [ZHA] ou encore des dépôts avec gradient de concentration bore/azote ont été développés [MUR].

I.3 Le silicium micro-cristallin.

La déposition assistée par plasma de silicium est omniprésente dans le domaine de la microélectronique pour l'élaboration notamment de cellules solaires, d'écrans plats ou encore dans la fabrication de circuits intégrés. L'intérêt pour cette méthode de déposition remonte aux années 70, où Spear et LeComber [SPE] ont mis en évidence des propriétés semi-conductrices ainsi que le dopage p et n du silicium amorphe hydrogéné, a-Si:H, déposé par plasma. Les couches minces de silicium microcristallin hydrogéné, $\mu\text{-Si:H}$, quant à elles sont généralement composées de microcristaux de taille submicrométrique piégés dans une matrice amorphe avec une certaine fraction de lacunes. Les propriétés de ces films dépendent alors fortement de la fraction de microcristaux de silicium, de leur taille et de leur distribution, de la nature des joints de grains et de la matrice amorphe, de la fraction de lacunes ainsi que la concentration et le type de liaison avec l'hydrogène présent dans la couche [TAN97]. Le $\mu\text{-}$

Si:H possède des propriétés optiques, de transport de charges (mobilité) et de stabilité (résistance à la dégradation) supérieures à celles du a-Si:H [RAT] et cela tout en conservant un coût de production plus faible par rapport au silicium cristallin, c-Si, ou poly cristallin. Motivées par ces avantages, de nombreuses méthodes de déposition CVD ont été utilisées pour sa synthèse, notamment les méthodes de déposition assistées par plasma radio fréquence (PECVD) ou micro-ondes (ECR), ainsi que la déposition assistée par filament chauffé (*hot wire CVD*). Des références de ces méthodes ainsi que d'autres techniques peuvent être trouvées dans [TAN].

I.3.1 Mécanismes de croissance et rôle de l'hydrogène.

Actuellement, trois modèles prédominants de croissance ont été proposés pour expliquer la déposition de $\mu\text{c-Si:H}$ par PECVD [MAT99]:

- Le *modèle de diffusion de surface* [MAT] met en évidence l'importance d'un recouvrement de la surface du film croissant par de l'hydrogène atomique. Un flux suffisant d'hydrogène atomique provenant du plasma réalise un recouvrement total de la surface par des liaisons hydrogénées et produit aussi un chauffage local dû aux réactions de recombinaison de l'hydrogène en surface. Ces deux éléments augmentent la longueur de diffusion des précurseurs du film (généralement SiH_3). Comme conséquence, ces précurseurs adsorbés sur la surface peuvent trouver les sites énergétiquement favorables aboutissant finalement à une croissance microcristalline.
- Le *modèle de gravure préférentiel* postule un taux d'élimination des liaisons amorphes plus rapide que les liaisons cristallines [HEI]. Ce modèle est similaire à celui présenté précédemment pour la stabilisation de la phase cubique du BN.
- Le *modèle de recuit chimique* inclut une région sous la surface où les atomes d'hydrogène diffusent dans la zone de croissance sur plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur et servent d'intermédiaire dans la transformation structurelle de la phase amorphe à cristalline [NAK95].

Ces différents modèles ne sont pas en contradiction, mais il peut s'avérer que sous certaines conditions particulières, un mécanisme soit prédominant. Le point essentiel à relever, est que la présence d'hydrogène atomique est un élément clef pour la formation de couches minces de $\mu\text{c-Si:H}$. De plus, la présence d'hydrogène dans la couche elle-même joue un rôle important. En effet, les couches de silicium microcristallin ou amorphe présentent une densité de défaut relativement importante provenant de liaisons non saturées (pendantes). L'hydrogène présent dans la couche diminue cette densité de défauts en passivant ces liaisons et améliore la qualité opto-électronique de la couche.

I.4 Cadre et structure de la thèse.

Dans ce travail, les résultats obtenus concernant la déposition assistée par plasma de nitrure de bore et de silicium ainsi que diverses études sur les plasmas sont présentés.

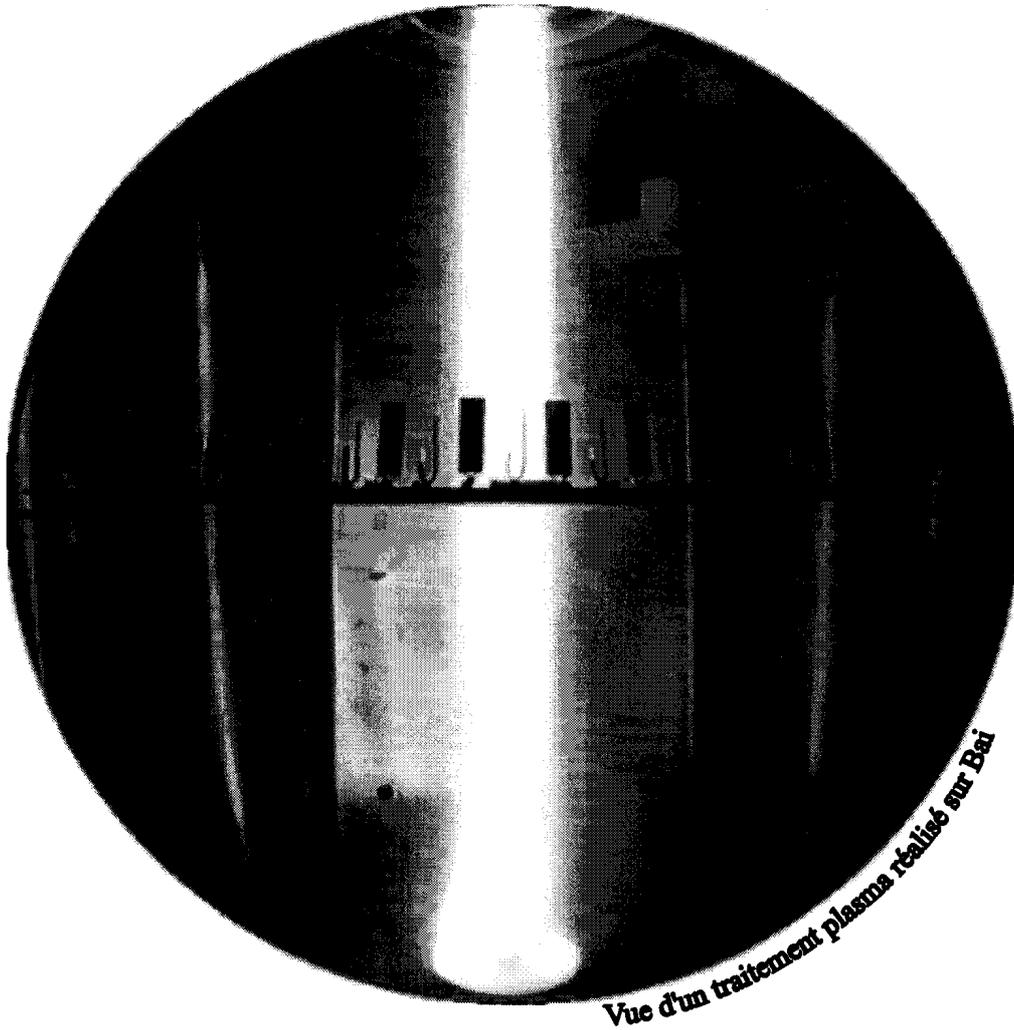
Les travaux inclus dans cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'un projet PPM (Swiss Priority Program on Materials Research, projet 3.3D) intitulé "Ultra resistant coatings". Dans le cadre de ce projet, le CRPP a collaboré avec diverses institutions qui ont participé au développement et à l'étude de divers revêtements durs:

- L'institut de physique appliquée du département de physique de l'EPFL, qui a réalisé des dépôts de TiN, CrN, MoN et $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{N}_y$.
- Le CERN, qui a réalisé des dépôts de NbTiN/Cu pour les cavités supraconductrices des accélérateurs de particules.
- L'EMPA, qui s'est occupé d'une partie des caractérisations des matériaux.
- La Wear protection division de Balzers AG qui a développé le réacteur (HCDCA) utilisé.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante: le chapitre II présente brièvement les caractéristiques des plasmas utilisés ainsi que les mécanismes en jeu dans ceux-ci et dans la déposition. Le chapitre III décrit en détail les réacteurs à plasma ainsi que les diagnostics aussi bien du plasma que des matériaux. Dans ce chapitre, les sections III.2.1, III.3.1 et III.3.2 présentent des modèles développés afin d'obtenir une meilleure compréhension des résultats obtenus. Le premier modèle concerne l'interprétation de spectres optiques à haute résolution en vue de déterminer la température des espèces dans le plasma. Le second met en relation certaines propriétés de la couche croissante (épaisseur, indice de réfraction, porosité, rugosité) avec les spectres obtenus par réflectométrie laser *in situ*. Le dernier modèle se concentre sur l'interprétation des spectres de couches minces obtenus par spectroscopie infrarouge d'absorption *ex situ*. Le chapitre IV regroupe les résultats obtenus concernant la déposition de nitrure de bore et le chapitre V présente ceux se rapportant à la déposition de silicium hydrogéné microcristallin. Le chapitre VI met en relation les différents matériaux déposés dans le but de mettre en évidence les avantages et limitations de ce type de déposition par plasma et regroupe les conclusions générales obtenues durant ce travail de thèse.

Chapitre II

II Généralités sur le plasma et la déposition.



Ce chapitre décrit les caractéristiques principales des plasmas utilisés ainsi que les processus aboutissant à la déposition.

La création d'un plasma nécessite un apport d'énergie au gaz de manière à accélérer les espèces chargées (essentiellement les électrons) afin de permettre, notamment, les réactions d'ionisation nécessaires à l'entretien du plasma. L'énergie apportée au gaz peut revêtir différentes formes: chauffage thermique, radiation électromagnétique, processus chimique ou encore électrique [ENG]. Les sources d'excitation de nos plasmas sont électriques, dans un cas DC (courant direct) et l'autre radiofréquence (RF) capacitif. Ces différents types d'excitations génèrent des plasmas dont les propriétés et caractéristiques, telles que densité et température des espèces, taux d'ionisation, processus d'excitation et d'ionisation peuvent fortement varier.

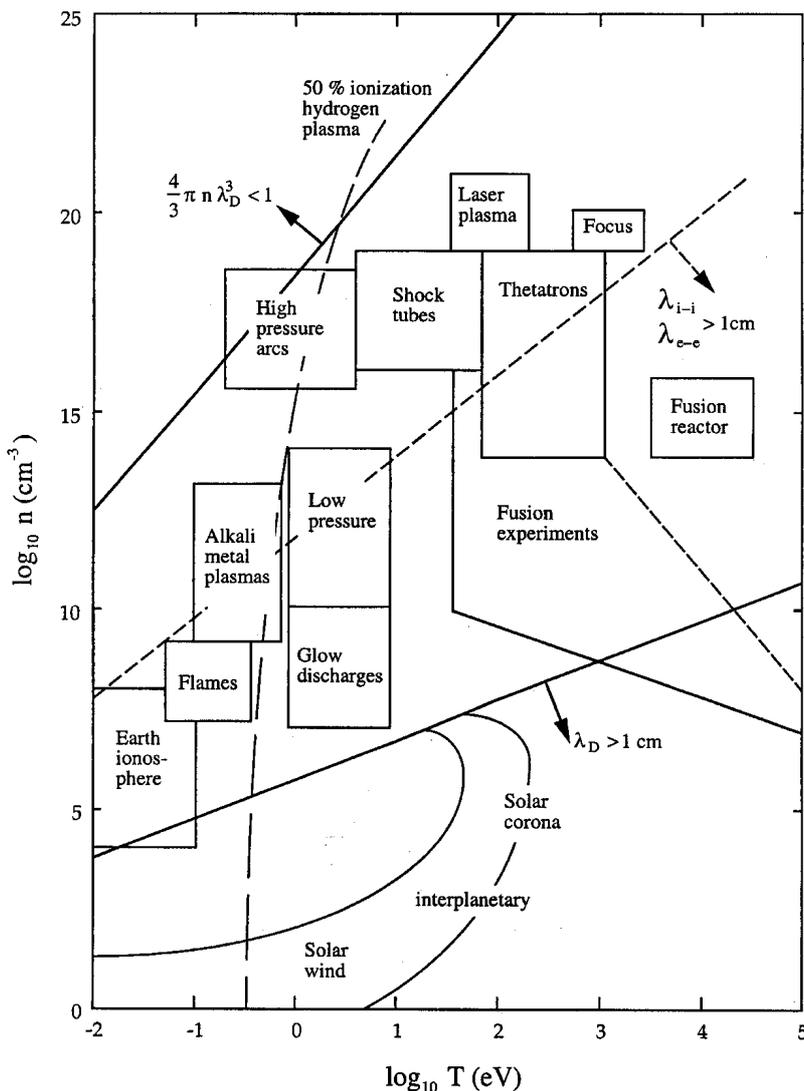


Figure II.1: Classification des divers types de plasmas en fonction de leur température et densités électroniques, tiré de [NRL]

Les différents types de plasma sont généralement classés en fonction de la température et de la densité électronique, ces deux paramètres déterminant en grande partie les propriétés du plasma. Comme le montre la Figure II.1, les plasmas couvrent une large gamme de valeurs de température et densité électronique allant d'un centième d'électronvolts (eV) jusqu'à plusieurs dizaines de milliers d'eV pour la température électronique (1 eV correspondant à

11605 K) et des densités électroniques presque nulle (moins d'un électron par cm^3) jusqu'à plus de 10^{20} cm^{-3} . Le plasma DC utilisé dans cette thèse (cf. chapitre III) avec des densités de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} cm^{-3} et une température de l'ordre de 2-3 eV rentre dans la catégorie des décharges basse pression, de même que le plasma RF avec une densité plus faible de l'ordre de 10^9 - 10^{10} cm^{-3} et une température électronique de quelques eV.

Les particules lourdes (ions, neutres) acquièrent une partie importante de leur énergie via impact électronique. Les collisions peuvent être soit de type élastique (transfert de quantité de mouvement), soit inélastique (excitation, dissociation, ionisation). Le transfert d'énergie lors d'une collision élastique est relativement inefficace à cause de la grande différence de masse entre l'électron et la particule lourde. La fraction d'énergie de l'électron transférée à la particule lourde vaut $2m_e/M < 10^{-4}$ où m_e , M sont respectivement les masses de l'électron et de la particule lourde.

La pression joue un rôle déterminant dans les caractéristiques du plasma. A basse pression, la fréquence de collisions entre les différentes espèces est trop faible pour thermaliser les espèces entre elles, on parle alors de plasma hors-équilibre. Ce terme de non-thermalisation signifie que chaque espèce (électrons, neutres, ions) peut avoir une température différente. La température électronique est généralement supérieure à celle des espèces lourdes. L'augmentation de la fréquence de collisions liée à l'accroissement de la pression, aboutit à une convergence des températures (cf. Figure II.2). Dans les plasmas à basse pression avec de hautes températures électroniques, les taux d'ionisation et de dissociation dépendent des sections efficaces de collisions électrons-particules lourdes alors que dans les plasmas thermiques (haute pression), ces processus dépendent de la température, de la pression et de la composition du plasma. La gamme de pression utilisée dans nos réacteurs (entre 0.1 et 1.5 mbar) implique que nos plasmas sont hors équilibre.

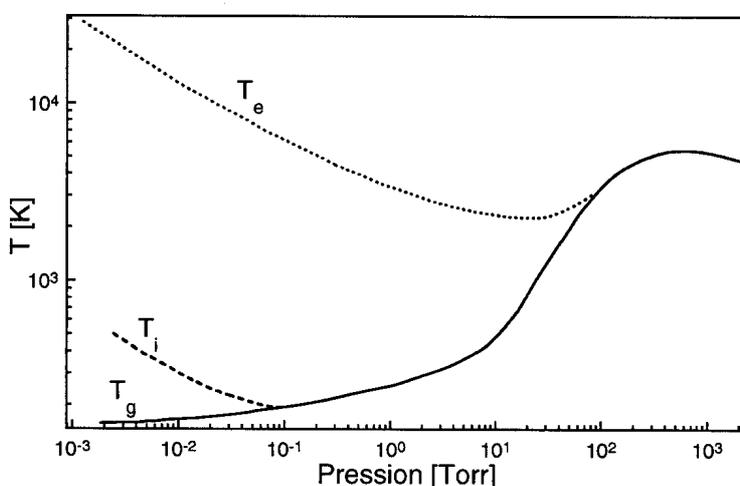


Figure II.2: Evolution des températures électroniques (T_e), ioniques (T_i) et du gaz (T_g) en fonction de la pression, tiré de [KON].

II.1 La décharge DC.

Une décharge DC entretenue entre deux électrodes possède différentes zones dont les caractéristiques diffèrent le long de l'axe longitudinal entre ces dernières. La Figure II.3 montre les zones lumineuses et sombres ainsi que l'évolution du potentiel. La décharge peut être séparée en trois zones suivant l'évolution du potentiel [ENG]. La première région est celle proche de la cathode. Les électrons émis par cette dernière sont accélérés dans la chute cathodique (*cathode fall*), où la quasi-totalité de la chute de tension s'effectue. Dans la région sombre cathodique, l'énergie des électrons est supérieure à la valeur maximum de la fonction d'excitation des gaz entraînant une faible émission optique dans cette zone. Dans la région de

leur négative (*negative glow*), l'intensité du champ électrique devient faible due à l'augmentation de la densité électronique, l'énergie des électrons diminue et ces derniers excitent les gaz de manière plus effective. Après cela, l'énergie des électrons devient si faible qu'ils ne peuvent plus exciter les molécules du gaz et les électrons se recombinent avec les ions. C'est la région sombre de Faraday. Dans la colonne positive, le champ électrique est relativement constant et les densités électronique et ionique sont équivalentes. L'ionisation des molécules est causée par le déplacement aléatoire des électrons et non par la vitesse de dérive dans le champ électrique. Près de l'anode, les électrons sont attirés et accélérés et les cations sont repoussés. Dans le cas d'un long plasma, comme celui utilisé dans cette étude, les zones d'accélération près des électrodes sont des régions marginales de faible taille comparée à celle de la colonne positive.

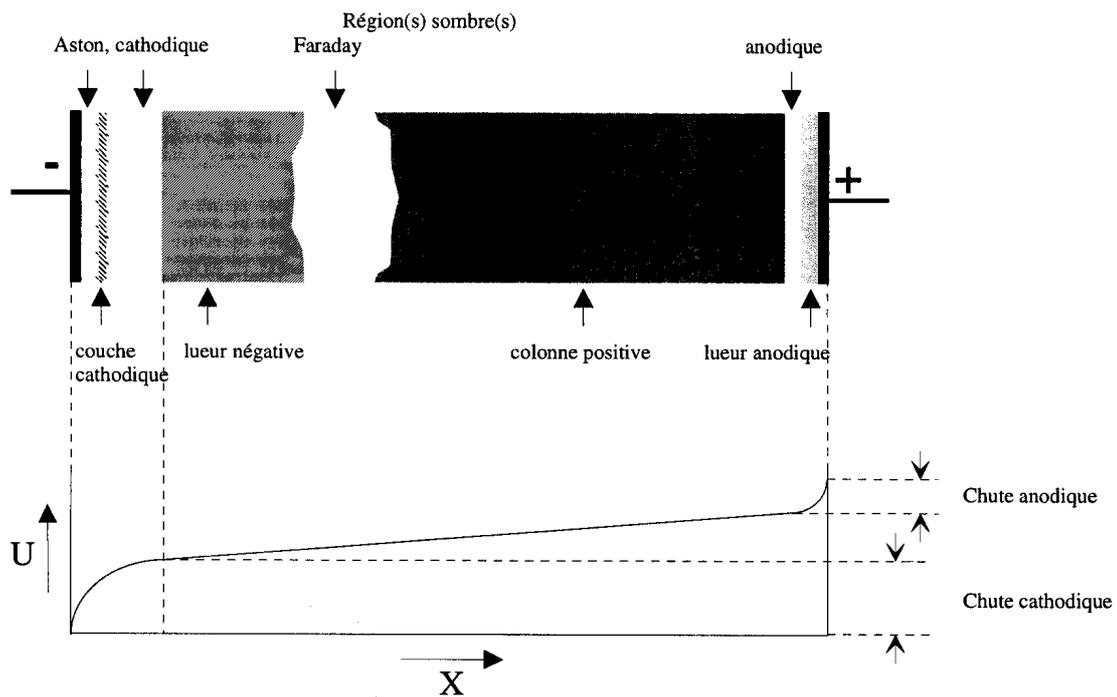


Figure II.3: *Distribution typique des régions sombres et lumineuses, ainsi que l'évolution du potentiel d'une décharge lumineuse DC, tiré de [ENG].*

La relation entre la tension et le courant dans une décharge DC permet de distinguer les différents modes d'opération de la décharge comme le montre la Figure II.4. Un arc est généralement défini comme étant une décharge avec un courant relativement élevé (>1 A) et une chute de tension relativement faible (quelques dizaines de volts maximum).

Dans le cas d'une décharge lumineuse normale (*glow discharge*), la chute de tension près de la cathode (> 100 V) est suffisante pour extraire des électrons secondaires par bombardement ionique. Le choix d'un matériau possédant un faible potentiel d'extraction électronique permet de diminuer fortement cette tension, notamment lors de l'utilisation de cathode métallique froide. Dans le cas d'un arc, la faible chute de tension implique l'utilisation d'un chauffage de la cathode afin d'avoir une émission thermonionique d'électrons suffisante. Le chauffage peut soit provenir du plasma lui-même, soit d'un chauffage additionnel. On parle alors respectivement de décharge auto-entretenu ou non auto-entretenu.

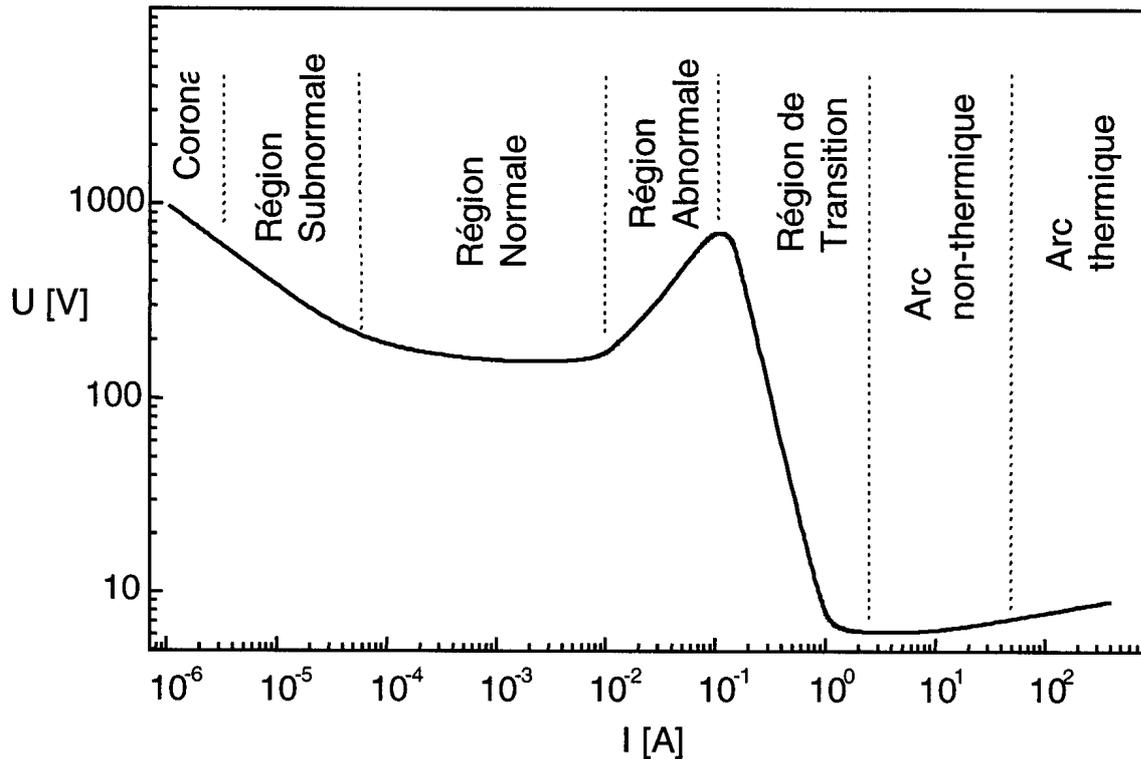


Figure II.4: Courbe caractéristique courant-tension dans une décharge DC. Les valeurs en tension et courant ne sont indiquées qu'à titre purement indicatives et dépendent fortement des réacteurs utilisés [KON], [ENG].

II.2 Mécanismes et réactions dans un plasma DC.

L'étude des plasmas de déposition est complexe de par la somme importante des différents processus qui interviennent et par leur couplage. Les propriétés du plasma et indirectement celles de la couche résultent des réactions à la fois physiques et chimiques qui ont lieu en phase gazeuse entre les différentes espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, neutres). Cette section présente brièvement les différents mécanismes que l'on peut rencontrer dans le plasma à arc, notamment d'un point de vue dissociation et création de radicaux nécessaires à la déposition. Dans notre étude, les plasmas considérés contiennent toujours de l'argon et, selon les dépositions souhaitées, de l'hydrogène, de l'azote, de l'ammoniac, du silane (SiH_4) et du diborane (B_2H_6) sont ajoutés. Les flux de ces gaz varient fortement, les flux des deux derniers gaz restant toujours faibles vis-à-vis des autres (< 4 %).

Comme nous l'avons vu précédemment, une partie de l'énergie acquise par l'électron dans le champ électrique est transmise aux particules lourdes par collisions élastiques ou inélastiques. Lors d'une collision élastique seule de la quantité de mouvement est transmise aux particules lourdes, alors que les collisions inélastiques modifient les structures internes de celles-ci. Ces espèces se retrouvent dans un nouvel état qui peut être un état excité électronique, rovibrationnel, métastable ou elles peuvent être dissociées ou ionisées. La Figure II.5 donne un exemple des différents états que peuvent prendre l'argon et l'azote. Les états $^x\text{P}_y$ de l'argon et $\text{N}_2(\text{A})$ pour l'azote sont les états métastables ($x=3$ et $y=0, 2$) et résonnants ($x=1, 3$ et $y=1$) et parmi les états excités importants de l'azote se trouvent les 46

niveaux vibrationnels de l'état fondamental (X) dont les derniers sont en équilibre avec les atomes N+N.

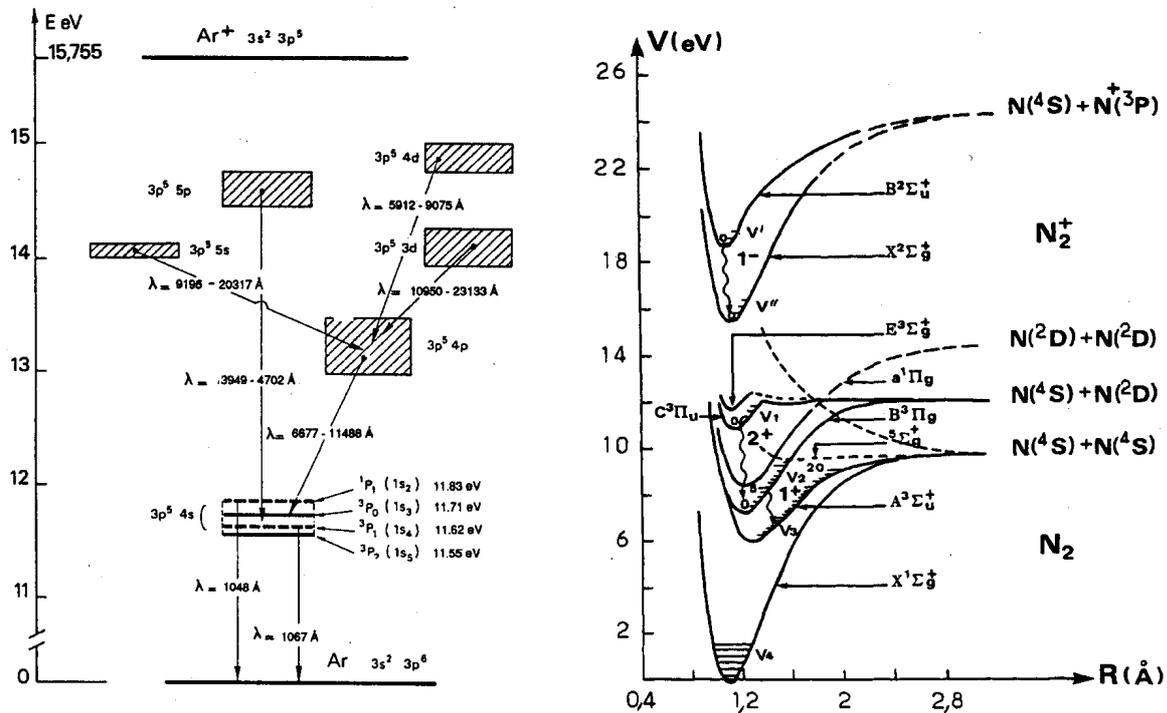


Figure II.5: Diagramme des niveaux d'énergie de l'argon et courbes potentielles de l'Ar et N₂, tiré de [RIC95].

Dans un premier temps, considérons, un plasma actif où l'on ne tient compte que des excitations par impact électronique et où l'on néglige les transferts d'excitation entre les espèces du plasma. Il est alors possible de déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons à partir de l'équation de Boltzmann, en supposant un champ électrique constant, comme par exemple dans la colonne positive de notre plasma. Pour cela, il est nécessaire de disposer des différentes sections efficaces de collisions considérées. BOLSIG¹, un programme commercial qui résout l'équation de Boltzmann pour un plasma faiblement ionisé et avec des champs électriques uniformes, a été utilisé afin de se faire une idée de l'évolution de l'énergie moyenne des électrons, de la fraction d'énergie déposée dans les différents processus collisionnels en fonction du champ électrique réduit E/N ou E/p (E est le champ électrique dans le plasma, N la densité du gaz et p la pression). La Figure II.6 montre l'évolution de l'énergie moyenne des électrons pour différents mélanges Ar-N₂-H₂ en fonction de E/p ou E/N.

L'augmentation de l'énergie moyenne des électrons n'est pas surprenante, car l'augmentation de E/N, en supposant par exemple E constant implique une diminution de la densité et par conséquent une augmentation de l'énergie moyenne des électrons provenant de l'accroissement du libre parcours moyen durant lequel les électrons sont accélérés. Cette augmentation de l'énergie avec E/N va avoir pour effet qu'à basse valeur de E/N, les électrons sont peu énergétiques et les processus dominants de collisions seront des excitations vibrationnelles ou rotationnelles (e-v, e-r). Avec l'accroissement de E/N, l'énergie

¹ <http://www.sni.net/siglo/bolsig.htm>

électronique sera dissipée en excitation électronique ou en ionisation dont les seuils sont plus élevés. La Figure II.7 confirme cette évolution de la fraction de l'énergie déposée dans les différents processus collisionnels pour un mélange Ar-N₂ 50/50. La tendance est semblable pour les différents mélanges Ar-N₂-H₂.

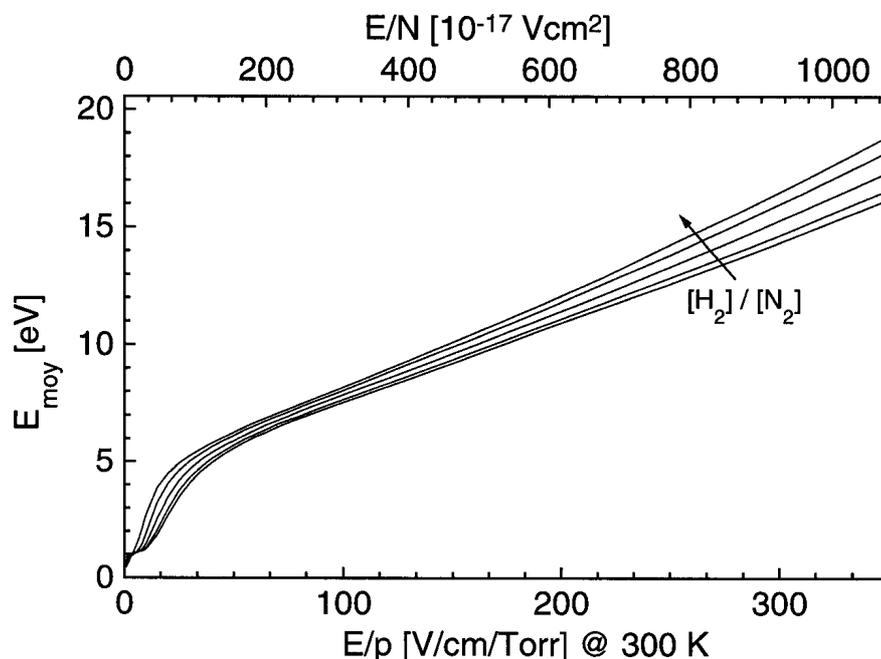


Figure II.6: Evolution de l'énergie moyenne des électrons, E_{moy} , en fonction de E/p ou E/N en faisant varier les rapports des flux entre l'azote et l'hydrogène. Les rapports des flux pour les mélanges Ar-N₂-H₂ sont: 50/50/0, 50/40/10, 50/25/25, 50/10/40, 50/0/50.

Comme nous le verrons au chapitre IV, en absence de champ magnétique, nous avons obtenu des températures électroniques inférieures à 2 eV. Cette notion de température n'a réellement de sens que si la distribution en énergie des électrons est Maxwellienne. En présence d'azote dans le plasma, cette distribution dévie d'une distribution Maxwellienne (en forme de droite dans un graphe semi-logarithmique), comme le montre la Figure II.8. La chute de $f(\epsilon)$ à 2 eV est due à l'excitation vibrationnelle de N₂(X) qui agit comme une barrière pour les électrons de plus haute énergie. La présence d'hydrogène dans le plasma limite cet effet et rapproche la fonction de distribution d'une distribution Maxwellienne. Cela implique que la notion de température électronique perd partiellement son sens pour des plasmas constitués d'azote. Néanmoins, cette pseudo température mesurée expérimentalement nous permet d'estimer la gamme de valeurs de E/p de notre plasma. La relation entre la température électronique (T_e en eV) et l'énergie moyenne des électrons (E_{moy}) est:

$$E_{moy} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} T_e \quad (\text{éq. II.1})$$

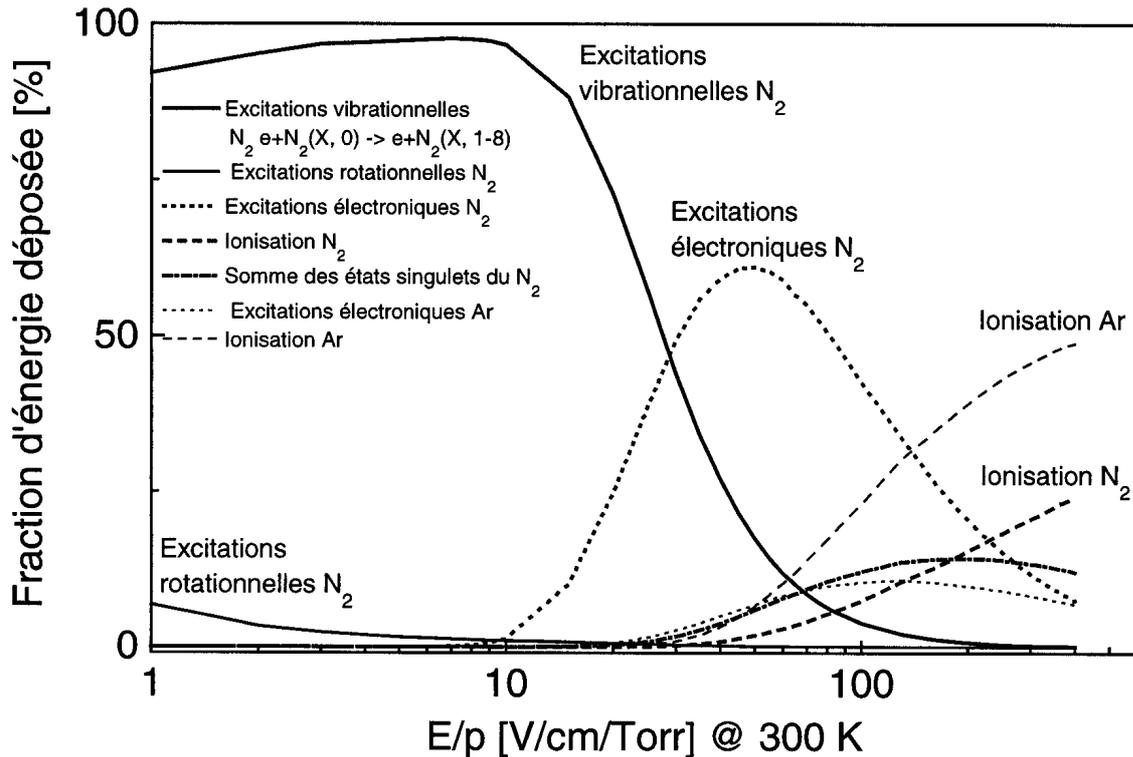


Figure II.7: Fraction de l'énergie dissipée dans un plasma Ar-N₂ 50/50 en fonction de E/p.

La relation (II.1) implique que la valeur de E_{moy} est inférieure à 3 eV avec $T_e < 2eV$. Si l'on reporte cette valeur sur la Figure II.6, on obtient une valeur de E/p inférieure à 15. Cette valeur fait sens pour notre plasma, car on a une tension comprise entre 60 V et 80 V, avec une longueur de la colonne positive de l'ordre de 400 mm. On peut considérer qu'avec une chute de potentiel dans la zone cathodique, le champ électrique dans la colonne positive est de l'ordre de quelques dixièmes de V/cm au maximum. La température du gaz est de l'ordre de 3000-5000 K (cf. chapitre IV) et la pression de 1.5 mbar, ce qui nous donne une valeur pour E/p inférieure à 17 qui correspond bien aux valeurs que l'on trouve à partir de l'énergie moyenne des électrons. Cette valeur de E/p implique que dans notre plasma, la majorité de l'énergie déposée par impact électronique sera dans des excitations vibrationnelles des molécules.

Pour reproduire plus précisément les mécanismes dans le plasma, notamment s'il contient des gaz moléculaires, il faut tenir compte des transferts d'excitation entre espèces réactives qui s'ajoutent aux collisions électroniques décrites précédemment. Par conséquent, l'énergie acquise dans le champ électrique est transmise au système vibrationnel de la molécule par des excitations $e-v$, r et est redistribuée entre les molécules par des collisions $v-v$ (vibration- vibration), $v-r$ (vibration- rotation), $v-t$ (vibration- translation), $r-r$ et $r-t$. De plus, en présence de mélanges, comme azote et hydrogène, il faut tenir compte du couplage entre les différents gaz et processus d'excitation [NAG]. La présence supplémentaire de gaz nobles, comme par exemple d'argon, ajoute encore à la complexité du système [CAP77]. La combinaison de ces excitations électroniques et des collisions va aboutir à la création d'une situation hors équilibre dans laquelle les différents degrés de liberté moléculaires sont caractérisés par différentes températures. Généralement $T_e > T_v > T_r \geq T_g$ où T_g est la température du gaz. Comme nous l'avons vu précédemment, la définition de la température n'a de sens que si la distribution des différents états est Boltzmannienne, ce qui est

généralement le cas pour les niveaux d'énergie rotationnelle et translationnelle, alors que les énergies électroniques et vibrationnelles dévient de cette distribution. Les différentes collisions et leurs implications sur les molécules (excitation, dissociation,...) vont influencer la distribution en énergie des électrons et par conséquent influencer la cinétique des réactions d'excitation.

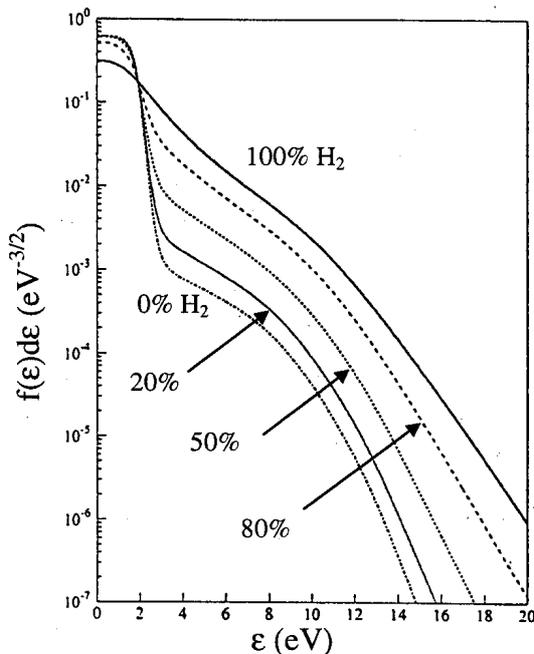


Figure II.8: Evolution de la distribution en énergie dans un mélange H_2-N_2 avec E/N égale à $50 \cdot 10^{-17} \text{ Vcm}^2$. Il a été tenu compte des transferts d'excitation entre espèces réactives [GAR].

Ces situations hors équilibre ont été étudiées en détail pour des plasmas d'hydrogène, d'azote, et leurs mélanges par différents auteurs cités dans cette section. Dans la gamme de E/p ou E/N typique de notre plasma, les processus de collisions électroniques dominants sont des excitations vibrationnelles. Cependant, il faut tenir compte des effets liés au couplage des gaz entre eux et aussi ceux liés à la présence de gaz noble tel que l'argon. Considérons, pour commencer une décharge en azote pur. Les mécanismes d'excitation dont il faut tenir compte sont les suivants:

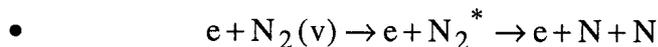
1. Excitation vibrationnelle:

- $e-v$: $e + N_2(w) \leftrightarrow e + N_2(v)$
- $v-v$: $N_2(v+1) + N_2(w-1) \leftrightarrow N_2(v) + N_2(w)$
 $N_2(v) + N_2(w) \leftrightarrow N_2(v-1) + N_2(w+1)$
- $v-t$: $N_2 + N_2(v+1) \leftrightarrow N_2 + N_2(v)$
 $N_2 + N_2(v) \leftrightarrow N_2 + N_2(v-1)$

2. Excitation électronique:

- $e + N_2(v) \rightarrow e + N_2^*$

3. Dissociation:



4. Ionisation:



La Figure II.9 montre l'allure des sections efficaces de certains de ces processus en fonction de l'énergie de l'électron. Ces courbes montrent que pour cette molécule, les excitations rotationnelles ont lieu pour des faibles énergies et que les sections efficaces d'excitations vibrationnelles deviennent importantes à partir d'1 eV. Les processus d'excitations électroniques commencent à contribuer à partir d'une dizaine d'eV et ceux d'ionisation pour des valeurs supérieures à 20 eV.

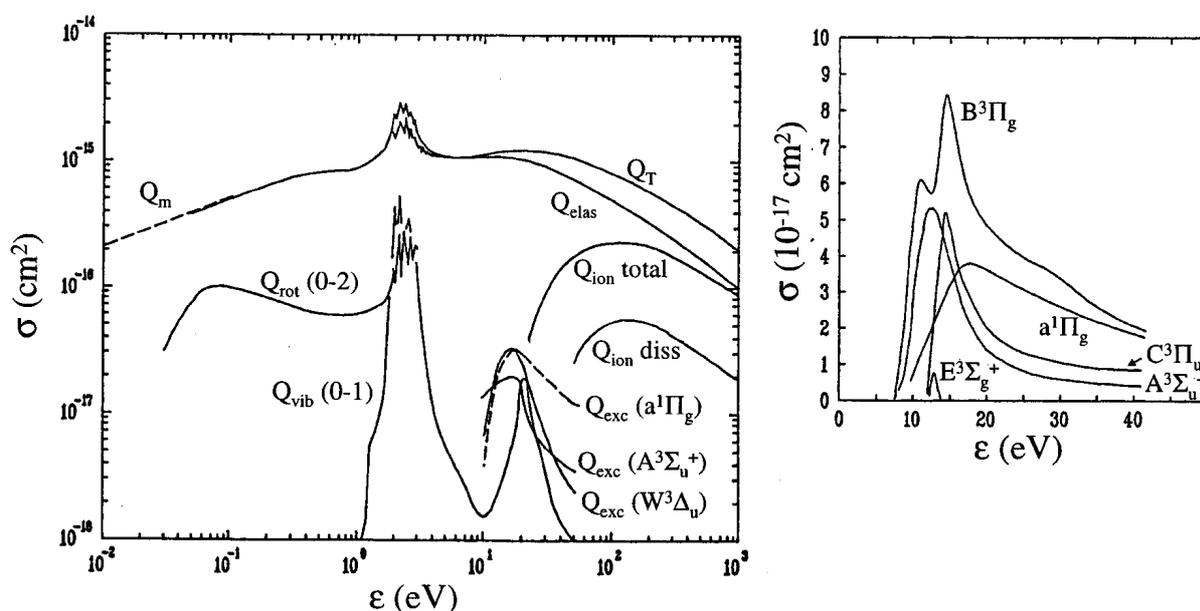


Figure II.9: Sections efficaces de collisions électroniques avec le N_2 (Q_T : total, Q_{elas} : élastique, Q_m : transfert de quantité de mouvement, Q_{rot} : excitation rotationnelle $J=0 \rightarrow 2$, Q_{vib} : excitation vibrationnelle $v=0 \rightarrow 1$, Q_{ion} : ionisation totale (dissociative), Q_{ex} : excitation électronique pour quelques états), tiré de [KON].

La dissociation par impact électronique direct à partir du niveau fondamental est rare dans le cas de l'azote car elle nécessite une énergie supérieure à 24.3 eV (8.8 eV pour l'hydrogène). Les canaux dominants de dissociation de l'azote se font alors via des excitations vibrationnelles. L'azote moléculaire possède des forts taux de réactions $e-v$ et $v-v$ qui tendent à peupler les niveaux vibrationnels, avec un faible taux pour les réactions $v-t$, qui ont tendance à dépeupler ces niveaux. Ces particularités de l'azote font que ce dernier a tendance à se dissocier via à des canaux purement vibrationnels. Ce processus, appelé PVM, *pure vibrational mechanism* [CAP80], implique que, suite aux collisions, les molécules gravissent les niveaux vibrationnels et la dissociation de l'azote a lieu lorsque le nombre quantique de vibration est supérieur au dernier état lié de la molécule ($v=14$ et 45 sont respectivement les

derniers niveaux liés de l'hydrogène et de l'azote $X^1\Sigma_g^+$). Les processus aboutissant à la dissociation de l'hydrogène ont déjà été décrits dans [PED]. *Capitelli et Molinari* [CAP80] ont montré que le taux important ν - t de l'hydrogène a tendance à privilégier un autre mécanisme pour des pressions inférieures à 5 mbar. Ce mécanisme appelé JVP (*joint vibroelectronic mechanism*) aboutit à la dissociation de l'hydrogène par impact électronique direct à partir des niveaux vibrationnellement excités de la molécule ($e + H_2(\nu) \rightarrow e + H_2(b^3\Sigma_u^+) \rightarrow e + 2H$).

Les mélanges azote-hydrogène sont plus complexes car ils nécessitent la prise en compte supplémentaire des collisions hétéro moléculaires H_2-N_2 (cf. Figure II.10).

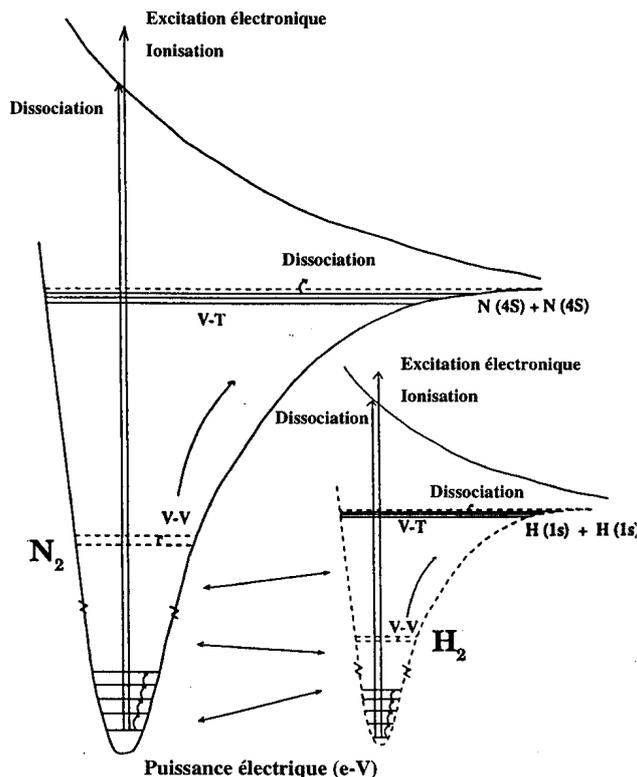


Figure II.10: Illustration schématique des différents mécanismes dans une décharge N_2-H_2 . Le diagramme n'est pas à l'échelle. Tiré de [GAR].

L'hydrogène, qui possède un fort taux de réactions ν - t , a tendance à diminuer la dissociation de l'azote via les canaux d'excitations vibrationnels et ceci même à de faibles concentrations de H_2 (~1%) [LOU]. En fait, les réactions ν - t désexcitent le $N_2(X,\nu)$, en particulier les niveaux vibrationnels élevés (cf. Figure II.11), diminuant par conséquent, le taux de dissociation par ce canal jusqu'à quatre ordres de grandeur dès 1% d'hydrogène dans l'azote [LOU]. Il n'a pas été tenu compte des effets liés notamment à la production de NH_3 dans les mélanges N_2-H_2 qui peuvent s'avérer être importants dans les mécanismes de déposition (production de nouveaux radicaux pour la déposition,...).

La présence d'argon peut aussi influencer fortement les réactions dans le plasma. Tout d'abord, un effet de diminution de la dissociation lié à l'augmentation des processus ν - t peut être observé [CAP77]. De plus, le rôle des métastables d'argon peut être important, notamment d'un point de vue de l'excitation et de la dissociation. Les métastables d'argon possèdent une énergie d'environ 11.5 [eV], qui est insuffisante pour permettre l'ionisation par collision direct d'une molécule d'azote depuis le niveau fondamental, alors que les métastables d'hélium, qui possèdent une énergie d'environ 20 [eV], peuvent ioniser pratiquement toutes les molécules (environ 15.5 [eV] pour le $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ et le $H_2^+(^2\Sigma_g^+)$ et 10.2 [eV] pour le NH_3 [KON]).

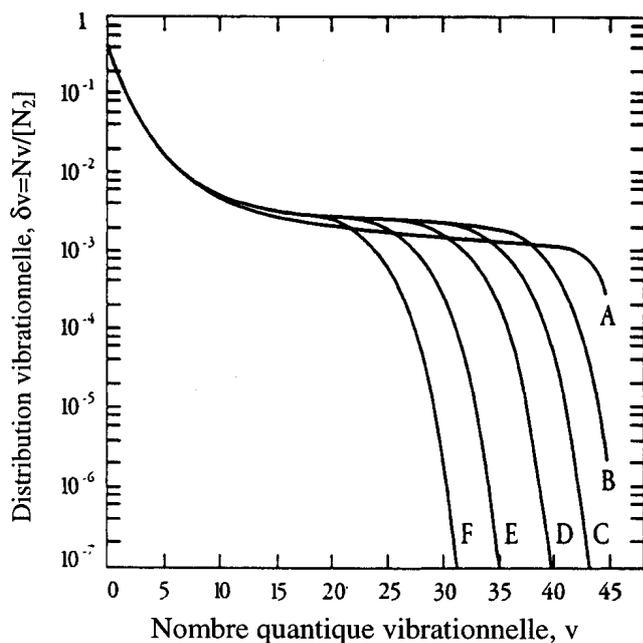


Figure II.11: Distribution vibrationnelle de N_2 dans les mélanges N_2-H_2 , avec $E/N=5 \cdot 10^{-16} \text{ Vcm}^2$, $T_v(N_2)=4000 \text{ K}$, $T_g=400 \text{ K}$ pour différentes concentrations d' H_2 , $[H_2/N]$, courbe A, 0; B, 0.5 %; C, 1 %; D, 2 %; E, 5 %; F, 10 %, tiré de [LOU].

Ces différents résultats montrent la complexité des mécanismes de réactions dans notre plasma à arc, notamment le rôle important du couplage des différents processus d'excitation en présence d'un mélange gazeux. Dans notre cas, la dissociation ou ionisation de l'azote et l'hydrogène se fait essentiellement au travers de l'excitation de niveaux vibrationnels. L'énergie relativement faible des électrons ($T_e < 2 \text{ eV}$) réduit les réactions de dissociation ou ionisation par impact électronique direct à partir des états fondamentaux de ces molécules mais permet la dissociation à partir de niveaux vibrationnellement excités. La dissociation de l'ammoniac passe vraisemblablement par les mêmes types d'excitations vibrationnelles aux vues des énergies nécessaires pour la dissociation thermique de cette molécule qui sont comparables à l'azote et l'hydrogène (cf. Table II).

Table II. *Processus de dissociation et énergies de dissociation thermiques pour le NH_3 , le N_2 et H_2 [KON].*

Processus de dissociation	Energie de dissociation thermique [eV]
$NH_3 \rightarrow NH_2 + H$	4.76
$NH + H_2$	4.78
$N + H_2 + H$	7.60
$N_2 \rightarrow N+N$	9.8
$H_2 \rightarrow H+H$	4.5

Comme le plasma est hors équilibre thermodynamique, il est impossible d'estimer la fraction de ces molécules qui se dissocient thermiquement, mais ce mécanisme ne peut être négligé dans notre plasma, vu les températures relativement élevées de ces espèces. Par exemple, pour l'hydrogène, si l'on suppose un équilibre thermique à 1 mbar, on obtient un taux de dissociation thermique de l'ordre de 50% pour des températures de l'ordre de 2500 K [PED].

La présence d'espèces atomiques ou de radicaux suite à la dissociation de l'hydrogène, de l'azote et de l'ammoniac joue un rôle important pour les mécanismes de déposition. Comme nous le verrons à la section III.1.1, le chauffage des échantillons provient

essentiellement de la recombinaison des espèces atomiques sur leur surface. La recombinaison de ces espèces en phase gazeuse est peu probable car ce processus nécessite la présence d'un troisième corps (une particule ou une surface) pour évacuer le surplus d'énergie. En plus du chauffage, l'hydrogène atomique joue un rôle central dans la croissance du silicium microcristallin. La présence d'espèces atomiques d'azote ou de radicaux NH_x ($x=1-2$), quant à eux, vont avoir une influence à la fois sur la nitruration des surfaces ou encore la déposition de composés nitrurés. La présence d'espèces ionisées, notamment d'argon et d'azote, n'a pas été développée dans cette section malgré son importance potentielle dans la stabilisation de la phase cubique du BN. Cependant, on peut se rendre compte que notre type de plasma à arc ne permet pas d'obtenir un taux d'ionisation très important, de par la faible énergie des électrons.

Il faut encore considérer les mécanismes de création des précurseurs du dépôts à partir de la dissociation du silane et du diborane pour la croissance, respectivement, de films de silicium et de nitrure de bore. La contribution de la dissociation par impact électronique direct ou via les métastables d'argon peut être importante car certains seuils d'énergie sont faibles comparés à ceux de l'azote et l'hydrogène comme le montre la Table III pour le silane. Les réactions par impact électronique n'aboutissent pas qu'à la création d'espèces neutres, il y a d'autres mécanismes, tels que ceux cités précédemment pour l'azote, mais aussi de l'attachement dissociatif ($e + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_x^- + (\text{produits H, H}_2)$) ou de l'ionisation dissociative ($e + \text{SiH}_4 \rightarrow 2e + \text{SiH}_x^+ + (\text{produits H, H}_2)$) dont les seuils sont compris entre 11.5 et 23 eV (cf. Table III).

Table III. *Processus et énergies de dissociation pour le silane [KON].*

Processus de dissociation	Energie de dissociation [eV]
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e$	3.9-4.1
$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 + e$	2.1-2.4
$\text{SiH}_2 + 2\text{H} + e$	6.7
$\text{SiH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	5.5-5.9
$\text{Si} + 2\text{H}_2 + e$	4.2-4.4
$\text{Si} + \text{H}_2 + 2\text{H} + e$	8.7
$\text{Si} + 4\text{H} + e$	13.2
Processus d'ionisation dissociative	
$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e$	11.8-14.2
$\text{SiH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e$	11.8-14.5
$\text{SiH}_2^+ + 2\text{H} + 2e$	16.2-18.6
$\text{SiH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	11.5-16.1
$\text{Si}^+ + 2\text{H}_2 + 2e$	11.7-14.8
$\text{Si}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H} + 2e$	16.4-20.2
$\text{Si}^+ + 4\text{H} + 2e$	20.8-22.9

Les points relevés précédemment se concentrent sur les différents mécanismes qui aboutissent à l'excitation des espèces, à la fois par impact électronique et par collisions entre celles-ci. Il reste encore à aborder le problème des réactions chimiques qui ont lieu entre les différentes espèces et qui vont notamment aboutir à la création de précurseurs de la déposition. Ces différents mécanismes seront développés au chapitre IV.4 pour les différentes réactions entre le diborane et les composés azotés (ammoniac, azote) ainsi qu'au chapitre V, concernant le silane.

II.3 La décharge radiofréquence capacitive.

La configuration géométrique d'une décharge radiofréquence capacitive est relativement similaire à une décharge DC. Le plasma est entretenu entre deux électrodes dont l'une est alimentée par une source RF, comme le montre la Figure II.12. La principale différence de configuration entre nos deux types de décharge réside dans la surface et la distance des électrodes (cf. chapitre III). Malgré ces similitudes géométriques entre ces deux décharges, les processus d'excitation sont totalement différents, aboutissant à la création de plasma de nature distincte (température, densité, réactions,...). Lors d'une décharge radiofréquence, la plus grande mobilité des électrons par rapport à celle des ions entraîne une perte des électrons plus importante. Cela se traduit par le fait que les électrodes et les parois se chargent négativement par rapport au plasma. Par conséquent, il se forme un champ électrique entre ces dernières et le plasma. Ce champ repousse les électrons et accélère les ions. Cette région d'espace positive est appelée gaine. Le plasma va donc se retrouver à un potentiel (le potentiel plasma) plus élevé que celui des électrodes et des parois. Cette plus grande mobilité des électrons, ajoutée au couplage capacitif de notre alimentation RF -disposition généralement utilisée pour éviter la circulation d'un courant DC- et à une asymétrie des deux électrodes vont donner naissance à une tension DC, appelée tension d'autopolarisation (*self-bias*) [CHA]. La Figure II.12 montre l'évolution des potentiels dans une décharge radiofréquence capacitive.

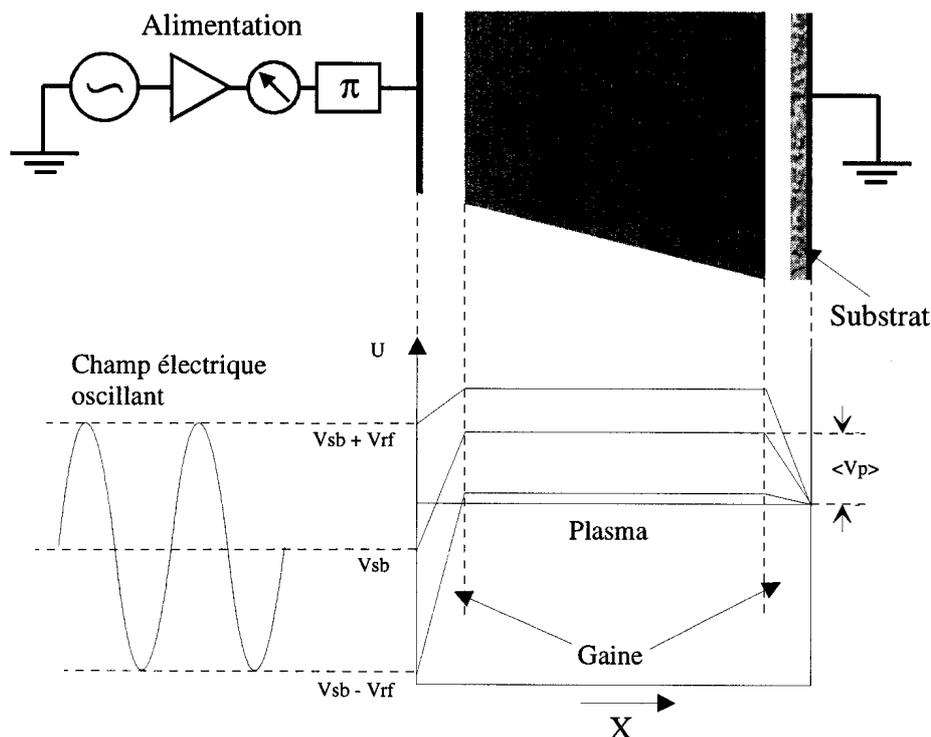


Figure II.12: Distribution typique des régions sombres et lumineuses, ainsi que l'évolution du potentiel d'une décharge radiofréquence capacitive, tiré de [FRA]. V_{sb} est le potentiel d'autopolarisation et V_{rf} la tension RF et $\langle v_p \rangle$ est le potentiel plasma moyen.

Avec cette configuration, la puissance électrique est couplée capacitivement au plasma. La fréquence RF (ν_{RF}) utilisée dans notre étude est de 13.56 MHz, fréquence laissée libre par les autorités internationales de télécommunication. L'utilisation de fréquences d'excitation supérieures à typiquement 1 KHz permet de déposer sur les électrodes des matériaux isolants (substrats,...) car le courant entre l'électrode et le plasma est dominé par le courant de déplacement [LIE]. Dans le plasma, avec des fréquences d'excitation (ν_{RF}) de l'ordre du MHz,

seuls les électrons sont suffisamment légers pour suivre les oscillations du champ électrique ($\omega_{pe} < \omega_{RF} = 2\pi\nu_{RF} < \omega_{pi}$ où $\omega_{pe,i} = (e^2 n_{e,i} / \epsilon_0 m_{e,i})^{1/2}$ sont respectivement les fréquences plasma électronique et ionique). Les particules lourdes (ions, neutres), elles, acquièrent de l'énergie dans le plasma via les collisions par impact électronique. Comme nous l'avons vu précédemment, ce processus peu efficace, ajouté à une fréquence de collisions assez faible dans ce plasma basse pression implique que les particules lourdes restent à la température du gaz (ou du réacteur) alors que les électrons ont une température de quelques eV. Les ions positifs qui arrivent en bordure du plasma sont accélérés dans la gaine et vont bombarder les électrodes avec une énergie "égale" à la tension de la gaine, en supposant qu'il n'y a pas de collisions dans la gaine. Par conséquent, si l'on désire augmenter le bombardement par des ions positifs d'un substrat lors d'une déposition dans une décharge où ce dernier est limité, on peut utiliser un système de polarisation radiofréquence sur le substrat (cf. chapitre III).

II.4 La déposition de films minces.

La déposition chimique en phase gazeuse assistée par plasma (PECVD) est la technique que nous avons utilisée pour la déposition de films minces. Cette technique permet la déposition d'une très grande variété de couches, notamment le diamant, le nitrure de bore et le silicium hydrogéné. Les mécanismes des réactions impliqués dans la formation de film par déposition CVD assistée par plasma ne sont pas encore bien compris à cause de la complexité du système considéré. Ce système peut être décomposé en trois parties fortement liées qui aboutissent à la croissance du film: le plasma, les phénomènes de transport et les réactions à la surface du substrat. Les précurseurs gazeux, tels que l'argon, l'hydrogène, le diborane (B_2H_6) et/ou le silane (SiH_4) sont introduits dans la décharge et suite aux collisions avec les différentes espèces présentes dans le plasma (électrons, ions, neutres), ils vont être excités, ionisés, dissociés en radicaux ou encore ils vont réagir entre elles pour former de nouvelles espèces (réactions chimiques, formation d'agrégats,...). Ces dernières, tout en continuant à réagir entre elles, vont diffuser à la surface du substrat, sur les parois ou être éliminées dans le système de pompage. Les taux de réactions et la configuration du réacteur et du porte substrat vont causer une distribution spatiale de la densité des espèces. Les particules qui atteignent la surface du substrat vont migrer et trouver des sites d'adsorption. Finalement, ces espèces vont réagir entre elles et avec le film, et entraîner la croissance d'une couche. Elles peuvent contribuer de différentes manières à la déposition. Elles sont susceptibles de participer directement à la déposition en étant absorbées dans la couche, comme des radicaux de silicium hydrogéné (SiH_n , $n \leq 3$) pour la croissance de film de silicium, ou elles vont modifier les processus de déposition (modification de la réactivité de la surface,...) sans pour autant être forcément incorporés dans le film. C'est le cas, par exemple des ions d'azote qui bombardent la surface d'une couche de BN lors de sa croissance et permettent la stabilisation de la phase cristalline cubique ou encore l'hydrogène atomique qui permet la déposition de films de diamant ou de silicium microcristallin sans être systématiquement insérés dans le film.

La Figure II.13 représente de manière schématique les différentes étapes intervenant dans la déposition de couches minces. Elle montre bien à quel point tous les éléments entrant en jeu dans le processus de déposition sont connectés, couplés entre eux. Expérimentalement, la modification de différents paramètres externes, tels que la pression, la composition du gaz, la puissance électrique, le champ magnétique, la température du substrat permettent d'influencer les étapes mentionnées ci-dessus. La relation entre ces paramètres externes et ceux de la déposition est complexe et nécessite souvent une approche pragmatique et empirique dans l'optimisation et la compréhension du procédé. L'utilisation de diagnostics *in-*

situ permet non seulement de contrôler le plasma et le dépôt durant la déposition, mais aussi de comprendre les différents phénomènes en jeu et leurs dépendances durant la déposition. De plus, le recours à diverses simulations ou modélisations permettent d'avoir accès à certains paramètres non déterminables aisément par les diagnostics utilisés.

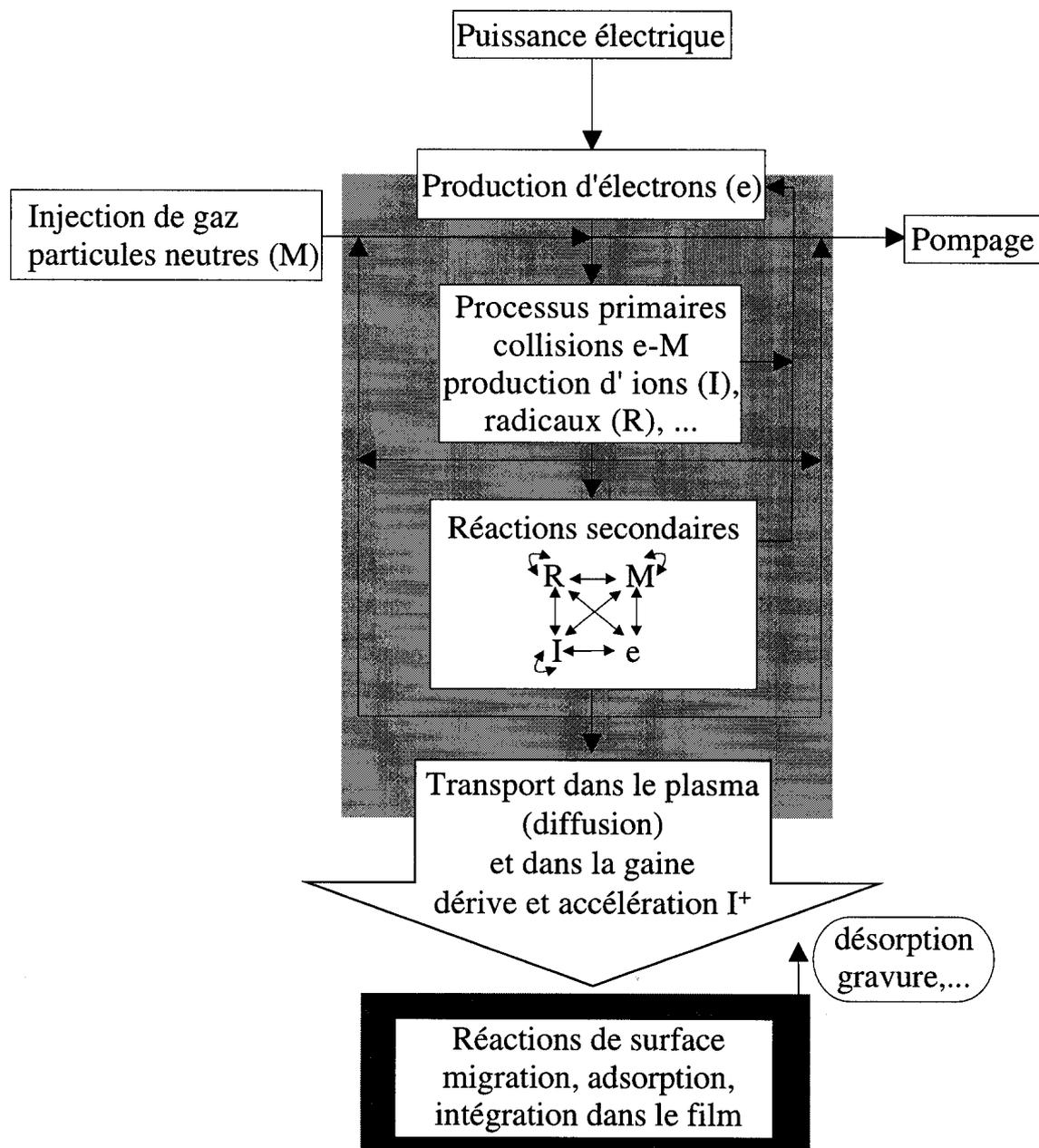
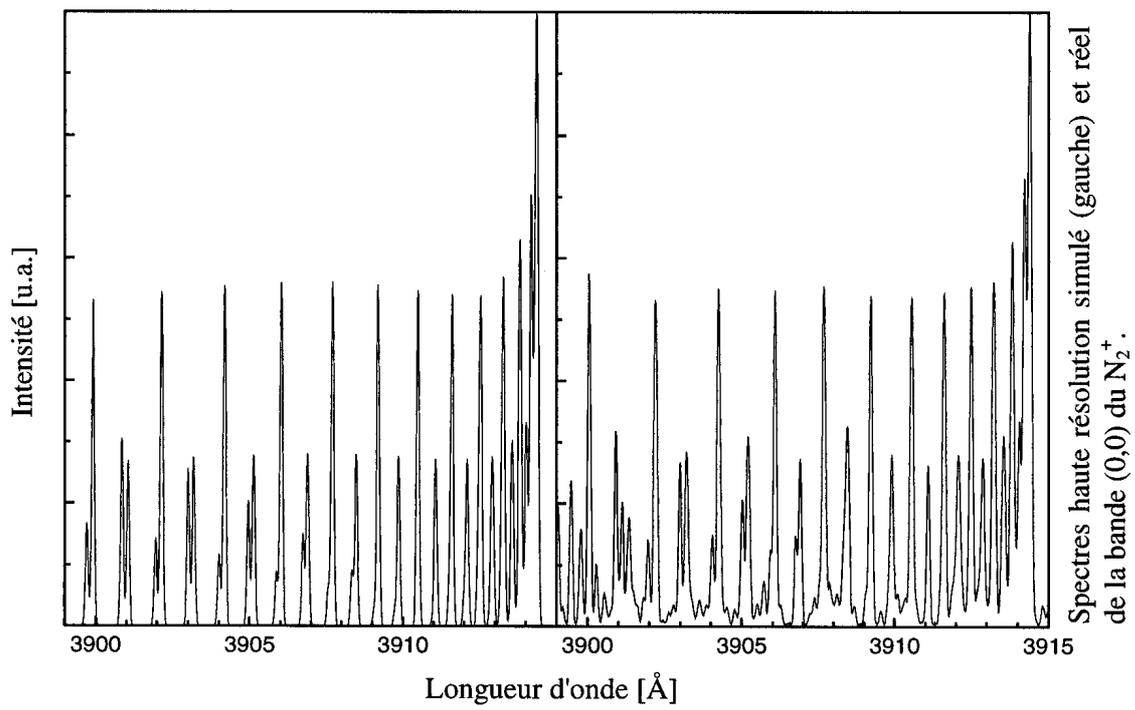


Figure II.13: Représentation schématique de la problématique générale d'un procédé de déposition assisté par plasma. Inspiré de [PER].

Chapitre III

III Réacteurs, diagnostics et méthodes de mesure.



Ce chapitre décrit les deux réacteurs utilisés dans le cadre de cette thèse ainsi que les diagnostics employés pour caractériser le plasma et les films obtenus.

III.1 Les réacteurs et la sécurité.

L'utilisation de gaz réactifs (toxiques, explosifs, corrosifs) nécessite la mise en place d'un important dispositif de sécurité afin d'éviter tout risque d'accident, ceci en amont (stockage des gaz), en aval (système d'évacuation) et autour de l'expérience. Les gaz réactifs sont stockés dans des armoires 12) (cf. Figure III.1) situés dans un local externe ventilé. Ces cabinets de gaz comprennent un système de vannes et de purges permettant la manutention des bouteilles (changement,...). A ce niveau, au travers d'un détendeur, on passe de la haute pression dans les bouteilles (de 10-200 bars) à la moyenne pression (env. 1 bar de surpression) dans les lignes de gaz. Le passage à la basse pression (quelques millibars) se fait dans une armoire de distribution de gaz 10) au travers de débitmètres 11) utilisés pour régler les flux des gaz utilisés. Dans cette armoire les gaz réactifs ou non sont mélangés avant d'être distribués dans le réacteur. Lors de l'utilisation de gaz réagissant spontanément, comme le diborane et l'ammoniac (cf. chapitre IV) ou le silane et l'oxygène, deux lignes de gaz indépendantes 7a) et 7b) sont nécessaires. Après avoir réagi dans le réacteur, les gaz passent à travers le système de pompage 2) et une colonne réactive 3) (Gas Reactor Column, EDWARDS) permettant de neutraliser (passiver) les gaz réactifs avant d'être rejetés dans l'air via le circuit de ventilation. Des détecteurs de gaz toxiques, corrosifs et d'explosivité 14) sont disposés dans les cabinets, dans l'armoire de distribution, autour du réacteur, ainsi que dans le système de ventilation des locaux.

L'alimentation des réacteurs en gaz réactifs, ne peut se faire que lorsque les vannes manuelles et pneumatiques 8) et 9) sont ouvertes. Les vannes 8) ne peuvent être ouvertes que si toutes les conditions suivantes sont respectées:

- Les expériences du laboratoire sont soit hors service soit en bon fonctionnement.
- Les détecteurs de gaz réactifs ne détectent pas de trace des ces gaz dans le cabinet 12) et l'armoire 10).
- La ventilation est en bon état de marche.
- Le GRC est opérationnel.

L'ouverture de la vanne 9) n'est possible que si toutes les sécurités nécessaires à la mise en marche du plasma sont respectées, i.e. si la pression à l'intérieur du réacteur est suffisamment basse (moins de 5 millibars), si les détecteurs de gaz réactifs ne détectent pas de trace de ces gaz et si le système de refroidissement (pour HCDCA) est actif.

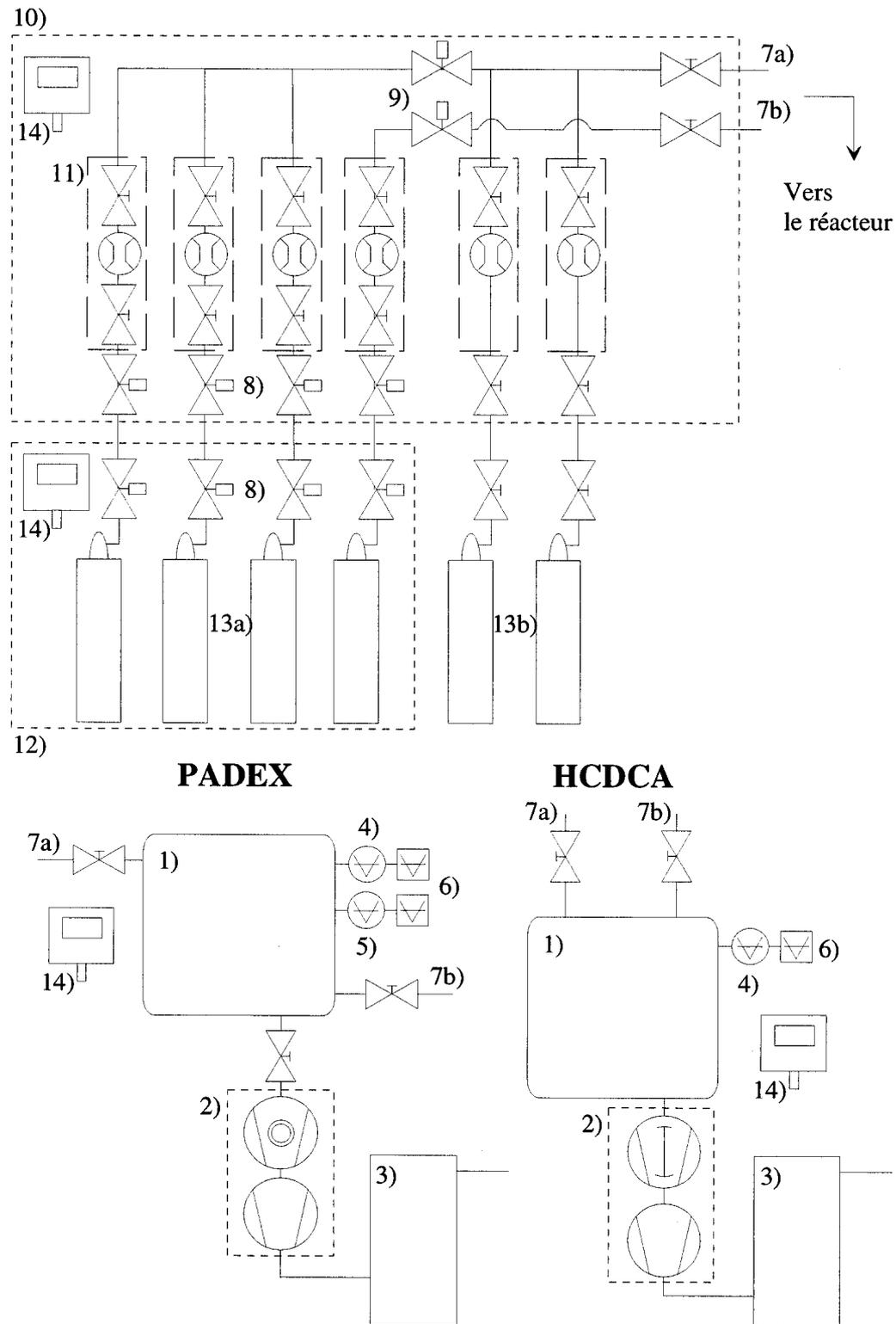


Figure III.1: Schéma du système de pompage et de distribution des gaz des réacteurs: 1) réacteur, 2) groupes de pompage (PADEX: 1 pompe turbomoléculaire 170 l/s suivie d'une pompe primaire 4 m³/h, HCDCA: 1 pompe roots 270 m³/h suivie d'une pompe primaire 60 m³/h), 3) colonne réactive pour la neutralisation des gaz réactif (GRC), 4) jauge baratron, 5) jauge Pyrani, 6) boîtier de commande des jauges, 7a) et 7b) ligne d'amenée des gaz, 8) et 9) vannes pneumatiques, 10) armoire de distribution des gaz, 11) débitmètres et vannes manuelles 12) cabinet pour les bouteilles de gaz réactifs, 13) bouteilles de gaz a) réactifs, b) non réactifs, 14) détecteurs de gaz réactifs et d'explosivité.

III.1.1 Le réacteur à arc DC: HCDCA.

Le réacteur HCDCA (*High Current Direct Current Arc*, cf. Figure III.2) utilisé est une version plus petite du réacteur de type BAI730D développé par Balzers pour la déposition assistée par plasma de couches minces de diamant sur des outils de coupe (mèches, plaquettes pour fraise ou tour). Un arc non auto-entretenu d'une longueur de 400 mm est établi entre une anode refroidie en cuivre 5) et un filament en tungstène chauffé 2) jouant le rôle de cathode. Afin de protéger le filament des gaz réactifs, ce dernier est placé dans une chambre d'ionisation 2) dans laquelle passe un flux d'argon (1200 sccm) et qui est séparée du reste du réacteur par un collimateur en tantale. Le courant de l'arc est fourni par une alimentation DC 4) de 220 A à 80 V. Pour certains procédés, il est nécessaire d'avoir un courant d'arc supérieur à 220 A, dans ce cas, on utilise un deuxième filament en parallèle avec le premier alimenté par une autre source semblable à la première.

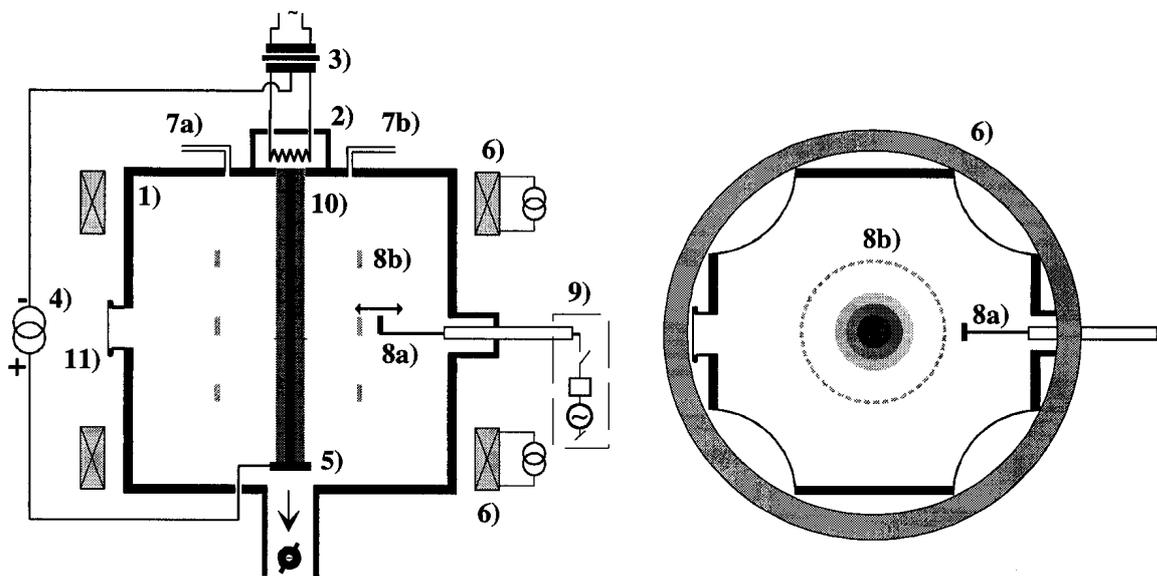


Figure III.2: *Vue de face et de dessus du réacteur HCDCA: 1) réacteur, 2) chambre d'ionisation avec filament, 3) transformateur de chauffage de la cathode 4) alimentation DC de l'arc, 5) anode, 6) bobines de champ magnétique et alimentation, 7a) et 7b) lignes d'amenée des gaz, 8) porte-substrat a) amovible et b) fixe, 9) système de polarisation, 10) plasma, 11) fenêtre d'observation.*

Le filament est chauffé par un courant alternatif fourni par un transformateur 3) connecté au réseau. Le filament est connecté au pôle négatif de l'alimentation DC de l'arc et l'anode au pôle positif. Un champ magnétique vertical est généré par deux bobines 6) placées dans une configuration de Helmholtz. Cette configuration assure une bonne homogénéité du champ magnétique dans la région de la décharge. La valeur du champ magnétique au centre varie de 0 à 250 Gauss.

La puissance dissipée dans le réacteur peut atteindre des valeurs supérieures à 20 KW. Afin de protéger les joints à vide et l'enceinte du réacteur de la surchauffe, ces dernières sont refroidies par un circuit d'eau d'un débit d'environ 40 l/min. Toutes les parties à l'intérieur du réacteur qui sont exposées au plasma (porte-substrat,...) sont en métal réfractaire (tungstène, molybdène, tantale) ou sont refroidies (anode,...). Le réacteur dispose de trois alimentations de gaz. La première alimente la chambre d'ionisation en argon et les deux autres alimentent l'arc depuis le haut du réacteur. L'utilisation de deux lignes séparées permet d'éviter la

détérioration des lignes de gaz due à la réaction spontanée entre le diborane et l'ammoniac. Le système de pompage est composé d'une pompe rotative de type "roots" et d'une pompe primaire. La régulation de la pression se fait en modifiant la vitesse de rotation de la pompe "roots". Tous les paramètres du réacteur (pression, courant d'arc, flux de gaz, température des échantillons, sécurités) sont gérés et enregistrés par un microcontrôleur programmable (SEAL™) relié à un ordinateur.

L'idée novatrice de ce réacteur vient du positionnement des substrats dans le réacteur. Ils sont placés concentriquement autour du plasma dans la région de diffusion. Ce système permet de placer une charge de plusieurs centaines de substrats lors de chaque procédé 8a) ou encore un substrat à la fois 8b). De plus, aucun système actif de contrôle de la température des échantillons (chauffage ou refroidissement) n'est utilisé. La température est mesurée via un thermocouple de type K. Selon les échantillons utilisés, il est placé derrière le substrat ou à l'intérieur [PED]. La température des échantillons est donnée essentiellement par l'équilibre entre le chauffage lié au gaz et à la recombinaison des espèces atomiques (H, N) à la surface et le refroidissement par rayonnement et par conduction thermique. Expérimentalement, la température des échantillons dépend des gaz utilisés ainsi que de leurs flux, du courant d'arc et de la distance au centre du réacteur.

Lors de certains procédés, nécessitant un bombardement ionique du film lors de sa croissance, un système de polarisation radiofréquence des échantillons 9) a été utilisé. Ce système est semblable en tout point à l'alimentation électrique de PADEX (cf. Figure III.3). Dans ce cas, le potentiel négatif imposé au substrat est égal au potentiel d'autopolarisation (cf. chapitre IV). La mise en place des porte-substrats, des substrats et la maintenance de l'enceinte à vide nécessite un accès à l'intérieur du réacteur. Celui-ci se fait par le sommet du réacteur en soulevant le couvercle supérieur avec un système de levée pneumatique. Pour la déposition des couches minces, la démarche expérimentale a été la suivante:

- Allumage de la décharge en argon pur.
- Ouverture des débitmètres des autres gaz (hydrogène, azote et/ou ammoniac). Le flux des précurseurs du dépôt (silane ou composée de bore) reste nul afin d'éviter tout dépôt avant que le substrat n'ait atteint la température désirée.
- Phase d'attente de la stabilisation de la température du substrat et des parois du réacteur (généralement 1000 s).
- Ouverture des vannes des précurseurs de la déposition. Les températures sont stables, le dépôt peut commencer. Mise en marche de la polarisation si nécessaire.

Les différents paramètres utilisés pour les dépositions dans HCDCA sont résumés à la table I.

Table I. Valeurs typiques des paramètres d'opération de HCDCA.

Gaz utilisés	argon + ammoniac, azote, diborane, hydrogène, silane
Flux total	maximum 5000 sccm
Tension d'arc	50-90 V
Courant d'arc	80-250 A
Chauffage filament	250 A / 6 V
Champ magnétique	0-250 Gauss, généralement 100 Gauss
Température du substrat	400-1000 °C
Tension d'autopolarisation	maximum -450 V
Pression	1.5 mbar

III.1.2 Le réacteur à plasma radio-fréquence capacitif: PADEX.

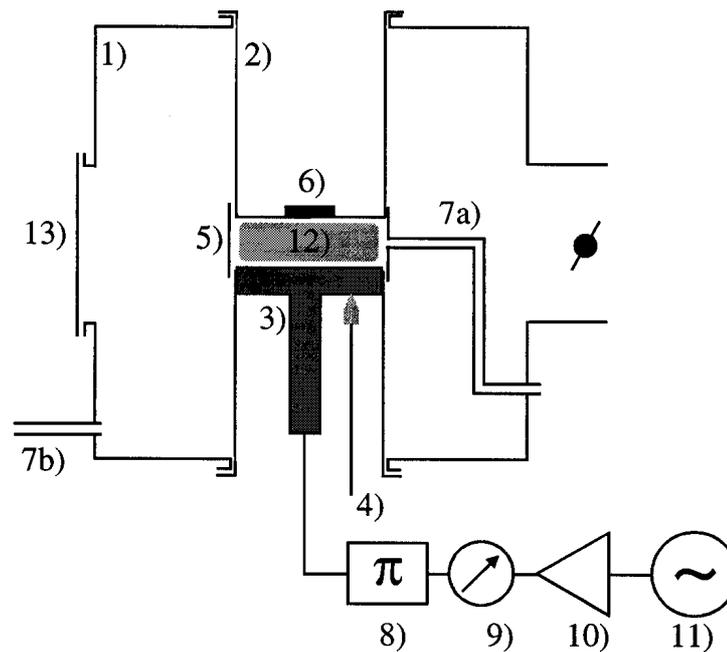


Figure III.3: Vue de face du réacteur PADEX: 1) réacteur, 2) électrode de masse, 3) électrode rf, 4) sonde passive de tension RF, 5) écran, 6) substrat, 7a) et 7b) ligne d'amenée des gaz, 8) boîte d'accord d'impédance, 9) puissance mètre, 10) amplificateur rf, 11) générateur rf, 12) plasma, 13) fenêtre d'observation.

Le réacteur PADEX (*Plasma Assisted Deposition EXperiment*) (cf. Figure III.3) est un réacteur de laboratoire originellement construit pour l'étude de la déposition de silicium amorphe hydrogéné dans des plasmas de silane. Dans le cadre de cette recherche, il a été utilisé pour l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge d'un plasma de dépôt de films de nitrure de bore (cf. chapitre IV.4). Le plasma produit est une décharge radiofréquence capacitive à 13,56 MHz entre deux électrodes cylindriques de diamètre 130 mm séparées d'une distance de 30 mm. L'électrode de masse peut être chauffée jusqu'à 400 °C et l'enceinte cubique (40 cm d'arête) du réacteur jusqu'à 80°C. C'est sur l'électrode de masse qu'ont été placés les substrats. L'espace inter-électrodes est entouré d'un écran 5) mis à la masse afin que le plasma reste confiné dans cet espace. Seules deux ouvertures permettent un accès optique au plasma. Afin d'éviter la détérioration des lignes de gaz due à la réaction spontanée entre le diborane et l'ammoniac, deux lignes de gaz indépendantes (7a) et b)) alimentent le réacteur. Contrairement à d'autres types de réacteur semblables (KAIIs [SAN] ou BEPEX), il n'y a qu'un système de pompage pour assurer à la fois le vide de base ($<10^{-6}$ mbar) et le pompage durant l'expérience. Le contrôle de la pression se fait en modifiant la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire. L'alimentation RF comprend un générateur radiofréquence 11), un amplificateur 10) (découplé DC) et une boîte d'accord d'impédance 8) (circuit π avec une inductance fixe en série et deux capacités variables en parallèle). Une sonde passive de tension rf 4) est positionnée directement sur l'électrode, de l'autre côté de la surface exposée au plasma. Un oscilloscope permet la mesure de la tension RF pic-à-pic et de la tension continue d'autopolarisation. Les paramètres d'opération sont résumés dans la table II.

Table II. Valeurs typiques des paramètres d'opération de PADEX.

Gaz utilisés	ammoniac, argon azote, diborane
Flux total	maximum 100 sccm
Densité de puissance rf	maximum 0.6 W/cm ²
Température du substrat	200, 400 °C
Température de l'enceinte	80°C
Pression	0.5 Torr

III.2 Les diagnostics du plasma et les méthodes de mesure.

On peut distinguer deux types d'utilisation différente des diagnostics plasma lors de dépôts PACVD: la caractérisation des réactions qui ont lieu dans le plasma et le contrôle du procédé. Le premier type vise la compréhension des phénomènes qui surviennent dans le plasma ainsi que leur incidence sur la qualité des couches déposées. Ces études nécessitent la détermination des caractéristiques du plasma telles que les températures et densités des électrons et des espèces lourdes (molécules, atomes, ions), ainsi que les réactions chimiques qui ont lieu en phase gazeuse. Le second type est utilisé pour mesurer les paramètres clés du plasma (pressions partielles, températures,...) afin de contrôler la reproductibilité du procédé et de pouvoir déterminer durant la déposition si tous les paramètres du plasma évoluent de manière adéquate ou si un problème est intervenu durant la déposition pouvant détériorer la qualité de la couche. Le genre des diagnostics utilisés dans les deux cas peut être semblable, mais les exigences sont toutefois différentes. En effet, pour contrôler le procédé, les diagnostics utilisés doivent répondre à deux critères de base: *simple et évident*. Simple dans le sens où ils doivent être simples d'utilisation et évident signifiant que les résultats que nous donnent ce diagnostic doivent être aisément interprétables. Par contre, pour améliorer la compréhension du plasma, on peut avoir recours à tous les types de diagnostics afin de nous permettre une caractérisation optimale du plasma et ceci quelle que soit la complexité d'utilisation ou d'interprétation.

III.2.1 La spectroscopie optique d'émission.

La spectroscopie optique d'émission est une technique non intrusive, non perturbatrice basée sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma. Avec cette technique, les différentes espèces excitées dans le plasma peuvent être identifiées et, sous certaines conditions, une estimation de la température de ces espèces peut être obtenue.

Dispositif expérimental.

Le dispositif de spectroscopie optique est schématisé à la Figure III.4. Selon la résolution spectrale désirée deux montages ont été utilisés:

1. Basse résolution (>2nm): monochromateur de longueur focale 0.275 m, réseaux: 150, 600, 1200 traits/mm. Entrée: fibre optique en quartz, détecteur: barrette de

photodiodes (EG&G), refroidies par un élément Peltier, rôle: identification des espèces excitées dans le plasma.

- Haute résolution ($\geq 0.05 \text{ \AA}$): monochromateur de longueur focale 2 m (Sopra). réseau: 1200 traits/mm. Entrée: miroir et lentille, détecteur: photomultiplicateur, rôle: mesure des températures rotationnelles et translationnelles du gaz.

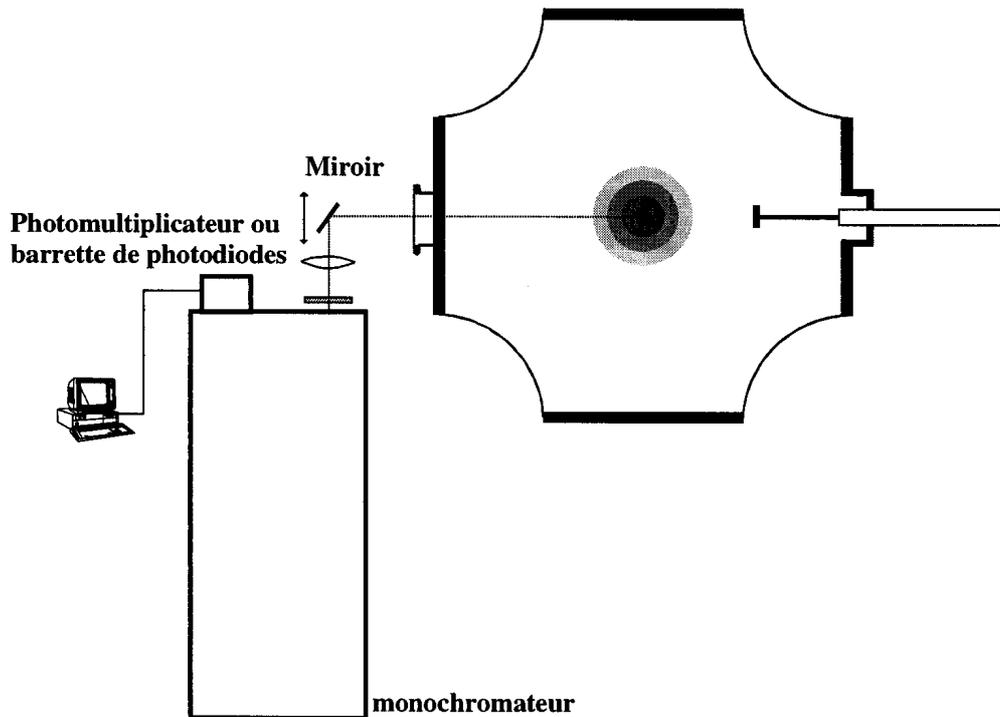


Figure III.4: Montage expérimental pour la spectroscopie optique d'émission à haute résolution.

Calcul de la température par spectroscopie optique d'émission.

Les sections suivantes présentent deux méthodes spectroscopiques permettant le calcul de température du gaz des espèces gazeuses excitées. Il s'agit de la mesure de la température translationnelle de l'atome d'hydrogène par élargissement Doppler des raies de Balmer et de la température rotationnelle du cation d'azote (N_2^+) par mesure de la répartition des intensités dans une bande rovibrationnelle.

Elargissement de raie: Effet Doppler.

L'observation d'une source lumineuse avec un spectroscope de résolution suffisamment élevée, montre une largeur des raies observées qui ne dépend pas uniquement du pouvoir de résolution de l'appareil, mais également des propriétés de la source. Il existe trois causes principales de l'élargissement des raies autres que l'élargissement naturel de la raie:

1. L'élargissement de pression: Avec l'augmentation de la pression (correspondant à une plus grande densité d'atomes, d'ions et d'électrons dans le plasma), les collisions sont plus fréquentes parmi les espèces radiatives donnant naissance à un élargissement appelé élargissement de pression.
2. L'élargissement Stark: Quand les particules chargées sont présentes en quantité significative, elles génèrent des micro-champs électriques perturbants les niveaux normaux d'énergie aboutissant à un élargissement des raies.
3. L'élargissement Doppler: Lorsque qu'une source monochromatique (espèce excitée) se déplace avec une vitesse v dans la direction d'observation, on observe un déplacement de la fréquence d'émission de la raie d'une valeur $v v_0/c$ par rapport à la fréquence ν_0 de la source au repos. Le déplacement aléatoire des atomes cause un élargissement des raies émises par ceux-ci. Si la distribution des vitesses est de type Maxwellienne, le profil de la raie est donné par:

$$P_D(\lambda) = \frac{1}{\Delta\lambda_p \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_p}\right)^2\right] \quad (\text{éq. III.1})$$

où

$$\Delta\lambda_p = \lambda_0 \left(\frac{2kT}{mc^2}\right)^{1/2} \quad (\text{éq. III.2})$$

où m est la masse de l'atome et T en K. La largeur à mi-hauteur de la raie (FWHM) est donnée par:

$$2\delta_D = 2\Delta\lambda_p (\ln 2)^{1/2} = 7.16 \cdot 10^{-7} (\lambda_0 \sqrt{T/M}) \quad (\text{éq. III.3})$$

où M est la masse atomique (en g) et δ_D est exprimée dans les unités de λ_0 .

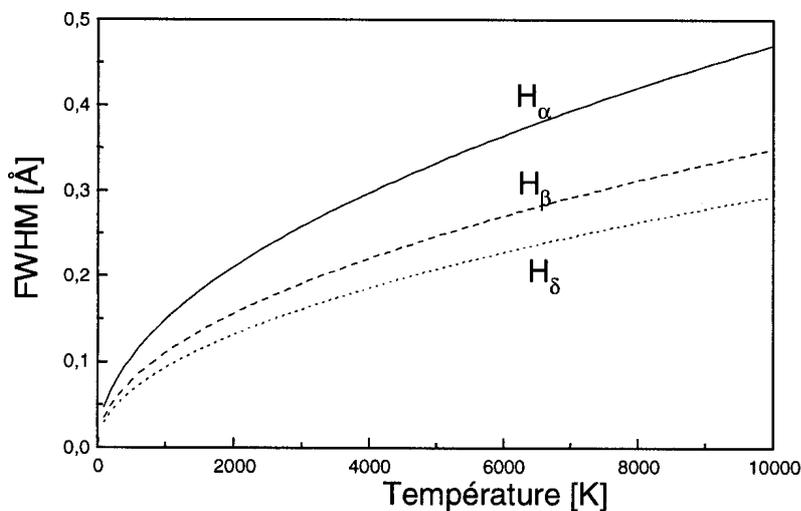


Figure III.5: *Élargissement Doppler pour trois raies de l'hydrogène de la série de Balmer. La structure fine de H α n'est pas prise en compte (cf. [PED]).*

La relation (III.3) montre la dépendance avec la racine carrée de la masse des particules radiatives. L'élargissement Doppler est donc favorisé pour les espèces légères. La Figure III.5 montre cet élargissement pour trois raies de l'hydrogène dans le visible. La proportionnalité de l'élargissement avec la longueur d'onde implique que le δ_D de $H\alpha$ (6563 Å) est plus prononcé que pour les deux autres raies $H\beta$ (4863 Å) et $H\delta$ (4102 Å). Les résultats de température de l'hydrogène atomique mesurée par cette méthode présentés ultérieurement tiennent compte de la structure fine de la raie $H\alpha$ [PED].

Calcul de la température rotationnelle du cation d'azote (N_2^+).

La température d'une molécule excitée peut être calculée de différentes manières. La température rotationnelle (T_{rot}) est déterminée à partir de l'intensité relative des raies rotationnelles dans une même bande moléculaire et la température vibrationnelle (T_{vib}) est déterminée sur la base de la mesure des intensités relatives des bandes vibrationnelles. A l'équilibre thermodynamique, ces deux températures sont égales à la fois à la température du gaz (T_{gaz}) et à la température électronique (T_{elec}). Dans notre plasma hors équilibre, les températures s'échelonnent comme suit [KON]:

$$T_{elec} > T_{vib} \geq T_{rot} \geq T_{gaz} \quad (\text{éq. III.4})$$

Dans le cas de plasmas froids à basse pression, les répartitions des niveaux d'énergies rotationnelles et translationnelles suivent généralement une distribution Boltzmannienne alors que les énergies vibrationnelles et électroniques dévient de cette distribution. Le fait que ces températures ne soient pas toutes égales impliquent que ce ne sont pas de vraies températures au sens strict du terme, on parle alors de *températures effectives*.

Les parties suivantes, introduisent les notions nécessaires à la compréhension de la méthode utilisée pour déterminer la température rotationnelle du N_2^+ . Afin de comprendre l'effet de la température sur les spectres d'émission des bandes moléculaires, nous avons modélisé le spectre d'émission de la bande (0,0) du N_2^+ . La mise au point du modèle passe par trois étapes. La première consiste à déterminer la position des différentes raies dans une bande et de les numéroter. La seconde étape détermine l'intensité des différentes raies en fonction de la température et la dernière tient compte des effets de recouvrement des raies liés à la résolution limitée du spectroscopie optique.

Classification du spectre moléculaire.

Dans cette partie, nous nous limiterons à traiter le cas d'une molécule diatomique. Un état électronique est déterminé par les électrons des couches extérieures des atomes qui constituent la molécule. En particulier, le niveau d'énergie dépend des nombres quantiques n , l , m et λ , où λ est la projection du moment angulaire quantique (l) de chaque électron le long de l'axe inter nucléaire. La somme de tous les λ est le nombre quantique axial Λ , qui est le premier paramètre à déterminer l'état. Selon les valeurs de Λ , les états sont désignés par Σ , Π , Δ , comme le montre le tableau suivant:

Nombre quantique axial Λ	0	1	2	3	4	...
Désignation de l'état moléculaire	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

Λ prend des valeurs allant de 0, 1, 2,...L, où L est la résultante du moment angulaire des électrons. Quand différents états électroniques de la même molécule possèdent le même L, les symboles grecs sont précédés par une lettre romaine majuscule. L'état fondamental est désigné par X, tandis que les autres sont notés A, B, C,... avec l'accroissement de l'énergie.

Les spins des électrons se combinent pour former un moment total de spin \bar{S} . Le nombre quantique correspondant, S, peut être un entier ou une fraction selon la parité ou non du nombre total d'électrons. Le nombre quantique de spin Σ (à ne pas confondre avec l'état moléculaire) est obtenu en projetant tous les nombres quantiques de spin s de chaque électron sur l'axe internucléaire. Σ peut prendre 2S+1 valeurs différentes, la quantité 2S+1 est appelée multiplicité. Elle est indiquée par un chiffre en exposant à gauche de la lettre grecque dénotant Λ . Par exemple, $B^2\Sigma_u^+$, est un état électronique excité (B) de multiplicité 2 (d'où S=1/2) avec $\Lambda=0$ (état Σ). Le + et le u indiquent les changements ou non de signe de la fonction propre par réflexion [HER], [BOU].

Généralités et position des raies.

Les molécules peuvent être excitées vibrationnellement et rotationnellement, ceci en plus des excitations électroniques «classiques» des atomes. La solution des équations de Schrödinger nous montre que seules des valeurs discrètes d'énergie peuvent être atteintes. Les spectres d'émission optique observés dans le visible ne peuvent pas être interprétés comme de simples spectres rovibrationnels comme dans le cas de l'infrarouge. Ces fréquences sont d'ailleurs trop grandes pour être des fréquences rotationnelles ou vibrationnelles. En effet, ces énergies sont de l'ordre de 0.1 eV pour les niveaux vibrationnels et 0.01 eV pour les niveaux rotationnels alors que les états électroniques sont de l'ordre de quelques eV. En fait, ces spectres dans le visible sont interprétés comme étant dus à des transitions électroniques des molécules [HER].

L'énergie totale E d'une molécule peut être approximée (Born-Oppenheimer [COH]) comme étant la somme de la composante électronique (E_e), vibrationnelle (E_v) et rotationnelle (E_r),

$$E = [E_e + E_v + E_r] \quad (\text{éq. III.5})$$

On peut récrire cette expression en terme de nombre d'onde ($1/\lambda$ où λ est la longueur d'onde), respectivement:

$$\sigma = [T_e + G(v) + F(J)] \quad (\text{éq. III.6})$$

Où v et J sont respectivement le nombre quantique vibrationnel et rotationnel. Pour les vibrations et rotations de la molécule dans différents états électroniques, en utilisant le modèle du "vibrating rotator" [HER] et en tenant compte des corrections dues aux interactions entre les rotations et les vibrations ainsi que l'interaction entre le moment angulaire du noyau et le moment angulaire électronique, on obtient:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (\text{éq. III.7}) \text{ et } (\text{éq. III.8})$$

$$F(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + (A - B_v) \Lambda^2 + \dots$$

avec

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{éq. III.9}) \text{ et } (\text{éq. III.10})$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Le spectre d'émission de molécules excitées consiste en des bandes spectrales dues aux états électroniques, vibrationnels et rotationnels. Chaque raie dans une bande correspond à une transition entre niveaux rotationnels. Les transitions entre les niveaux vibrationnels déterminent la structure de la bande. La Figure III.6 illustre deux différents états électroniques avec leurs niveaux rotationnels et vibrationnels.

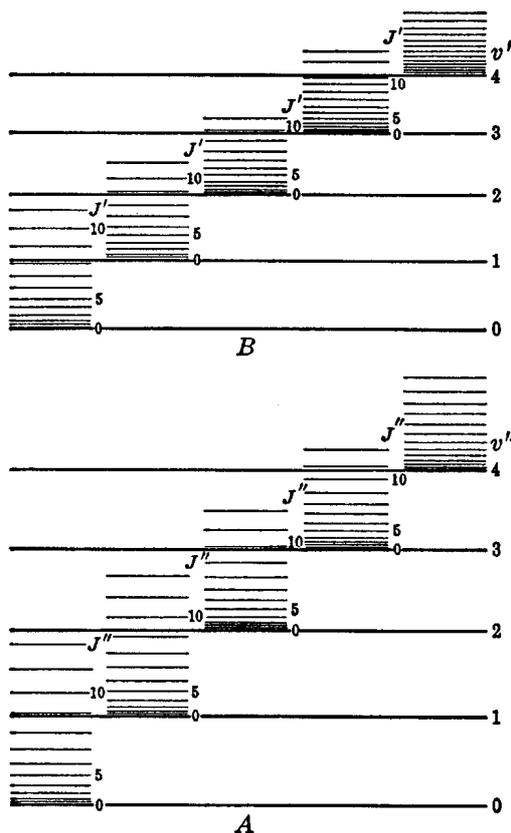


Figure III.6: Représentation schématique des niveaux rotationnels et vibrationnels de deux états électroniques A et B d'une molécule, tiré de [HER].

En utilisant (III-6) avec pour l'état initial (désigné par ') et final (") (en émission), le nombre d'onde des raies spectrales correspondant à des transitions entre deux états électroniques est donné par:

$$\sigma = (T'_e - T''_e) + (G' - G'') + (F' - F'') \quad (\text{éq. III.11})$$

Les règles de sélection pour les transitions rotationnelles sont [HER] avec $\Delta J = J' - J''$:

$$\Lambda = 1, \Delta J = \pm 1$$

$$\Lambda = 0, \Delta J = 0, \pm 1$$

(*éq. III.12*)

Les séries de raies pour lesquelles les ΔJ sont les mêmes s'appellent branche P, Q et R pour $\Delta J = 1, 0, -1$ respectivement. Une bande représente la somme de toutes les raies (P, Q et R) appartenant à une transition électronique et une transition vibrationnelle ν spécifique.

A partir des équations (III.7)-(III.12) et des valeurs tabulées ([HER], cf. table III), il est possible de trouver la position des raies d'une bande et de numéroter (J) ces dernières. La relation (III.17) développée ultérieurement pour la bande (0,0) du N_2^+ en est une illustration (cf. Figure III.7) Il est à noter que pour trouver la longueur d'onde de ces raies, il faut utiliser la conversion suivante due à l'indice de réfraction de l'air différent de celui du vide:

$$\lambda_{\text{air}} [\text{\AA}] = \frac{(10^8 - 27300)}{\sigma [\text{cm}^{-1}]} \quad (\text{éq. III.13})$$

Table III: Constantes électroniques, vibrationnelles et rotationnelles des états $B^2\Sigma_u^+$ et $X^2\Sigma_g^+$ du N_2^+ . Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . [BOU].

Etat	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	D_e	β_e	r_e	σ_0
$B^2\Sigma_u^+$	25461.5	2419.84	23.19	-0.5375	2.083	0.0195	-	-	0.1075	B X 25566.0
$X^2\Sigma_g^+$	0	2207.19	16.14	-0.0400	1.9328	0.0208	$5.75 \cdot 10^{-6}$	$0.29 \cdot 10^{-6}$	0.1118	-

Distribution de l'intensité dans la structure rotationnelle.

Si l'on suppose que les états rotationnels sont en équilibre thermodynamique et que les excitations sont purement thermiques, l'intensité des raies peut s'écrire:

$$I_{\text{émission}} \propto S_J \exp\left(\frac{-F(J')hc}{KT_{\text{rot}}}\right) \quad (\text{éq. III.14})$$

où S_J est la force de raie.

La partie exponentielle provient de la distribution de Boltzmann des états, alors que le S_J tient compte notamment de leur dégénérescence.

Comme exemple, on considère la transition $^1\Sigma - ^1\Sigma$, qui ne comporte pas de branche Q². On obtient pour les intensités des branches R et P (cf. Figure III.7) en tenant compte uniquement du premier terme (dominant) de (III.8) et (III.14), avec $J=J''$:

² $\Delta J=0$ est interdit, car $\Lambda=0$ pour les deux états électroniques.

$$\left(\begin{array}{c} I_R \\ I_P \end{array} \right)_{\infty} \left(\begin{array}{c} (J+1) \exp\left(\frac{-(J+1)(J+2)B'hc}{kT_{\text{rot}}} \right) \\ J \exp\left(\frac{-(J-1)JB'hc}{kT_{\text{rot}}} \right) \end{array} \right) \quad (\text{éq. III.15})$$

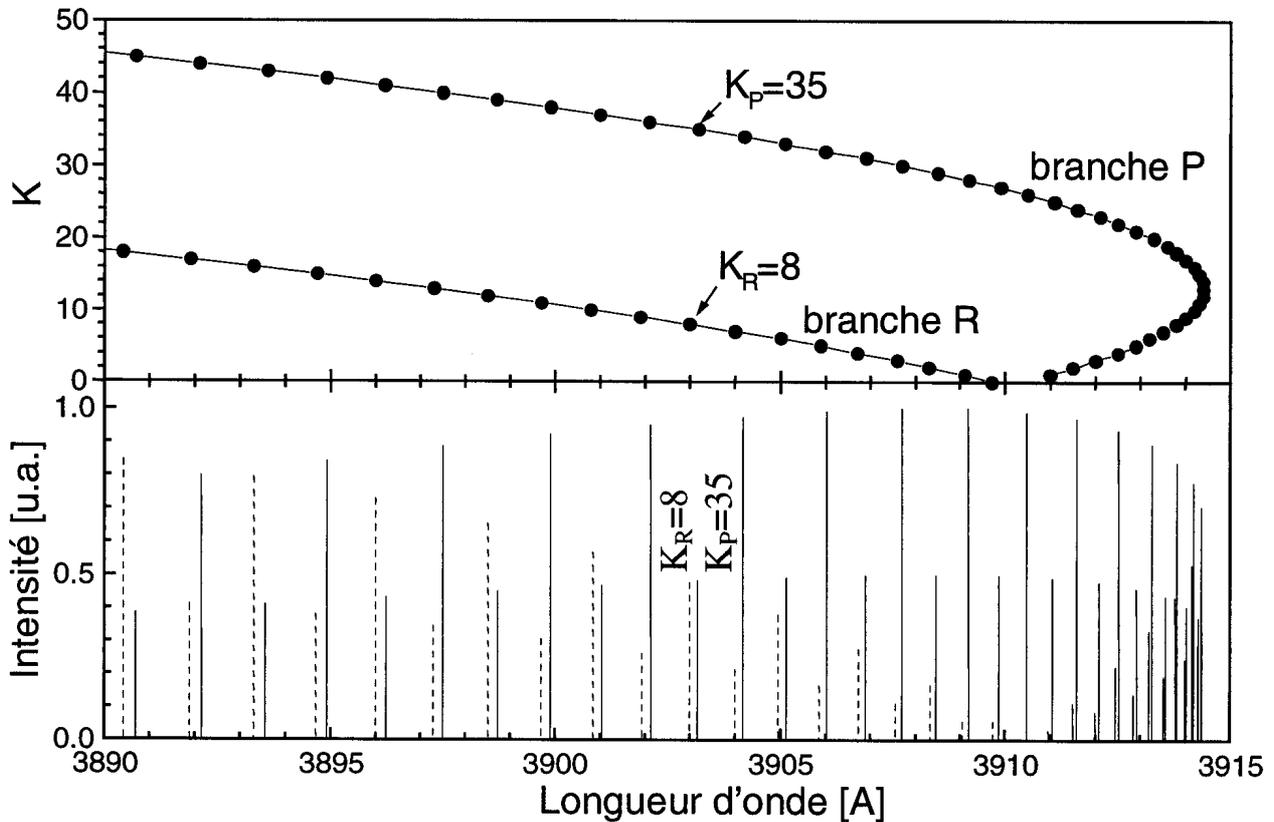


Figure III.7: Haut: Parabole de Fortrat pour la bande 0-0 de la transition $B^2\Sigma_u^+ X^2\Sigma_g^+$ du N_2^+ , donnant la position et la numérotation des raies rotationnelles de cette transition. Les raies sont numérotées par K et non pas J (cf. plus loin). Bas: Intensité des raies rotationnelles pour les branches P et R avec une température rotationnelle de 5000 K. L'alternance d'intensité des niveaux entre les K pairs et impairs est liée à la différence de population entre les états symétriques et antisymétriques.

Calcul de la température rotationnelle.

Il existe diverses méthodes pour évaluer cette température à partir du spectre. Le maximum d'intensité dans une branche se déplace vers les J (ou K) plus élevés avec l'augmentation de la température comme le montre la Figure III.8. Ainsi la position du maximum d'intensité donne une indication de la température.

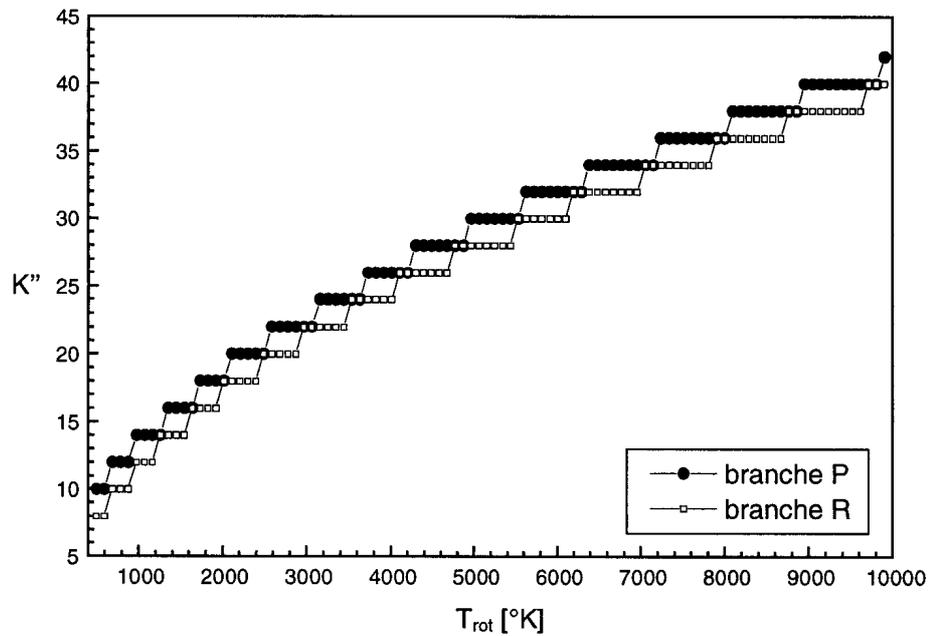


Figure III.8: Relation entre la température rotationnelle (T_{rot}) et la valeur K'' de la raie d'intensité maximum dans la bande (0,0) du N_2^+ . On remarque la précision limitée de cette mesure liée à la discrétisation des états.

On peut aussi déterminer pour quelles valeurs de J (ou K) les intensités de deux raies assez proches de deux branches (par exemple les branches P et R, cf. Figure III.7) d'une même bande sont presque égales. Cette position se déplace vers des J (ou K) plus élevés avec l'augmentation de la température (cf. Figure III.9).

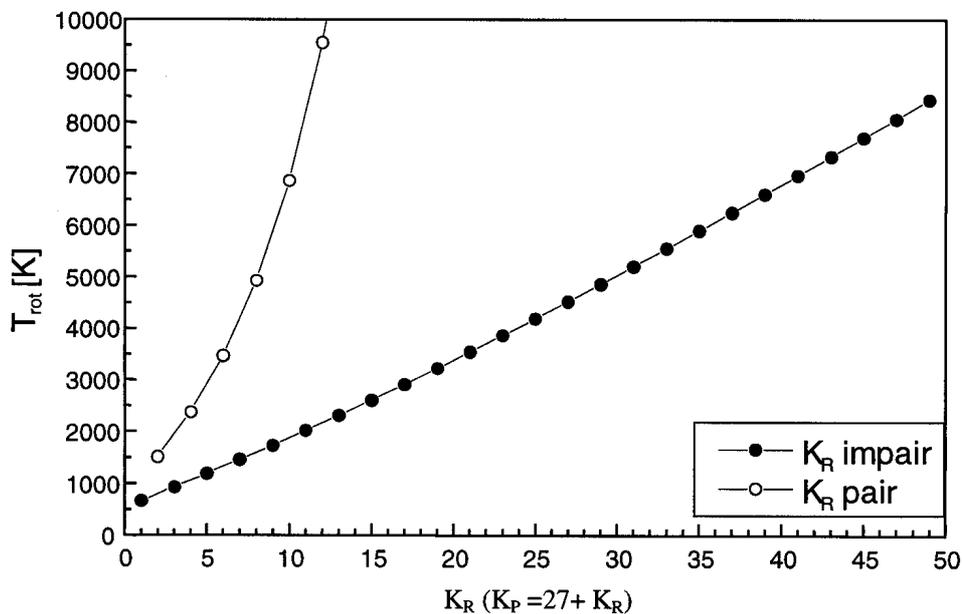


Figure III.9: Relation entre la température rotationnelle (T_{rot}) et la valeur (K_R) de la raie de la branche R dont l'intensité est égale à celle de la raie $K_P = 27 + K_R$ de la branche P. La différence entre les K_R pairs et impairs est liée à l'alternance d'intensité des niveaux symétriques et antisymétriques.

La Figure III.10 montre la simulation d'un spectre d'émission de la bande (0,0) du N_2^+ . Les raies adjacentes de la branche R et P sont telles que $K_P = K_R + 27$. On remarque que les raies $K_P = 8$ et $K_R = 35$, ainsi que $K_P = 31$ et $K_R = 58$ et $K_P = 29$ et $K_R = 56$ sont quasiment de même intensité. En utilisant la Figure III.9, on peut déduire une température comprise entre 4800 K et 5200 K. Les valeurs de K pour les maximums d'intensité des bandes P et R sont respectivement $K_P = 30$ et $K_P = 28$ aboutissant à une température comprise entre 5000 et 5500 K en utilisant la Figure III.8.

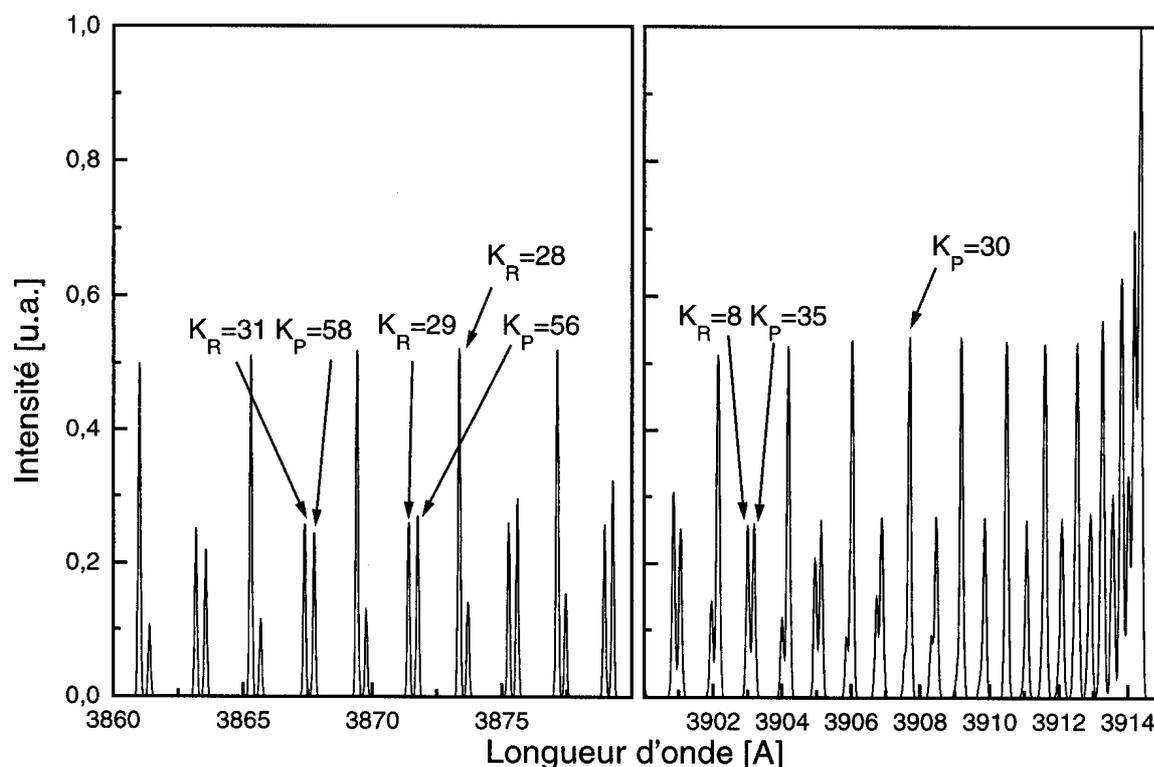


Figure III.10: Simulation de la bande (0,0) de N_2^+ avec $T_{rot} = 5000$ K. Les raies de la branche P sont numérotées par K_P et les raies de la branche R par K_R .

Ces méthodes sont assez rapides, mais leur précision reste malgré tout limitée. Une technique plus précise utilise la distribution de l'intensité des différentes raies de la bande. En effet, en récrivant (III.14), on obtient:

$$\log\left(\frac{I_{\text{émission}}}{S_J}\right) = \text{const} - \left(\frac{B'_v J'(J'+1)h_c}{kT_{\text{rot}}}\right) \quad (\text{éq. III.16})$$

En représentant sur un graphique, le terme de droite en fonction de $J'(J'+1)$ il est alors possible de déterminer la température rotationnelle d'une molécule à partir de la pente de la droite obtenue (cf. Figure III.11). Dans le cas du premier système négatif du N_2^+ , avec les valeurs de la table III, la pente de la droite est approximativement égale à $3/T_{rot}$.

Les résultats exprimés ci-dessus ne sont valables que pour des excitations purement thermiques, i.e. la distribution des états des molécules est donné par le facteur de Boltzmann et le poids statistique. Cependant, il a été observé [HER] que la distribution des intensités

dans le cas d'une décharge électrique (plasma) est du même type. En effet, les niveaux rotationnels sont peu perturbés par les collisions des molécules avec les électrons, car le moment angulaire de la molécule ne change quasiment pas due à la faible masse de l'électron.

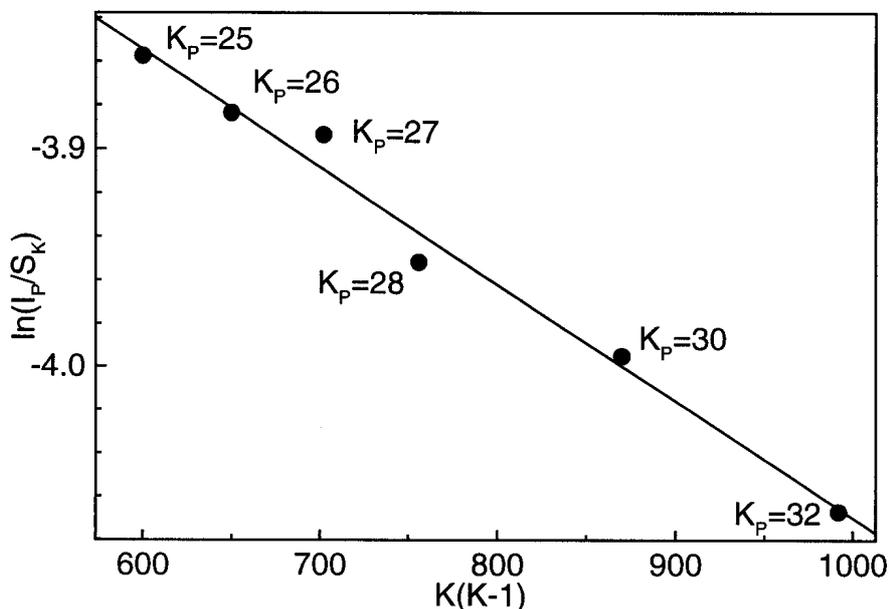


Figure III.11: Régression linéaire faite à partir du spectre expérimental de la Figure III.13 a) de la bande (0,0) du (1-) de N_2^+ . On a tenu compte des raies de la branche P ayant comme valeur 25, 26, 27, 30, 32. La pente de la droite donne une valeur de T_{rot} égale à 5500 K. Dans ce graphique, $K=K''$ et $K'=K''+1$ ($\Delta K=1$, pour la branche P). Le bon alignement relatif des points suggère une distribution Boltzmannienne des états rotationnels.

Simulation de la bande.

Pour déterminer la température rotationnelle d'une espèce excitée à partir de (III.16), le choix des raies "thermométriques" utilisées est primordial. Cette partie montre quelles raies de la bande (0,0) du premier système négatif (1-) du N_2^+ à 3914.4 Å ont été choisies et pour quelles raisons. Cette bande correspond à une transition électronique entre l'état excité $B^2\Sigma_u^+$ et l'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$. Ces états obéissent au couplage (b) de Hund (type de couplage entre les moments angulaires) [HER]. Dans ce cas, $S=1/2$ et $J=K\pm 1/2$. Les règles de sélection pour K donnent $\Delta K = \pm 1, \Delta K = 0$, étant interdit pour les niveaux Σ . La séparation entre deux sous-niveaux J, pour un K donné, est très petite en comparaison avec la séparation de deux niveaux rotationnels. Ainsi, avec une résolution du monochromateur choisie à ~ 0.1 Å, on obtient une structure identique à celle d'une bande $^1\Sigma-^1\Sigma$, sauf que les raies sont numérotées par K et non plus J. Ainsi, l'on obtient une branche P et R comme mentionné précédemment sauf que chacune de ces raies est en fait composée de trois composantes dues aux ΔJ [BOU] (cf. Figure III.12).

Avec (III.11) (III.13) (III.15) et les différentes constantes spectroscopiques de la transition considérée (cf. table III), il est possible de simuler la bande. La position des raies des branches P et R est donnée par:

$$\begin{aligned} \sigma_P(K) &= \sigma_0' - (B_v' + B_v'')K + (B_v' - B_v'' - D_v' + D_v'')K^2 + \dots \\ \sigma_R(K) &= \sigma_0' + (2B_v' - 4D_v') + (3B_v' - B_v'' - 12D_v')K \\ &\quad + (B_v' - B_v'' - 13D_v' + D_v'')K^2 + \dots \end{aligned} \tag{éq. III.17}$$

où σ_0' est le nombre d'onde pour $J'=J''=0$. La règle de sélection $\Delta K = \pm 1$ donne $K=1$ pour la plus petite valeur de la branche P ($\Delta K=-1$) et $K=0$ pour la branche R ($\Delta K=+1$)
 L'alternance d'intensité des raies rotationnelles vient du fait que les raies avec K (K'') pair sont deux fois plus peuplées que celles avec K (K'') impair. Cet effet est lié au spin nucléaire. Dans le cas du N_2^{14} les niveaux symétriques sont deux fois plus peuplés que les niveaux antisymétriques.

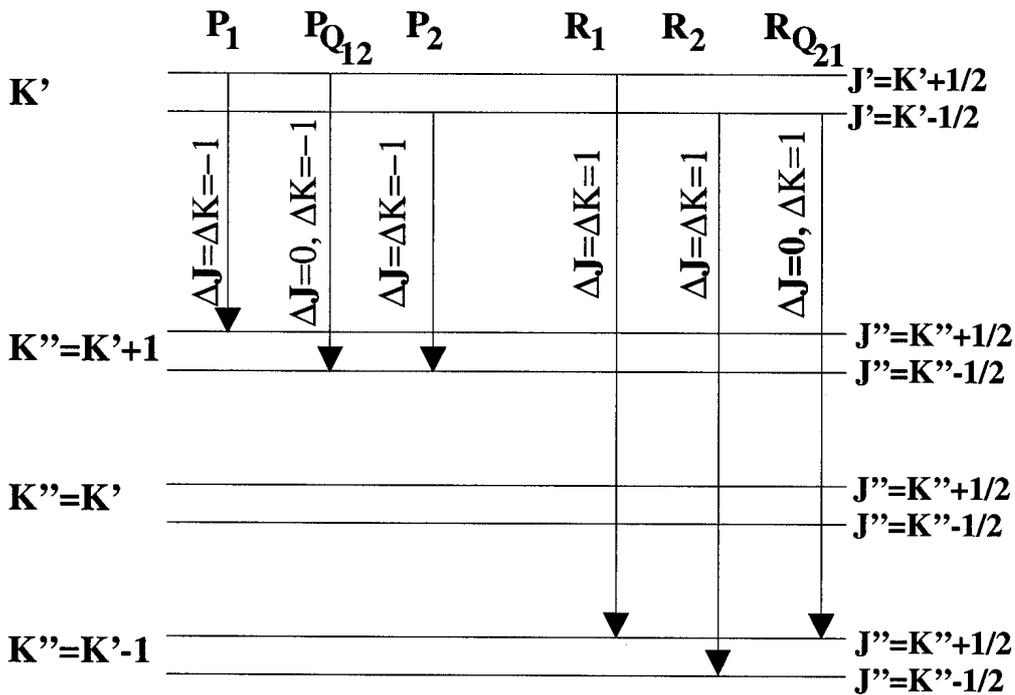


Figure III.12: Transitions rotationnelles pour les raies principales ($\Delta K = \Delta J$) et satellites ($\Delta K \neq \Delta J$) du N_2^+ (1-).

Pour obtenir un spectre réel, il faut encore tenir compte de l'élargissement des raies provenant de la résolution limitée du spectroscopie ainsi que d'autres phénomènes (effet Doppler, Stark,...) qui sont négligeables dans notre cas. La conséquence de la résolution non infinie du monochromateur est la convolution des raies avec une gaussienne ayant comme largeur à mi-hauteur le profil de l'appareil. La Figure III.13 montre une comparaison entre un spectre réel et simulé.

Pour calculer la température rotationnelle du N_2^+ , nous avons utilisé la relation (III.16) pour la branche P en utilisant les raies 25, 26, 27, 28, 30 et 32, ceci afin de limiter tout problème de recouvrement de ces raies comme le montre la Figure III.7. En effet, à ces températures, pour $K_p > 32$ (respectivement $K_p < 25$), on a une superposition qui devient non négligeable des raies de la branche R (P) avec $K_p = K_R + 27$ ($K_p \text{ superposé} = 24 - K_p$).

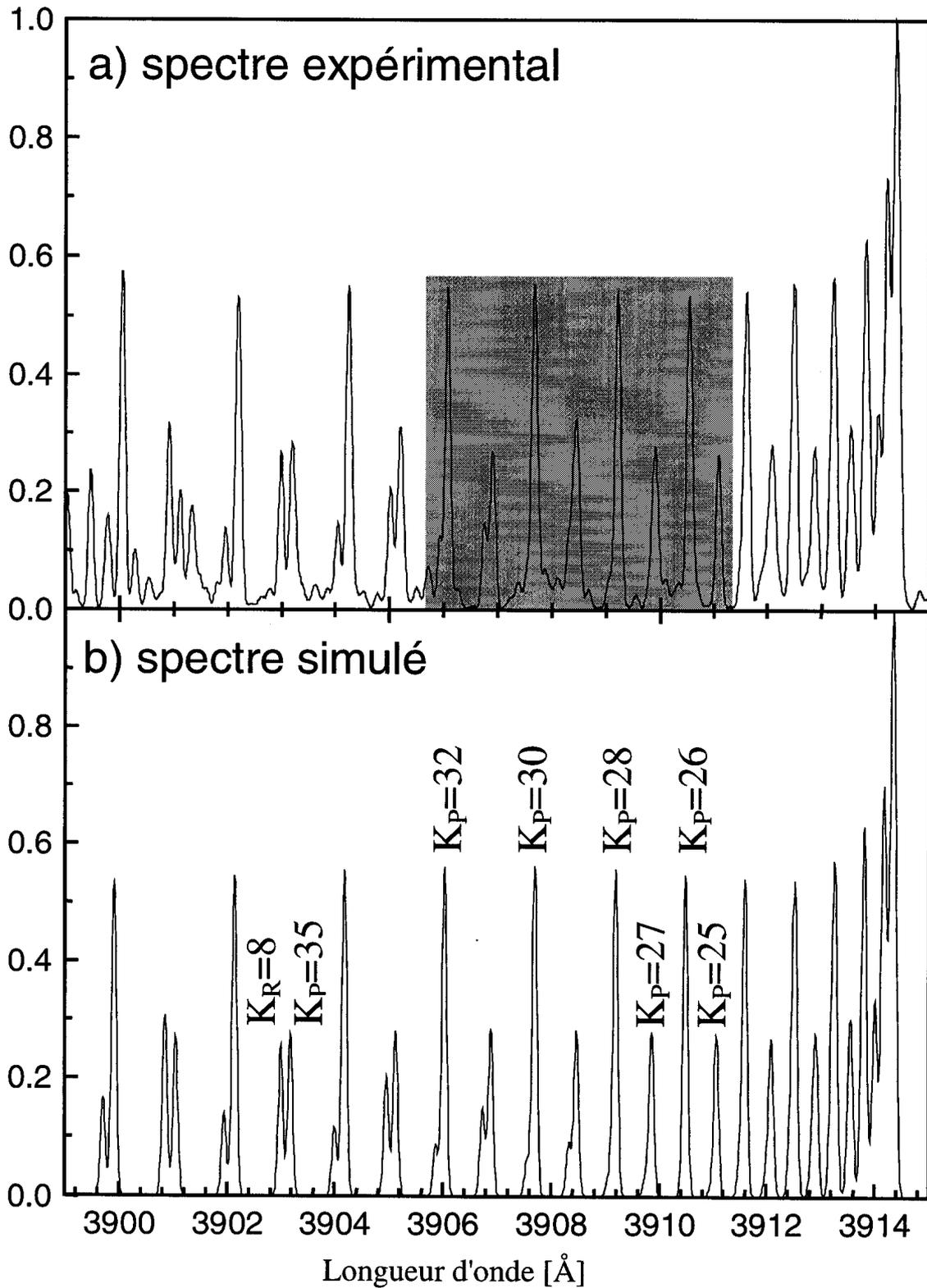


Figure III.13: Comparaison entre a) un spectre expérimental et b) simulé avec $T_{rot}=5500$ K et une résolution de 0.105 Å. La zone plus foncée représente la région spectrale utilisée pour calculer la température rotationnelle. Vers 3900 Å, la perturbation par l'état 2π conduit à l'apparition de nouvelles raies, ou dédoublement des niveaux perturbés dont la simulation n'a pas tenu compte [BOU].

III.2.2 La double sonde.

L'utilisation d'une double sonde, composée de deux sondes de Langmuir polarisées l'une par rapport à l'autre, permet de déterminer la température et la densité électroniques d'un plasma. Son utilisation ne nécessite pas de point de référence comme une anode par exemple contrairement à la sonde simple. De plus, dû à son principe, le courant tiré par chaque sonde ne peut dépasser le courant ionique de saturation limitant ainsi fortement les effets perturbateurs de la sonde sur le plasma [HIN]. Cependant, cette sonde possède deux inconvénients dont il faut être conscient. En effet, pour utiliser cette sonde, il faut que tout le système d'alimentation et de mesure soit flottant. De plus, seuls les électrons rapides de la queue de la distribution sont collectés ce qui peut induire des erreurs sur la valeur déduite de la température et de la densité si la répartition en énergie des électrons dévie d'une distribution Maxwellienne en queue de distribution.

Dispositif expérimental.

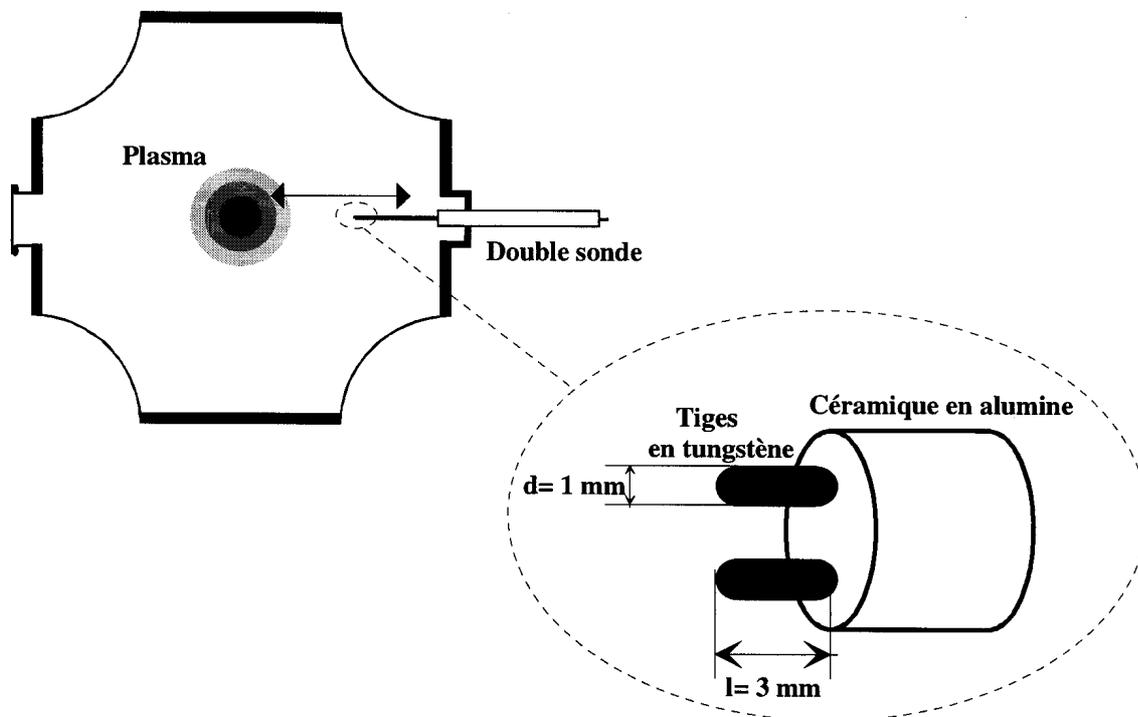


Figure III.14: Montage expérimental pour les mesures avec la double sonde.

La double sonde utilisée est composée de deux tiges identiques en tungstène de diamètre 1 mm. Elles sortent de 3 mm de la céramique en alumine et sont séparées par une distance de 3 mm (cf. Figure III.14). Les deux sondes ont été polarisées l'une par rapport à l'autre à l'aide d'une alimentation contrôlée par un générateur de signal (dents-de-scie, à 100 Hz). La mesure de courant est réalisée au travers d'une résistance (typiquement 100 Ω). La caractéristique courant-tension est enregistrée sur un oscilloscope comme le montre la Figure III.15. Afin d'avoir un bon rapport signal sur bruit, le signal a été moyenné sur 100 mesures. Les mesures n'ont été réalisées qu'avec des plasmas sans gaz de déposition (diborane, silane ou méthane) afin d'éviter la déposition d'une couche isolante sur les sondes faussant la mesure.

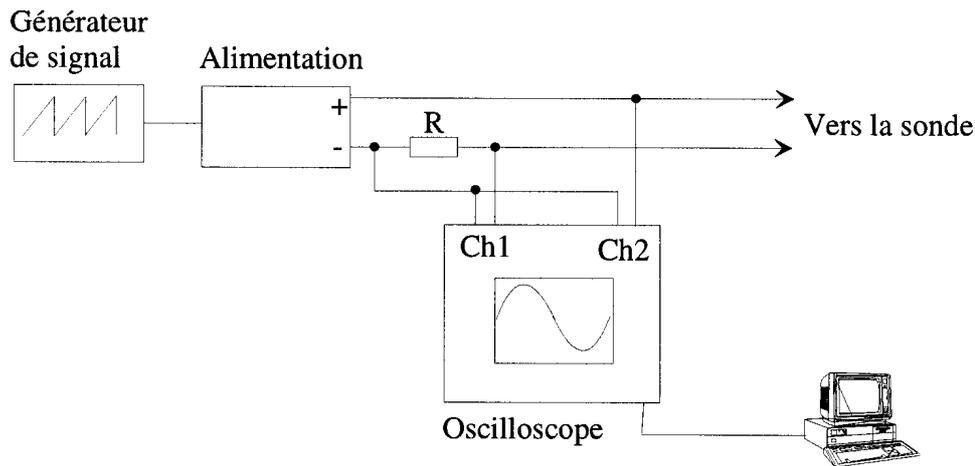


Figure III.15: alimentation électrique et système d'acquisition pour la double sonde.

Théorie.

Pareillement à la sonde de Langmuir, la zone de saturation permet de calculer la densité électronique et la température électronique est déduite de la zone de transition (cf. Figure III.16). Dans notre configuration symétrique, la relation courant- tension dans la zone de transition est décrite par l'équation suivante [HUT]:

$$I = I_{\text{sat}} \tanh\left(\frac{eU}{2kT_e}\right) \quad (\text{éq. III.18})$$

où I_{sat} est le courant de saturation, U la tension appliquée et T_e la température électronique. La dérivée de cette équation en $U=0$, permet de déterminer la T_e :

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{I_{\text{sat}}}{2 \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U=0}} \quad (\text{éq. III.19})$$

Expérimentalement, la formule (3.19) est remplacée par:

$$\frac{kT_e}{e} = \frac{U_1 - U_2}{4} \quad (\text{éq. III.20})$$

Où U_1 et U_2 correspondent aux tensions aboutissant au courant de saturation (cf. Figure III.16). La densité ionique, n_i , est calculée via la formule de Bohm [CHA]:

$$n_i = \frac{I_{\text{sat}}}{0.6 \cdot e \cdot S \sqrt{\frac{T_e}{m_i}}} \quad (\text{éq. III.21})$$

où m_i est la masse ionique et S la surface de la sonde. La détermination précise de m_i dans un plasma hors équilibre composé d'un mélange de gaz est difficile. Cependant vu que cette masse intervient dans la racine, son influence reste malgré tout limitée. Dans notre cas, m_i est approximée par la masse moyenne des gaz mélangés pondérée par leurs flux. La neutralité du plasma implique que la densité électronique n_e est égale à n_i , à condition que la densité d'ions négatifs soit suffisamment faible pour être négligée.

La présence d'un champ magnétique B influence le déplacement des espèces chargées qui vont avoir des orbites hélicoïdales autour des lignes de champ avec un rayon de Larmor valant $\rho = mv/eB$. Cependant, comme il a été montré par [PED], avec la configuration de la sonde utilisée et les valeurs typiques du plasma dans HCDCA, les effets du champ magnétique sont négligeables pour des valeurs inférieures à 400 [Gauss].

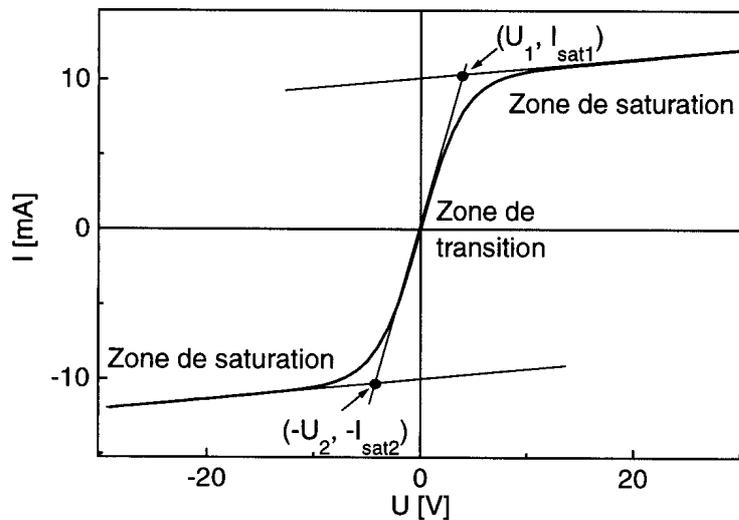


Figure III.16: Caractéristique $U-I$ typique d'une double sonde.

III.2.3 La spectroscopie d'absorption infrarouge.

L'étude physico-chimique des phénomènes qui ont lieu en phase gazeuse et plasma est la première étape dans la compréhension et le contrôle des procédés de déposition assistés par plasma. La spectroscopie infrarouge d'absorption est un diagnostic particulièrement bien adapté à cette étude. Ce diagnostic permet deux types de mesures:

- Mesures qualitatives: identification des espèces actives dans l'infrarouge présentes au travers de leurs bandes d'absorption. Ces espèces peuvent soit provenir directement du gaz entrant dans le réacteur, soit être formées en phase plasma ou lors du mélange de gaz réagissant spontanément [COU98].
- Mesures quantitatives: évolution de la concentration des espèces (apparition ou disparition) [HOL], mesure des températures rotationnelles et vibrationnelles du gaz [HAV], détermination du degré de dissociation du gaz injecté [SAN98].

Ce diagnostic se limite aux espèces qui sont actives dans l'infrarouge. Dans cette thèse, ce diagnostic a été utilisé sur PADEX (cf. chapitre IV.4) pour la détermination des différentes espèces créées ou détruites dans un plasma rf de dépôt de films de nitrure de bore.

Dispositif expérimental.

Les mesures *in situ* d'absorption infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier commercial (FTIR, IFS-55, Bruker). La Figure III.17 montre le montage expérimental. Le faisceau parallèle quittant le spectromètre est dirigé à travers le plasma (trajet simple) et est focalisé par un miroir parabolique en or sur un détecteur MCT refroidi par de l'azote liquide (*Mercury-cadmium-telluride*) (Graseby type FTIR W24). L'accès optique dans la chambre se fait au travers de deux fenêtres en ZnSe placées sur deux flasques éloignées du plasma afin de limiter le dépôt sur ces fenêtres. Dans le cadre de cette thèse, la résolution choisie est de 1cm^{-1} entre 500cm^{-1} et 4000cm^{-1} . De manière à avoir un bon rapport signal sur bruit, les spectres obtenus ont été moyennés sur 1000 mesures. La totalité du trajet du faisceau infrarouge hors du réacteur (inclus le système de détection et l'interféromètre) a été continuellement enfermée dans une enceinte remplie d'azote pur de manière à minimiser la contribution de l'eau et du gaz carbonique.

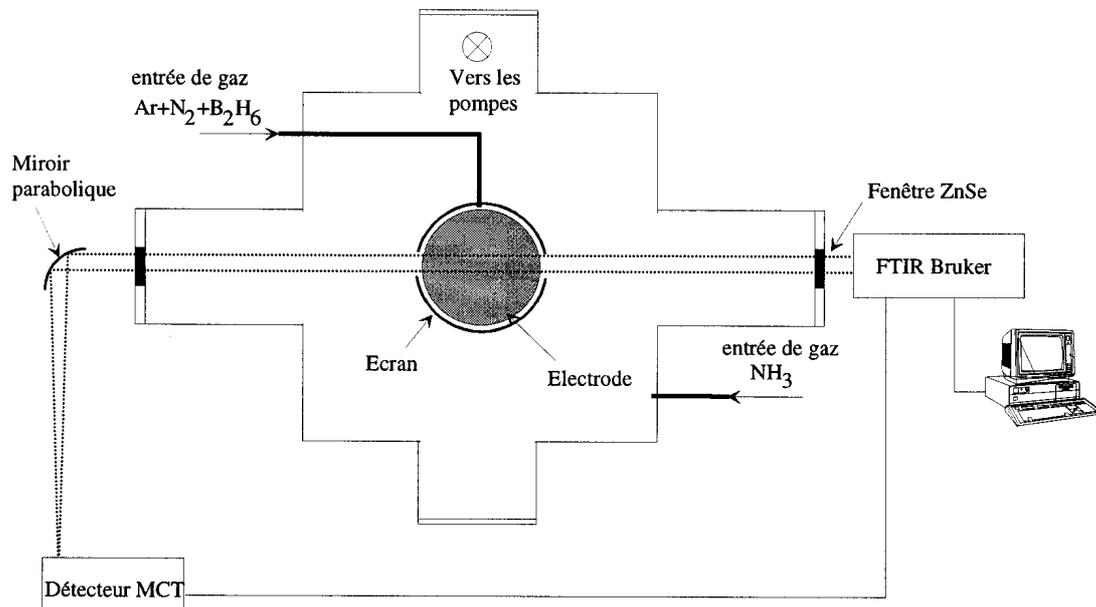


Figure III.17: *dispositif expérimental pour la spectroscopie infrarouge d'absorption sur PADEX.*

Méthode de mesure.

Pour les mesures d'absorption, l'intensité de la radiation sur le détecteur $I(\nu)$ est décrite par la loi de Beer et Lambert:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k(\nu)d) \quad (\text{éq. III.22})$$

Où $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption et $d = n \cdot l$ est l'épaisseur optique donnée par le produit de la densité de l'espèce absorbante par la longueur géométrique du chemin optique. Le produit $k(\nu)d$ est appelé l'absorbance $A(\nu)$ et la transmittance, $T(\nu)$, est définie comme suit:

$$T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu) \quad (\text{éq. III.23})$$

Due à la résolution finie du spectromètre, la transmittance observée ($T_{\text{observée}}$) n'est pas égale à la transmittance réelle ($T_{\text{réelle}}$) du système, elles sont reliées par la relation suivante [CLE]:

$$T_{\text{observée}}(\nu_i) = \int_0^{\infty} \sigma(\nu - \nu_i) T_{\text{réelle}}(\nu) d\nu \quad (3.22)$$

Où $\sigma(\nu - \nu_i)$ est la forme instrumentale de la raie qui décrit la réponse spectrale de l'instrument à la radiation de nombre d'onde ν lorsque l'instrument mesure au nombre d'onde ν_i . Pour un FTIR, elle est déterminée par le choix de la fonction d'apodization appliquée à l'interférogramme avant la transformée de Fourier (dans notre cas cette fonction est de type Blackman-Harris à 3 termes) et par la résolution R de l'instrument. Pour que l'on puisse considérer l'égalité entre les deux transmittances, il faudrait que $T_{\text{réelle}}$ (valant $\exp(-k(\nu)d)$) soit à peu près constant autour de ν_i sur la largeur de $\sigma(\nu - \nu_i)$ (environ $2R$, soit 2 cm^{-1} , dans notre cas), ce qui n'est généralement vrai que dans le cas d'un solide dont les bandes d'absorption sont beaucoup plus larges que celles d'un gaz possédant une structure fine (rotationnelle).

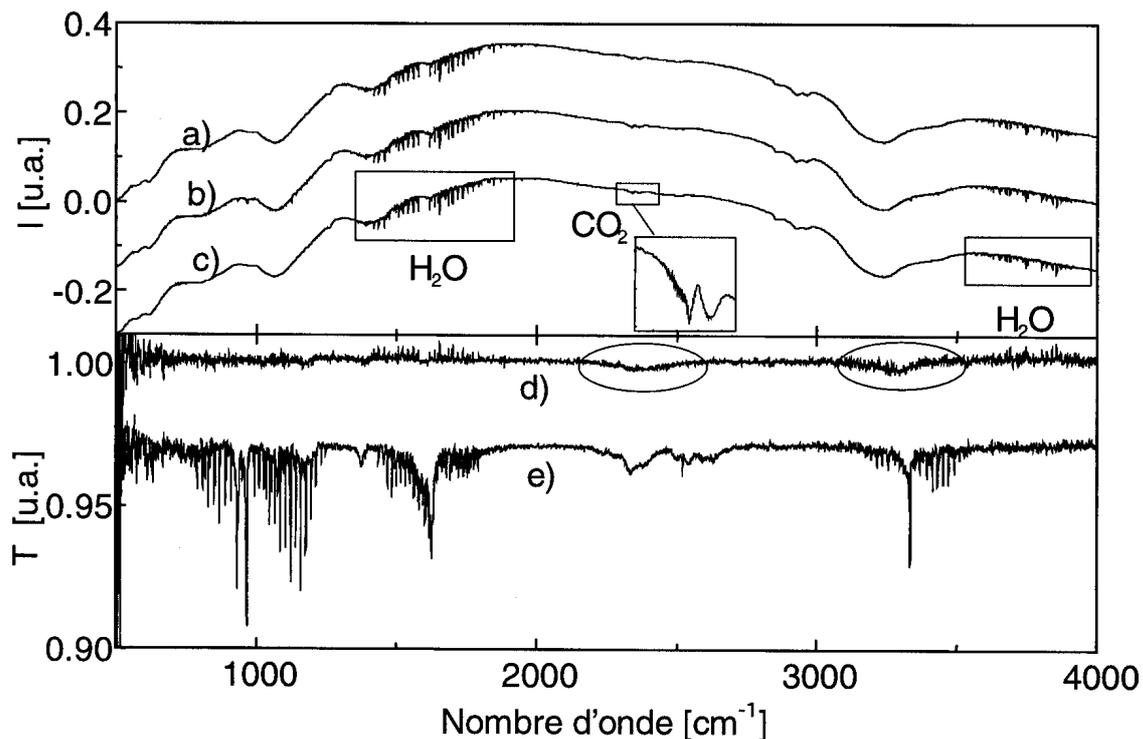


Figure III.18: Divers spectres d'absorption IR où les encadrés indiquent les bandes d'absorption de l'eau et du gaz carbonique. Les spectres a) et c) représentent les mesures à vide acquises respectivement avant et après la mesure b), faite lors de l'expérience (dans ce cas, mélange diborane et ammoniac sans plasma). Le spectre en transmittance d) représente le rapport c) sur a) afin de contrôler la stabilité de la source et du détecteur. Ici ce rapport vaut 1, indiquant que le dispositif est resté stable durant les mesures. Le spectre d) montre une faible variation de la quantité de vapeur d'eau entre les mesures a) et c) (régions des encadrés) ainsi que la présence d'un dépôt sur les fenêtres signalée par deux nouvelles bandes d'absorption (régions entourées). Le spectre e) est le rapport b) sur c) représentant la transmittance du mélange gazeux. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

Il faut donc être conscient que la transmittance observée ne peut être écrite en simple terme d'exponentielle ($\exp(-k(v)d)$), mais qu'elle est la convolution de cette dernière avec le profil de l'appareil. Dans le cas d'une étude qualitative (détection des espèces), le problème ne se pose pas. En revanche pour une étude quantitative (calcul de température ou degré de dissociation), il faut tenir compte de cet effet pour ne pas procéder à une interprétation erronée des résultats [SAN98].

Expérimentalement, des spectres à vide (i.e. sans gaz dans le réacteur) ont été acquis avant et après chaque mesure afin de contrôler les variations d'intensité de la source ou de la sensibilité du détecteur. Le spectre à vide de référence utilisé pour calculer la transmittance du milieu (gaz seul ou avec plasma) est le spectre acquis après l'expérience de manière à tenir compte de la déposition éventuelle sur les fenêtres (cf. Figure III.18).

III.2.4 La spectrométrie de masse.

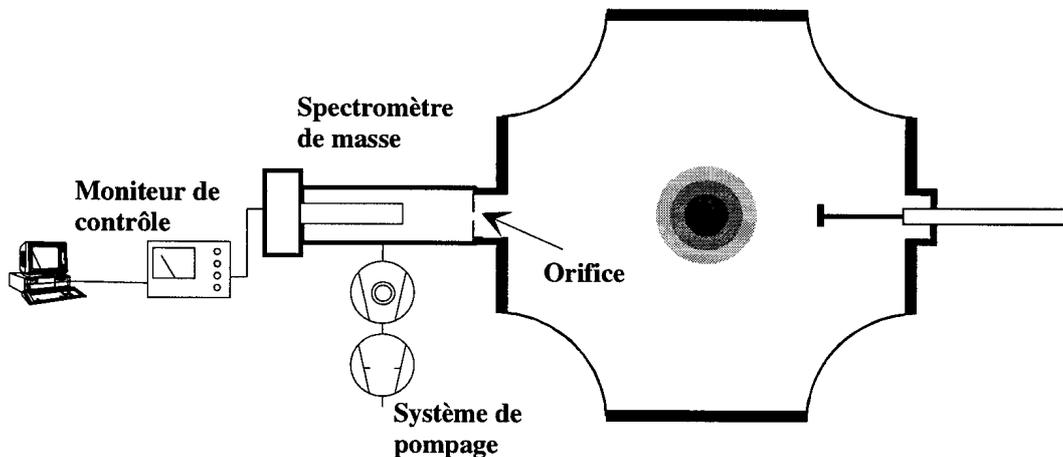


Figure III.19: dispositif expérimental pour les mesures par spectrométrie de masse.

Ce diagnostic a permis de détecter les particules (atomes, molécules ou ions) en présence dans le plasma et d'avoir une idée de la dissociation des gaz précurseurs du dépôt (diborane, silane) liée aux réactions dans le plasma. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre de masse à quadrupole (Balzers QMG 311 et QMA 141) permettant la détection des espèces neutres. Il est placé sur un bord du réacteur comme le montre la Figure III.19. A l'entrée de l'analyseur de masse du spectromètre de masse, un faisceau d'électrons sert à ioniser les molécules entrantes. Due à la haute énergie de ces électrons (typiquement 70 eV), ces derniers cassent les molécules donnant naissance à une figure de fragmentation ("cracking pattern") de la molécule. Ainsi pour un type de molécule entrant dans le système de détection, différentes masses provenant de la fragmentation de la molécule seront détectées. La Figure III.20 montre la figure de fragmentation provenant du silane.

A cause de la différence de pression entre le réacteur (1,5 mbar) et le quadrupole ($< 10^{-4}$ mbar), un orifice de 100 μm de diamètre permet d'obtenir un pompage différentiel entre eux. Afin de limiter la présence d'impuretés (eau, azote,...) dans la chambre du spectromètre de masse qui pourraient augmenter le bruit de fond lors de la mesure, le spectromètre de masse est continuellement chauffé à 200°. Le collecteur d'ions (*Faraday cup*) est connecté sur un convertisseur courant-tension à haut gain (électromètre) de manière à obtenir un signal analogique mesurable proportionnel au courant ionique.

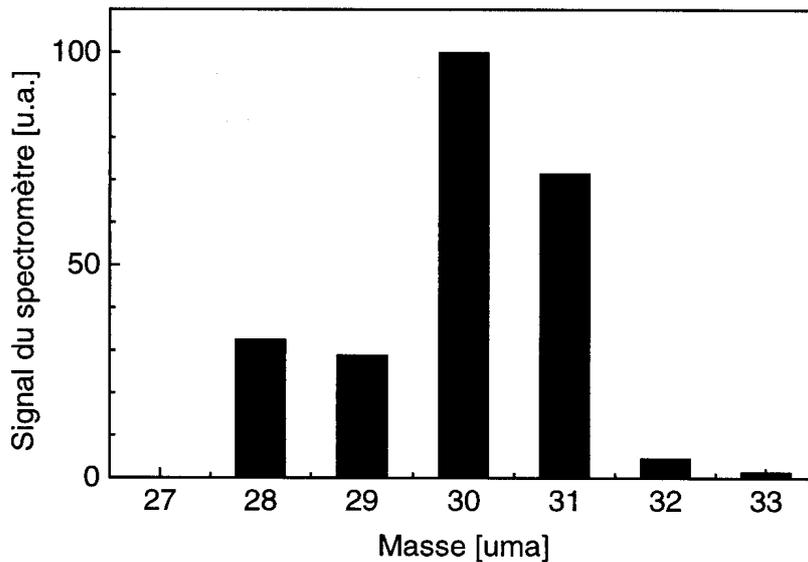


Figure III.20: *Figure de fragmentation du silane normalisée à la masse 30 [uma].*

III.3 Les diagnostics matériaux.

L'étude du plasma à l'aide des diagnostics énumérés précédemment est la première approche nécessaire à la compréhension du processus qui aboutit au dépôt de films minces. Cependant la caractérisation de la couche reste le point essentiel dans la détermination de la qualité du procédé quant à la déposition de ces films. Essentiellement, deux types de diagnostics matériaux peuvent être utilisés:

- Caractérisation *ex situ* de la couche. Ces méthodes s'appliquent sur les couches déjà déposées et non lors de leur croissance. La gamme de diagnostics post-déposition permet entre autres la caractérisation des propriétés optiques, électriques, mécaniques ainsi que la détermination de la composition chimique (stœchiométrie) et de la cristallinité des films.
- Caractérisation *in situ* de la couche. Ces méthodes permettent d'étudier la couche lors de sa croissance et d'avoir une idée sur l'évolution de certaines de ses propriétés en temps réel. En principe la plupart des diagnostics *ex situ* qui ne nécessitent pas un contact direct avec la couche (par exemple la mesure de la dureté) ou une atmosphère contrôlée peuvent être utilisés, cependant, seuls quelques diagnostics commerciaux peuvent être adaptés aux réacteurs. Les plus courants sont l'ellipsométrie, la spectrométrie infrarouge en incidence rasante (IRAS) ou encore la réflectométrie laser.

III.3.1 La réflectométrie laser.

Ce diagnostic est la seule caractérisation *in-situ* de la couche faite lors de cette étude. C'est un dispositif relativement simple à installer et peu onéreux. Cette méthode permet la détermination de la vitesse de déposition, de l'indice de réfraction (réel et complexe) et de l'épaisseur de la couche. De plus, certaines autres caractéristiques, comme la porosité, la

rugosité de la couche ainsi que les premières phases de sa croissance (nucléation) peuvent être examinées.

Théorie.

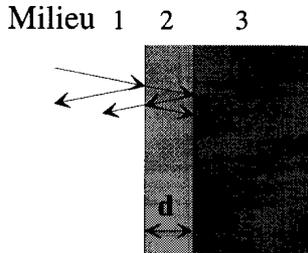


Figure III.21: Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu composé d'une couche déposée sur un substrat. Le milieu 1 est l'air, le 2 est la couche et le 3 est le substrat.

interface 12 23

Considérons un faisceau lumineux d'incidence normale arrivant sur un système composé d'un film mince d'épaisseur d et d'un substrat (cf. Figure III.21). Le signal réfléchi par le système montrera des franges d'interférences provenant des réflexions multiples dans la couche. Si l'on considère une incidence normale et en négligeant les interférences multiples dans le substrat, le coefficient de réflexion r et la réflectivité, R (ci-dessous, la deuxième égalité n'est valable que pour des indices de réfraction réels) valent [BOR]:

$$r = \frac{r_{12} + r_{23} \exp(-2i\beta)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(-2i\beta)}$$

$$R = rr^* = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12} r_{23} \cos(2\beta)}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12} r_{23} \cos(2\beta)} \quad (\text{éq. III.24) et (éq. III.25)}$$

Où $n_i = n_{\text{réel}} - ik$, $r_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j)$ est le coefficient de réflexion à chaque interface et $\beta = 2\pi n_2 d / \lambda_0$, avec λ_0 étant la longueur d'onde de l'onde incidente. Lors de la croissance de la couche, d augmente menant ainsi à l'apparition des franges d'interférences (cf. Figure III.22). De plus, l'amplitude des franges va avoir tendance à diminuer. Comme nous le verrons dans cette section, cette diminution peut provenir à la fois de l'absorption de la couche ou encore de la rugosité de surface de cette dernière.

Dans les cas où l'amortissement des franges d'interférences peut être négligé, l'amplitude des franges du signal réfléchi provient du jeu des indices de réfraction substrat-couche et permet d'estimer l'indice de réfraction réel de la couche. La Figure III.23 montre la relation entre l'amplitude des franges et l'indice de réfraction réel de la couche. Une intensité réfléchie (normalisée par rapport à l'intensité réfléchie du substrat n_u) supérieure à 100 % indique que l'indice de réfraction de la couche est supérieur à celui du substrat. Pour $n_{\text{couche}} < n_{\text{substrat}}$, l'intensité réfléchie (normalisée par rapport à l'intensité réfléchie du substrat n_u) est inférieure à 100 %. Ceci est dû au saut de phase lorsqu'un faisceau passe d'un milieu moins dense à plus dense [BOR].

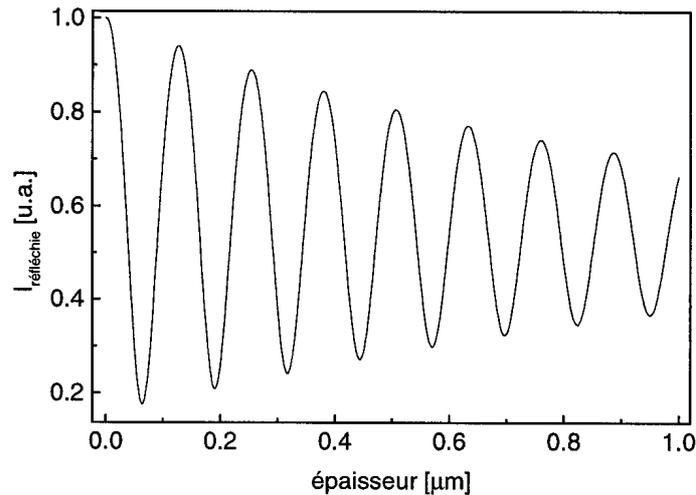


Figure III.22: Simulation de l'intensité réfléchi par une couche homogène d'indice de réfraction $n=2.5-0.028i$ croissant sur un substrat en silicium ($n=3.88$). Le signal est normalisé par rapport à la réflexion sur le substrat nu.

Expérimentalement, la détermination de $n_{\text{réel}}$ se fait en prenant l'amplitude des premières franges d'interférence, là où l'influence de l'amortissement des franges reste généralement limité, à cause de l'épaisseur faible de la couche. La variation d'épaisseur correspondant à une alternance maxima-minima d'intensité vaut $\Delta d = \lambda_0 / 4n_{\text{réel}}$. Si l'on divise cette valeur par le temps t mis pour obtenir cette différence, on obtient la vitesse de déposition, v_d :

$$v_d = \lambda_0 / 4n_{\text{réel}} t$$

(*éq. III.26*)

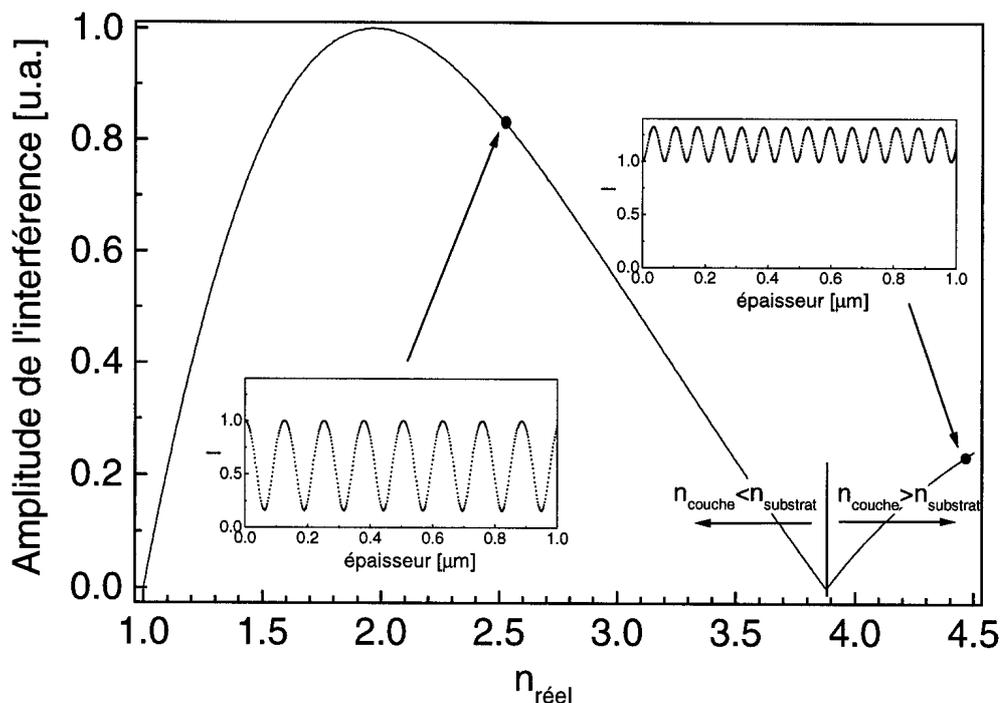


Figure III.23: Relation entre l'amplitude des franges d'interférence et l'indice de réfraction réel d'un film déposé sur un substrat de silicium ($n_{\text{substrat}}=3.88-0.0197i$).

Nucléation.

La première phase de la croissance d'un film peut revêtir différents mécanismes. La couche peut croître comme un film continu ou commencer par de petits îlots (agrégats) isolés. Ces derniers croissent (nucléation) jusqu'à recouvrir entièrement la surface du substrat puis la croissance se fait comme pour un film continu. Citons comme exemple, la croissance de matériaux amorphes (silicium,...) pour le premier type de croissance et le diamant pour le second [SMO]. Si l'on observe la croissance d'une couche par reflectométrie laser, la diminution du signal en début de croissance peut être expliquée en termes d'interférences pour le premier cas (si $n_{\text{couche}} < n_{\text{substrat}}$). Cependant, cette interprétation n'est pas valable dans le deuxième cas. On ne peut plus considérer la couche comme un film continu et la diminution du signal réfléchi est causée par la diffusion de la lumière incidente par les îlots.

Le comportement du signal réfléchi durant la phase de nucléation peut être déterminé en étudiant la lumière diffusée par des agrégats isolés. La diminution de la réflectivité peut alors être approximée par la diffusion élastique de particules isolées. En considérant ces particules non-absorbantes et sphériques de même diamètre d , la réflectivité spéculaire peut être exprimée par [SMO]:

$$R(d) = 1 - \sigma(d)N \quad (\text{éq. III.27})$$

Où $\sigma(d) = Q(d)\pi d^2/4$ et $Q(d)$ est le coefficient de diffusion, ce facteur ne dépend que du paramètre $x = \pi d/\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident et de l'indice de réfraction des particules n [HUL]. N est la densité des sites de nucléation. L'utilisation de la théorie de Mie permet de calculer Q [BOH].

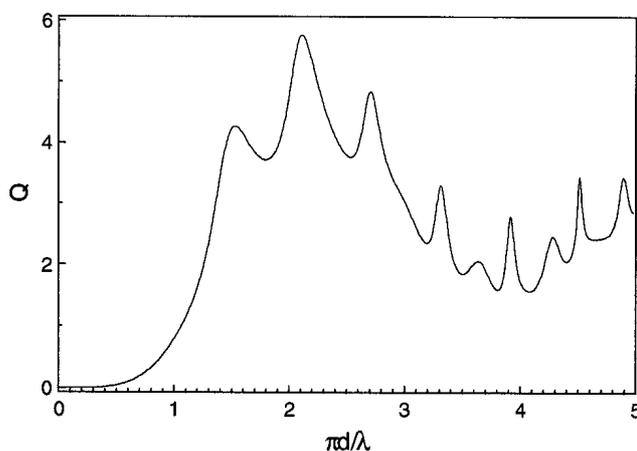


Figure III.24: Coefficient de diffusion, Q , d'une particule sphérique d'indice de réfraction $n=2+0i$ en fonction de $x = \pi d/\lambda$.

La Figure III.24 représente la variation de Q en fonction de x . Elle montre le premier maximum de diffusion ($Q=4.27$) pour $x=1.529$. La fraction de la surface recouverte de particules pour un zéro de réflexion vaut Q^{-1} , indiquant que l'on peut atteindre une réflexion nulle avec un recouvrement de la surface inférieur à 24 %. En supposant une distribution (par exemple gaussienne) de tailles des particules diffusantes, on observe un lissage de Q et par conséquent de la réflectivité (cf. Figure III.25). Ce modèle peut être utilisé pour déterminer la densité des agrégats en début de croissance de la couche. Il est clair que ce modèle est une version simplifiée de la situation réelle d'agrégats croissants sur un substrat mais il permet de se rendre compte que lors des premières phases de la croissance, la diminution de l'intensité

réfléchi doit s'expliquer différemment qu'en terme d'interférences pour des couches croissant par nucléation.

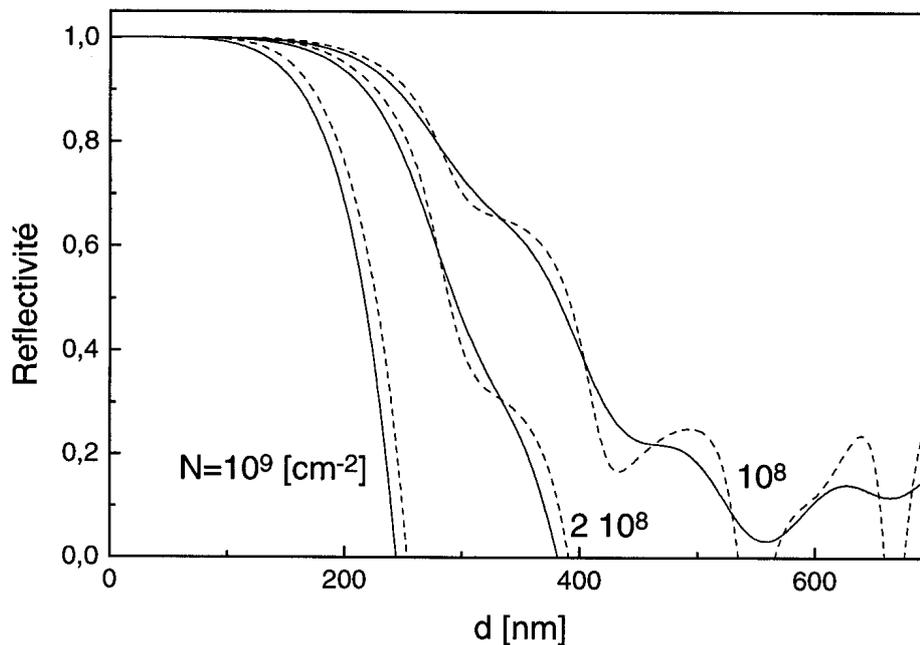


Figure III.25: Evolution de la réflectivité en fonction du diamètre des agrégats pour différentes densités de nucléation (N). Le cas avec des particules mono-tailles est en trait continu. Les traitillés correspondent à une distribution gaussienne ($n(d')=(N/\Gamma\pi^{1/2})\exp[-(d'-d)^2/\Gamma^2]$) de ces dernières avec $\Gamma=40 \text{ nm}$.

Au-delà, des phases initiales de croissance de la couche, le film croît de manière continue. Expérimentalement, on observe généralement un amortissement de l'amplitude des franges. Ce phénomène peut avoir deux origines dont la signature sur l'évolution de l'amplitude des franges est différente:

- Absorption de la couche: la couche n'est pas complètement transparente à la longueur d'onde utilisée. Au fur et à mesure que la couche croît, l'amplitude des franges va diminuer, due à l'absorption de la couche. Lorsque la couche est suffisamment épaisse, plus aucun signal ne ressort de la couche et l'intensité du signal réfléchi ($I_{\text{réfléchi}}$) tend vers une valeur non nulle, valant $R \cdot I_{\text{incident}}$ où R est le coefficient de réflexion de l'interface air-couche.
- Effets de surface. La surface de la couche n'est pas lisse. Cette rugosité de surface va perturber les phénomènes d'interférences dans la couche et la réflexion à la surface (cf. section suivante). Si la rugosité de surface augmente avec l'épaisseur de la couche, lorsque la couche sera suffisamment épaisse, plus aucun signal ne sera réfléchi, entraînant ainsi une convergence de $I_{\text{réfléchi}}$ vers 0 comme le montre la Figure III.26.

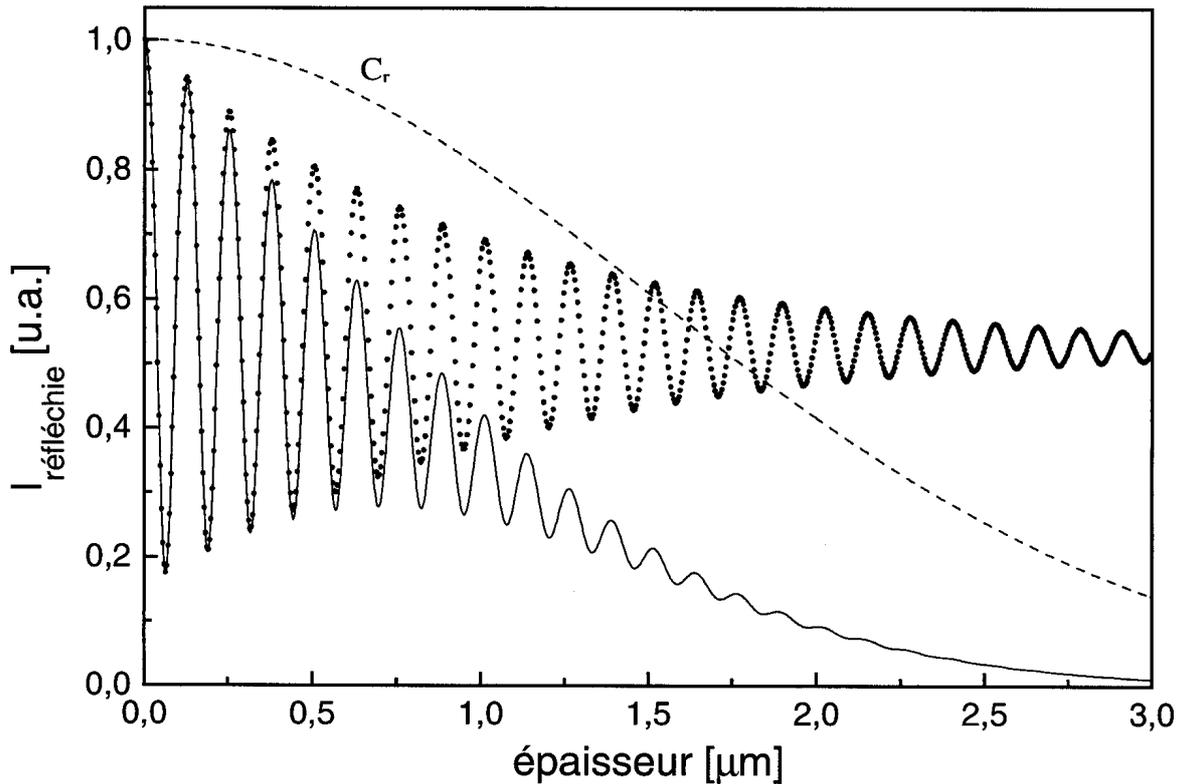


Figure III.26: Simulation de l'intensité réfléchie par une couche homogène d'indice de réfraction $n=2.5-0.05i$ croissant sur un substrat en silicium. Le signal est normalisé par rapport à la réflexion sur le substrat nu. La courbe en pointillé représente l'évolution du signal avec la croissance d'une couche lisse alors que le trait continu montre l'effet de la rugosité en tenant compte de (III.5). C_r est indiquée en traitillés (cf. section suivante).

En plus de ces phénomènes, il se peut que la porosité de la couche joue un rôle important dans l'évolution du signal réfléchi. Elle peut avoir à la fois un effet diffusif dans la couche et diminuer l'indice de réfraction de la couche croissante. Cependant, dans la suite du travail, il n'a pas été tenu compte de ce phénomène.

Effets de surface.

Les interfaces substrat-film et film-air sont à l'origine des effets d'interférence observées par reflectométrie laser. Si la première interface est généralement lisse, la seconde peut, selon les conditions de déposition, avoir une surface très irrégulière, très rugueuse. Ces couches rugueuses sont à oeil d'aspect laiteux, alors que les couches lisses préservent leur aspect miroir. L'influence de cette irrégularité de surface est très visible sur le comportement de l'intensité réfléchie. En effet, une surface rugueuse peut avoir 2 effets sur le signal incident: elle peut diffuser ce dernier ou détruire partiellement les interférences à l'intérieur de la couche due à la différence d'épaisseur résultante. Ces deux effets ont une conséquence semblable sur l'intensité réfléchie, son intensité en fonction de l'épaisseur décroît plus rapidement que sans rugosité et tend vers zéro, alors que si l'on tient uniquement compte de l'absorption, le signal réfléchi tend vers une valeur non-nulle comme l'a montré la Figure III.26. La modélisation de ce phénomène n'est pas facile car il faut à la fois tenir compte des effets diffusifs et de la destruction partielle des franges d'interférences dans le film, ces deux effets étant fortement liés au genre (géométrie forme, taille caractéristique) de la rugosité.

Dans la littérature, on trouve différentes méthodes pour modéliser cet effet de rugosité, notamment dans les références [WU], [WIL], [ZUI] pour le diamant et [SWA84] pour le silicium. En ellipsométrie, cette rugosité de surface peut aussi être modélisée de différentes manières comme nous le verrons à la section V.1.2. La méthode de [SWA84] consiste à considérer l'influence de la rugosité uniquement sur la destruction partielle des interférences liée à la non-uniformité de l'épaisseur du film, alors que pour les autres, un facteur de rugosité correctif est rajouté au coefficient de réflectivité déterminé en (III.24), i.e, $r_{\text{rugueux}} = r \cdot C_{\text{rugosité}}$ où ce coefficient de rugosité, $C_{\text{rugosité}}$, peut prendre la valeur $\exp(-1/2(4\pi\sigma/\lambda)^2)$, avec σ étant la hauteur rms de la rugosité. Ce facteur n'est valable que pour les rugosités relativement faibles, tant que $4\pi\sigma/\lambda < 1$ [BEC]. Pour des couches plus rugueuses, $C_{\text{rugosité}}$, est choisi de manière à reproduire la courbe expérimentale, comme dans [WIL] où ce terme évolue avec l'épaisseur d en $\exp(-\beta d^\gamma)$ où les valeurs β et γ permettent de reproduire la courbe expérimentale. La modélisation de cette rugosité peut aussi être abordée de manière légèrement différente en considérant qu'à l'interface 12, $r_{12} + t_{12}$ n'est plus égal à 1, mais à $(1-d)$ ou d est un terme de perte lié à la diffusion sur cette interface. On peut donc alors récrire l'équation (III.1) comme suit:

$$r_{12\text{rugueux}} + t_{12\text{rugueux}} = (1-d) = C_r \Rightarrow r_{12\text{rugueux}} = C_r \cdot r_{12} \text{ et } t_{12\text{rugueux}} = C_r \cdot t_{12}$$

$$r = \frac{C_r \cdot r_{12} + C_r^2 \cdot r_{23} \exp(-2i\beta)}{1 + C_r \cdot r_{12} r_{23} \exp(-2i\beta)} \quad (\text{éq. III.28})$$

Avec $0 \leq C_r \leq 1$, la Figure III.26 montre l'évolution du signal en tenant compte de ce modèle pour la rugosité.

Dispositif expérimental.

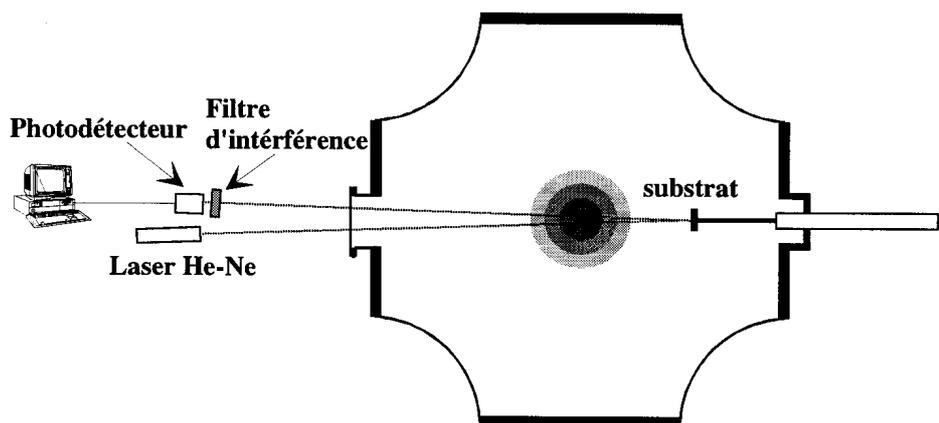


Figure III.27: Montage expérimental de la réflectométrie laser. Le photodétecteur est composé d'une photodiode suivie d'un convertisseur courant-tension et d'un amplificateur. Le filtre d'interférence à 632.8 nm a une largeur de bande de 10 nm.

Le montage est composé d'un laser He-Ne (632.8 nm) dont le faisceau est réfléchi sur le système couche- substrat. Le faisceau réfléchi passe à travers un filtre d'interférence (à 632.8 nm, bande passante 10 nm) éliminant la majeure partie de la contribution lumineuse du plasma puis est détecté par un photodétecteur (photodiode suivie par un convertisseur

courant-tension et d'un amplificateur). A cause du déplacement de l'échantillon dû au chauffage du porte-substrat lors de la déposition, l'alignement doit être réajusté au cours du procédé.

III.3.2 La spectroscopie d'absorption infrarouge.

Lors de la déposition de films et plus particulièrement lors de l'optimisation de procédés, il est très utile de disposer d'un "diagnostic-tri" d'un coût modéré qui permette de juger rapidement si la couche déposée possède ou non les propriétés désirées. La spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR) est particulièrement adaptée.

La caractérisation d'une couche par FTIR se fait au travers de bandes d'absorption qui sont la signature des éléments et des liaisons qui la composent. Ces bandes contiennent des informations sur la composition chimique et la cristallinité du film. Cependant ces résultats ne sont pas univoques et doivent être confirmés par d'autres méthodes. Par exemple, le FTIR a été utilisé pour déterminer la cristallinité de couches de nitrure de bore (BN) (cf. chapitre IV.1). Ce composé possède, entre autres, deux bandes d'absorption provenant de liaisons B-N de type sp^2 et une pour les liaisons sp^3 . Toutefois, les liaisons sp^2 sont la signature d'une structure amorphe ou hexagonale et les liaisons sp^3 d'une structure cubique ou wurtzite, ambiguïté que ne peut lever le FTIR. Si l'on s'intéresse à des couches de BN cubique, le spectre FTIR nous permettra de trier rapidement les couches potentiellement intéressantes (riches en liaisons de type sp^3) des autres couches (type sp^2). Toutefois, l'utilisation d'un autre diagnostic (en l'occurrence la diffraction X) est nécessaire pour lever l'indétermination entre la phase cubique et wurtzite. Dans les chapitres IV et V, l'interprétation des spectres FTIR du nitrure de bore et du silicium hydrogéné sera développée en détail.

L'utilisation du FTIR permet de mesurer l'indice de réfraction de la couche dans l'infrarouge et son épaisseur de manière similaire à celle exposée précédemment, mais cette fois en observant le signal transmis au travers du système substrat-couche. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde du FTIR (1-20 microns). C'est ce fait qui justifie l'utilisation d'un substrat en silicium. Son désavantage majeur est la présence de bandes d'absorption à 615 et 1100 cm^{-1} (vibration du réseau de c-Si et vibration de l'oxyde natif Si-O-Si) se superposant à celles provenant de la couche.

Théorie.

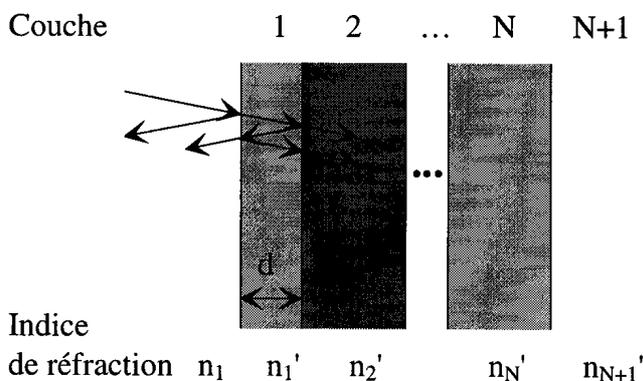


Figure III.28: Propagation d'une onde électromagnétique dans un système composé de $N-2$ couches homogènes. Le milieu $N+1$ est l'air et le milieu N est le substrat.

Considérons un faisceau lumineux d'incidence normale arrivant sur un système composé de différentes couches déposées successivement sur un substrat (cf. Figure III.28). Le signal transmis par le système montrera des franges d'interférences provenant des réflexions multiples à chaque interface. Son intensité est fonction des indices de réfraction

(réel et complexe) des couches et du substrat ainsi que de leurs épaisseurs respectives. La méthode des matrices de transfert [LON] est généralement utilisée pour déterminer la transmission de systèmes multicouches. La matrice de transfert M_j propre à la couche j et la matrice M , la matrice représentant la multicouche peut être écrite comme:

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \delta & i/n'_j \sin \delta \\ in'_j \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III.29}) \text{ et } (\text{éq. III.30})$$

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^N M_i$$

Où n'_j est l'indice de réfraction de la couche j et $\delta = 2\pi n'_j d / \lambda$ étant le déphasage lié à la propagation de l'onde dans le milieu j d'épaisseur d à la longueur d'onde λ .

Les coefficients de réflexion et de transmission peuvent être écrits comme suit:

$$r = \frac{M_{11}n_1 + M_{12}n_1n'_{N+1} - M_{21} - M_{22}n'_{N+1}}{M_{11}n_1 + M_{12}n_1n'_{N+1} + M_{21} + M_{22}n'_{N+1}} \quad (\text{éq. III.31}) \text{ et } (\text{éq. III.32})$$

$$t = \frac{2n_1}{M_{11}n_1 + M_{12}n_1n'_{N+1} + M_{21} + M_{22}n'_{N+1}}$$

Ces expressions permettent de déterminer la transmittance T pour un système composé d'un nombre arbitraire de couches, notamment pour le cas nous concernant d'une couche sur un substrat (cf. Figure III.29).

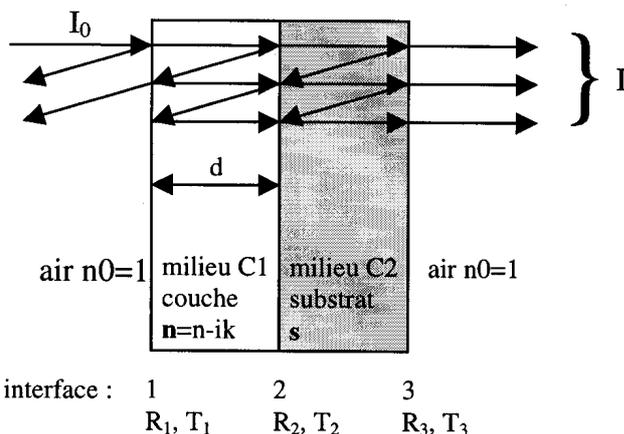


Figure III.29: Trajet lumineux à travers un substrat recouvert par une couche mince.

La valeur des coefficients de réflexion (R_i) et de transmission (T_i) entre un milieu a et b non absorbants, se déduisent des relations de Fresnel:

$$R = \left(\frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \right)^2 \text{ et } T = \frac{4n_a n_b}{(n_a + n_b)^2}, \quad R + T = 1 \quad (\text{éq. III.33})$$

Due à la différence d'épaisseur entre le substrat (de 350 à 500 μm) et la couche (quelques microns maximum), les franges d'interférence provenant du substrat sont beaucoup plus rapprochées que celles de la couche (cf. Figure III.30). Expérimentalement la résolution utilisée pour acquérir les spectres en transmittance est suffisamment dégradée (supérieure à 1 cm^{-1}) pour ne pas résoudre les franges d'interférence induites par le substrat.

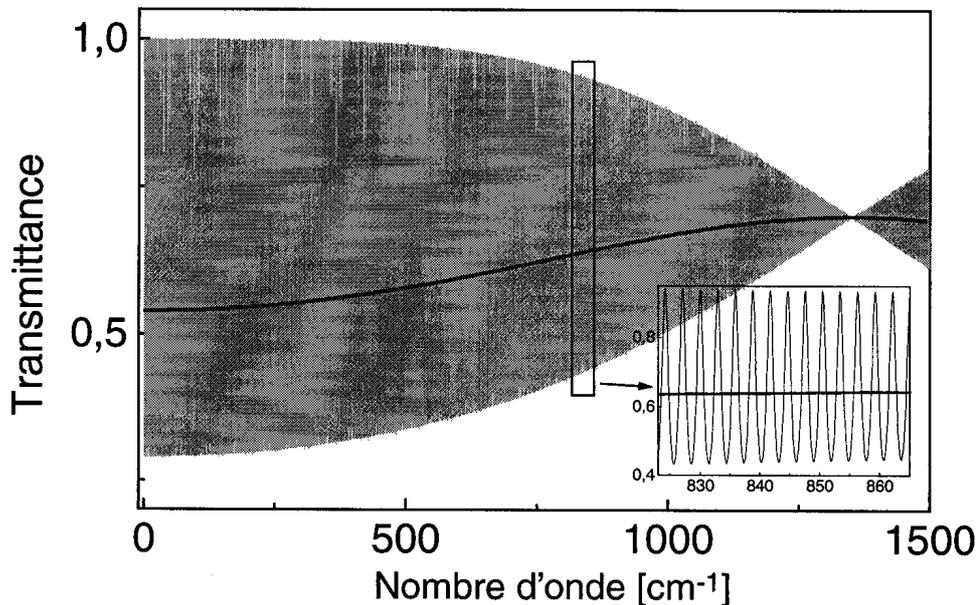


Figure III.30: Transmittance d'un système composé d'un substrat de c-Si (500 μm) et d'une couche ($n= 1.85$, 1 μm) avec une résolution infinie (gris) et dégradée (noir). Expérimentalement, c'est cette dernière courbe qu'on observe.

Pour tenir compte de cette dégradation, lorsque l'on veut reproduire les spectres expérimentaux avec les formules précédentes, on moyenne la transmittance simulée sur une période de frange d'interférence provenant du substrat, moyennant ainsi le signal et ne laissant dès lors apparaître que la composante interférentielle de la couche.

Le développement de la relation (III.9) pour un film homogène d'épaisseur d et d'indice de réfraction $n=n-ik$ déposé sur un substrat non-absorbant d'indice de réfraction réel s [SWA],[KER] donne la relation suivante pour la transmittance T :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (\text{éq. III.34})$$

où

$$A = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2] \cdot [(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] \cdot 2 \cos \phi$$

$$- k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \cdot 2 \sin \phi$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2] \cdot [(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\phi = 4\pi nd / \lambda \quad x = \exp(-\alpha d) \quad \alpha = 4\pi k / \lambda$$

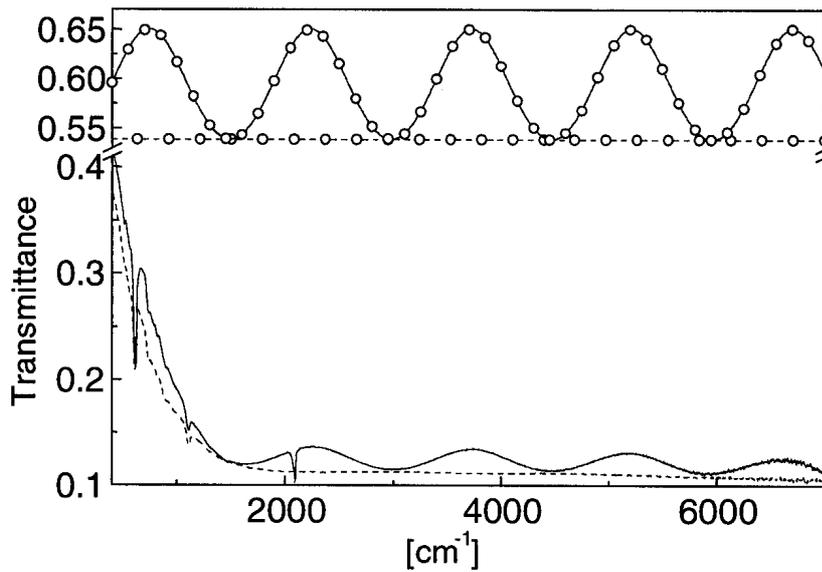


Figure III.31: Spectres FTIR simulés (\circ) avec $n=2.56$, $d=1.31 \mu\text{m}$ et expérimentaux du substrat seul (traitillés) et recouvert d'une couche (continu).

Dans un souci de simplification, on suppose que les indices de réfraction de la couche et du substrat ($s=n_{\text{substrat}}=3.42$) sont constants dans le domaine de longueurs d'onde observé. Dans ce cas, la transmittance du substrat sans couche vaut 0.54 si l'on dispose de substrat de silicium poli sur les 2 faces. Par contre dans notre cas, seule une face l'est, la face dépolie diffusant le signal avec une « efficacité » dépendante du nombre d'onde. Afin de pouvoir comparer les spectres expérimentaux avec les simulés (cf. Figure III.31), on utilise la transmittance normalisée (cf. Figure III.32), qui est le rapport entre la transmittance du système couche-substrat divisée par celle du substrat nu. On procède de cette manière afin de se débarrasser de la variation de la transmittance avec l'énergie, car l'on suppose que la diffusion change peu si la surface polie est couverte ou non d'une couche.

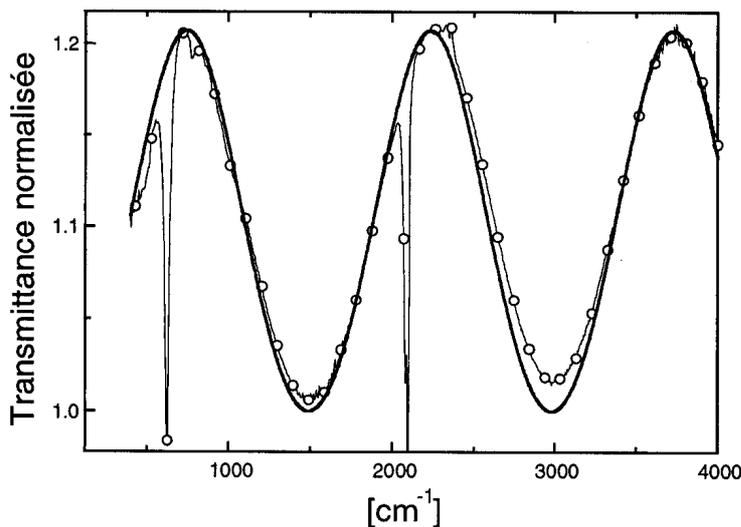


Figure III.32: Spectre FTIR normalisé observé à partir d'une couche semblable à la Figure III.31, simulation ($n=2.56$ et $d=1.31 \mu$) et expérience (\circ).

Comme nous l'avons vu précédemment, dans un cas non-absorbant, l'amplitude des interférences qui est calculé à partir de III.11 (cf. Figure III.33) donne une information sur l'indice de réfraction n de la couche (en supposant s connu). Connaissant l'indice de réfraction de la couche, il est alors possible d'avoir une estimation de son épaisseur à partir de

l'espacement ($\delta_{\max-\min}$ en cm^{-1}) entre les maxima et minima du spectre. Ces valeurs sont reliées par la relation suivante:

$$d = \frac{1}{4n\delta_{\max-\min}} \quad (\text{éq. III.35})$$

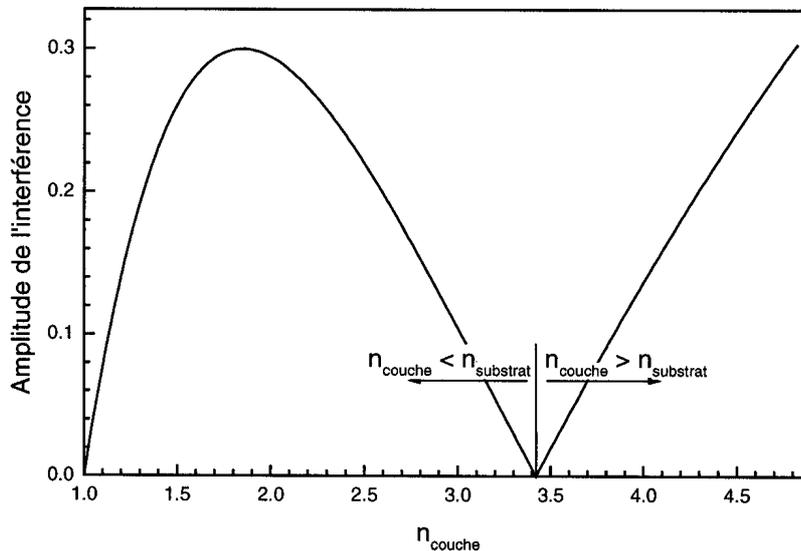


Figure III.33: Variation de l'amplitude des franges d'interférences en fonction de l'indice de réfraction de la couche ($s=3.42$). Pour $n_{\text{couche}} < n_{\text{substrat}}$ l'intensité transmise (normalisée par rapport à l'intensité transmise du substrat nu) est supérieure à 100 %.

Il est à noter que la transmittance normalisée de certains spectres expérimentaux n'atteint pas la valeur de 1. Dans ce cas, nous avons multiplié le signal par une valeur fixe telle que l'extrema de T_{norm} le plus proche de 1 passe par cette valeur.

Le Figure III.34 montre une comparaison entre les épaisseurs calculées par cette méthode et celles mesurées par MEB (clivage des substrats et mesure de l'épaisseur par microscopie électronique à balayage). La différence provient essentiellement des imprécisions et des hypothèses faites pour le calcul de n . Ce diagnostic permet toutefois d'avoir une estimation rapide de l'épaisseur avec une précision de l'ordre de 10-15 %.

Nous avons donc vu que les spectres FTIR étaient composés d'un « arrière-plan » composés de franges d'interférences dont l'amplitude donnent une idée de l'indice de réfraction et dont la période nous renseigne sur l'épaisseur.

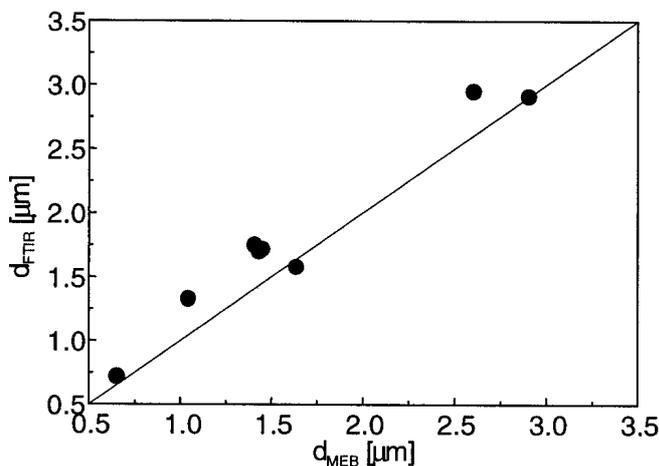


Figure III.34: Relation entre l'épaisseur mesurée par FTIR et par MEB pour différentes couches de $\mu\text{c-Si:H}$.

Calcul du coefficient d'absorption.

Il reste encore à exploiter les bandes d'absorption des spectres et à partir de la transmittance retrouver le coefficient d'absorption de ces raies qui peuvent donner des informations sur la composition de la couche (concentration en hydrogène, rapport des phases cristallines,...). Pour considérer ce cas, il vaut mieux se ramener à un cas plus simple que précédemment. Considérons le même système couche-substrat (cf. Figure III.29), mais sans tenir compte des effets d'interférence. On obtient [KER] :

soit $x_i = \exp(-\alpha_i d_i)$ couche : $i = 1$, substrat : $i = 2$

$$T_{\text{Total}} = \frac{T_1 T_2 T_3 x_1 x_2}{(1 - R_2 R_3 x_2^2) - x_1^2 (R_1 R_2 + R_1 R_3 x_2^2 - 2R_1 R_2 R_3 x_2^2)} \quad (\text{éq. III.36})$$

ou en fonction de x_1

$$x_1 = \frac{1}{Q} \left\{ P + [P^2 + 2QT_{\text{Total}}(1 - R_2 R_3 x_2^2)]^{1/2} \right\} \quad (\text{éq. III.37})$$

où

$$P = -T_1 T_2 T_3 x_2$$

$$Q = 2T_{\text{Total}} (R_1 R_2 + R_1 R_3 x_2^2 - 2R_1 R_2 R_3 x_2^2)$$

T_i et R_i avec $i=1-3$ sont tirés de la relation (III.10).

Le calcul de la transmittance, sans tenir compte des interférences, moyenne ces dernières pour ne plus laisser que le signal moyen. La dépendance en longueur d'onde de T est alors nulle sauf pour les bandes d'absorption.

Pour le calcul du coefficient α des raies d'absorption de la couche (x_1), il vaut mieux considérer séparément le cas où la bande d'absorption de la couche ne se superpose pas à une bande d'absorption du substrat et celui où elles se superposent.

Dans le domaine étudié, les substrats en silicium possèdent essentiellement deux bandes d'absorption: à 615 [cm^{-1}] (vibration du réseau de c-Si) et à 1100 [cm^{-1}] (Si-O-Si). Ces bandes se superposent respectivement à une bande d'absorption des couches de silicium hydrogéné permettant le calcul de la concentration en hydrogène et sur la bande d'absorption de la phase cubique (wurtzitique) du nitrure de bore.

Pour calculer x_1 à partir de (III.14), il faut déterminer expérimentalement T_{total} . Dans le cas où le substrat n'absorbe pas dans la région considérée, x_2 est égal à 1 car l'absorption du substrat est nulle. Pour calculer T_{total} , on divise la transmittance normalisée (ou la transmittance « brute ») dans la région d'absorption par un spectre simulé représentant une absorption nulle, ceci de manière à avoir une valeur de 1 pour la transmittance dans les zones non-absorbantes (comme par exemple dans la Figure III.32 en divisant la courbe expérimentale par le spectre simulé). Il est clair que le système couche-substrat n'a en réalité pas une transmission de 1 (correspondant au vide !). Pour obtenir T_{Total} , il faut donc encore corriger cette transmittance en la multipliant par la transmission réelle du système couche-substrat calculée à partir de (III.13) (cf. Figure III.35). Finalement, il suffit de substituer T_{Total} dans (III.14) pour obtenir le α_{couche} . La Figure III.36 résume le calcul du coefficient d'absorption.

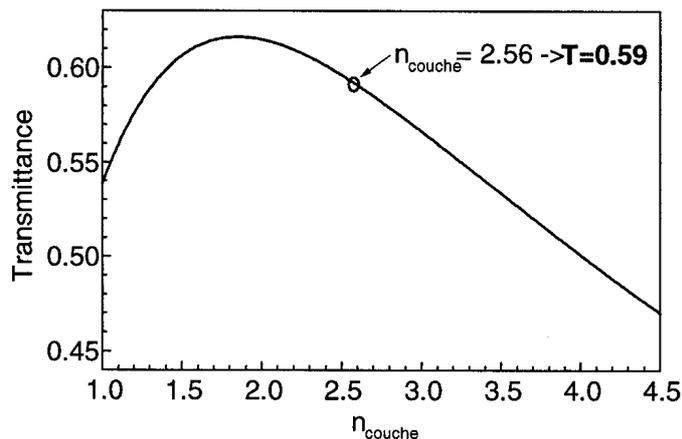


Figure III.35: Variation de la transmittance totale d'un système couche-substrat en fonction de l'indice de réfraction de la couche, n_{couche} , avec $n_{\text{substrat}} = 3.42$

Dans le second cas, la couche et le substrat absorbent dans une même région du spectre. Notons qu'il est faux de considérer que, dans une région où la couche et le substrat sont absorbants, la division de la transmittance du système couche-substrat par la transmittance du substrat seul (T_{norm}) supprime la contribution du substrat pour ne laisser que celle de la couche. En effet pour que cette contribution soit supprimée, il faudrait que le trajet optique dans le substrat soit le même dans les deux cas (de manière à ce que l'absorption dans le substrat soit identique). Cela n'est pas le cas car l'interface couche-substrat modifie les coefficients de transmission et réflexion, ainsi que l'absorption de la couche. Dans ce cas, T_{norm} ne doit pas être utilisé.

Pour le 2^{ème} cas, il faut tout d'abord calculer le α du substrat. Ce dernier peut être déterminé expérimentalement à partir de la mesure de la transmittance du substrat vierge et des relations (III.13) et (III.14)

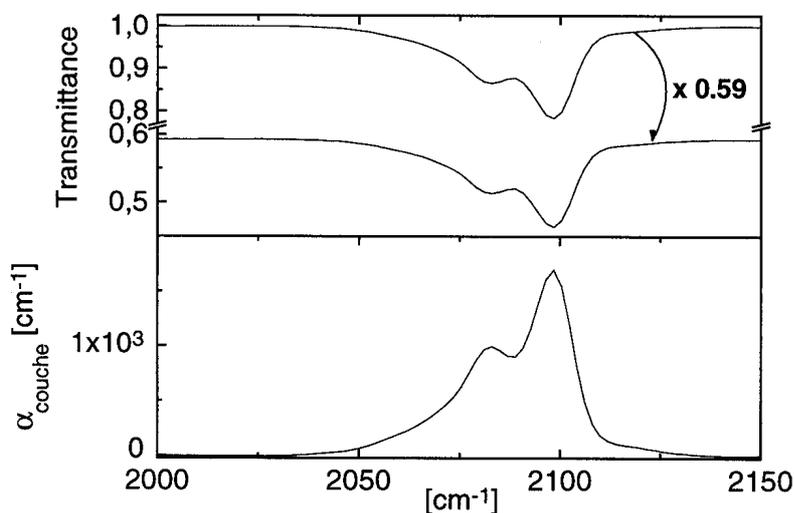


Figure III.36: Calcul du coefficient d'absorption à partir de la transmittance. La valeur 0.59 vient de la Figure III.35.

La Figure III.37 montre le bon accord entre le α trouvé dans la littérature [PAL] et le $\alpha_{\text{substrat}} d_{\text{substrat}}$ calculé expérimentalement. Il est à noter que l'épaisseur moyenne des substrats varie de 330 à 432 $[\mu\text{m}]$, c'est pour cette raison que l'on se limite à calculer le produit αd .

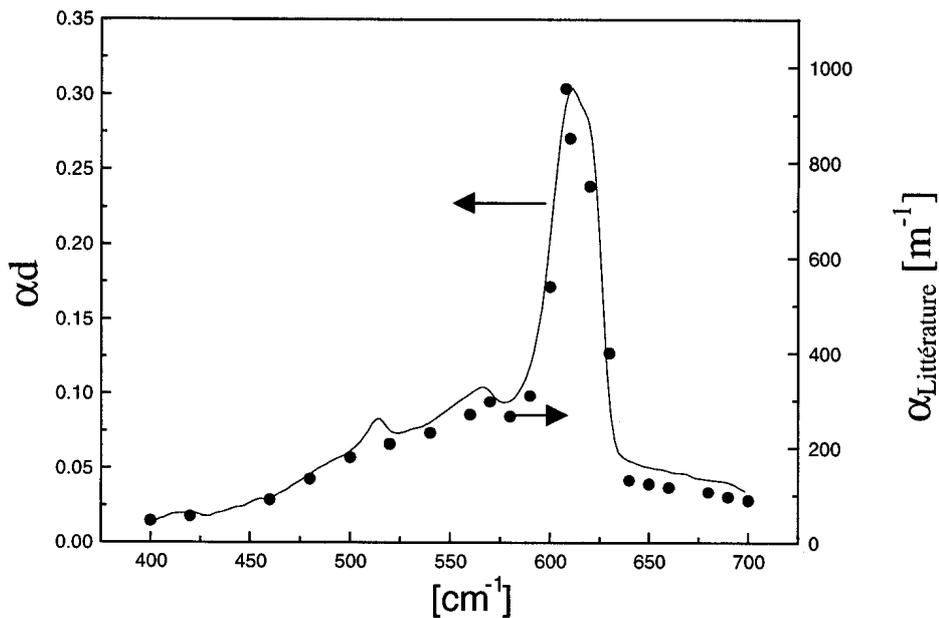


Figure III.37: Coefficient d'absorption $\alpha_{\text{Littérature}}$ du substrat en Si de [PAL] et la valeur (α_d) expérimentale (ligne continue).

T_{total} est calculé comme au paragraphe précédent, sauf qu'il faut cette fois utiliser uniquement la transmittance « brute » et non normalisée (cf. § ci-dessus). La Figure III.38 montre l'importance qu'il y a à considérer l'absorption du substrat. En effet, le fait de négliger cette absorption va aboutir à une surestimation de la valeur α de la couche.

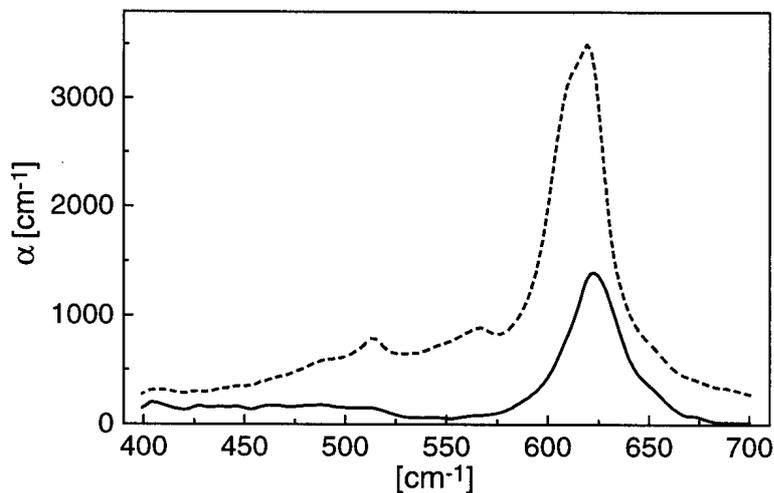


Figure III.38: Coefficient d'absorption d'une couche de $\mu\text{-Si:H}$ en tenant compte de l'absorption du substrat, trait continu ou non (trait tillé).

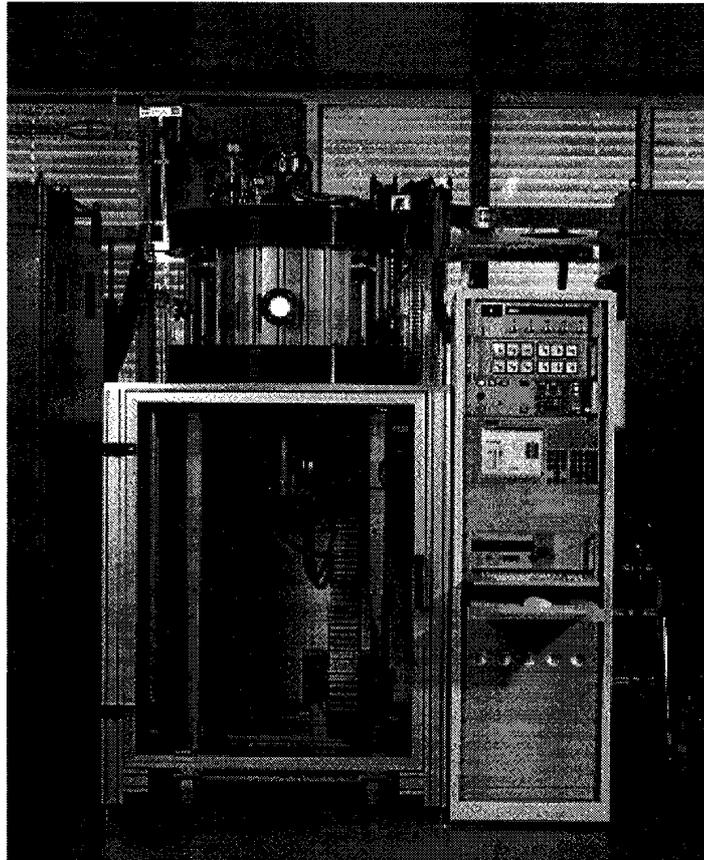
III.3.3 Les autres diagnostics matériaux.

D'autres diagnostics matériaux ont été utilisés pour la caractérisation de la couche. Ils ne sont pas développés en détail dans ce chapitre, mais les points nécessaires à l'interprétation seront développés ultérieurement dans les chapitres IV et V. Les diagnostics utilisés sont les suivants:

- La diffraction X (XRD, *X-ray diffraction*) a été utilisée pour déterminer la cristallinité de la couche, la taille des grains et l'évolution de la texture des couches.
- La spectroscopie à photoélectrons X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) a été utilisée pour déterminer la composition chimique des films de nitrure de bore.
- La microscopie électronique à balayage a permis d'étudier la croissance et la morphologie des films déposés.
- L'ellipsométrie spectroscopique a permis d'estimer la fraction cristalline des couches de silicium hydrogéné ainsi que de caractériser la rugosité de surface de nos couches.

Chapitre IV

IV La déposition de nitrure de bore.



BAI730D, la version industrielle de HCDDCA.

Ce chapitre présente les résultats obtenus quant à la caractérisation d'un plasma de déposition de nitrure de bore (BN) ainsi que des couches obtenues. Cette recherche a été motivée par les propriétés uniques que possède la phase cubique du BN et qui font de lui un matériau concurrent du diamant, autant dans les applications tribologiques qu'électroniques.

Dans la première section, nous présentons les méthodes utilisées pour la caractérisation des couches obtenues. La seconde section passe en revue les différents précurseurs de bore qui ont été utilisés pour la déposition ainsi que les raisons de leur choix. Les résultats obtenus et les difficultés rencontrées dans la stabilisation de la phase cubique du BN dans le réacteur HCDCA sont présentés et discutés dans la section IV.3. La sous-section IV.3.1 est consacrée à la caractérisation du plasma et la suivante s'emploie à montrer les effets des différents paramètres sur la qualité de la couche. La quatrième section présente les résultats obtenus dans le réacteur PADEX, notamment quant à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge d'absorption en tant que diagnostic permettant l'investigation de la chimie d'un plasma de déposition de couches de BN.

IV.1 La caractérisation des couches de BN.

IV.1.1 La spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR).

Comme nous l'avons vu au chapitre III, la spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR) a été utilisée principalement comme "diagnostic-tri", permettant rapidement de juger si la couche déposée est riche ou non en liaisons sp^3 (phase "cubique"). Les films de nitrure de bore possèdent différentes bandes d'absorption qui sont fonction du type de liaison chimique et de la structure cristalline (cf. section I.2.1) qui les composent. En fonction de leur composition, ces films possèdent une bande d'absorption vers 1100 cm^{-1} qui est la signature de liaisons type sp^3 (mode (TO) optique transverse) provenant d'une structure cubique ou wurtzitique. Les liaisons type sp^2 (structure amorphe, turbostratique, rhomboédrale ou hexagonale) absorbent vers 780 cm^{-1} (B-N-B bending mode) et vers 1380 cm^{-1} (B-N stretching mode). On peut aussi observer des liaisons hydrogénées vers 905 et 2520 cm^{-1} (B-H bending et stretching mode) et vers 3430 cm^{-1} (N-H stretching mode). La Table IV résume les différentes positions des bandes d'absorption des films de BN.

Table IV: *Position et assignation des différentes bandes d'absorption des couches de BN.*

Nombre d'onde [cm^{-1}]	assignation de la bande
780	B-N-B bending mode (out-of plane), liaison sp^2
905	B-H bending mode (out-of -plane)
1100	mode optique transverse (TO), liaison sp^3
1380	B-N stretch mode (in-plane), liaison sp^2
2520	B-H stretch mode
3430	N-H stretch mode

La Figure IV.1 montre les différentes bandes d'absorption typiques des couches de BN qui sont répertoriées à la Table IV. La résolution utilisée et qui est restée fixe pour cette étude est de 5 cm^{-1} .

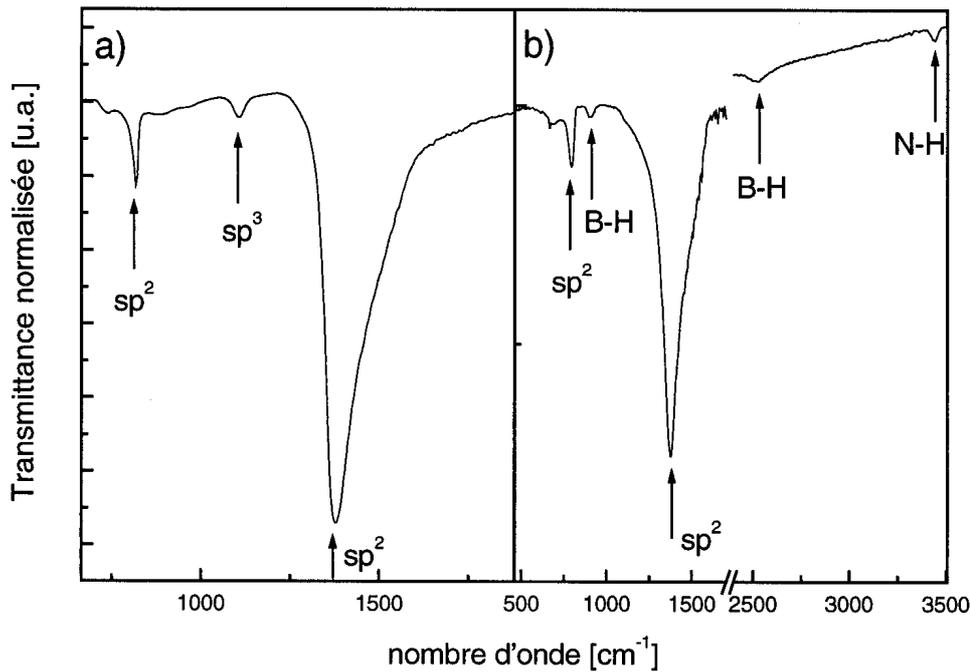


Figure IV.1: Spectre infra rouge d'absorption d'une couche de BN, a) avec des liaisons sp^3 , b) riche en liaisons hydrogène.

Il existe principalement deux différentes méthodes pour calculer la quantité de nitrure de bore cubique dans la couche à partir des spectres IR [DWO], [JAG]. Comme le montre la Figure IV.2, la première méthode consiste à faire le rapport entre les intensités des bandes d'absorption du c-BN (à 1100 cm^{-1}) et h-BN (à 1380 cm^{-1}), soit $I_{c\text{-BN}}/I_{h\text{-BN}}$ ou encore $I_{c\text{-BN}}/(I_{h\text{-BN}} + I_{c\text{-BN}})$ [WAD]. Ce rapport ne permet pas directement de déterminer la concentration réelle de liaisons type sp^3 mais permet plutôt de voir rapidement l'évolution d'une concentration vis-à-vis de l'autre. De plus, cette estimation empirique ne tient pas compte des effets d'interférence dus au film mince.

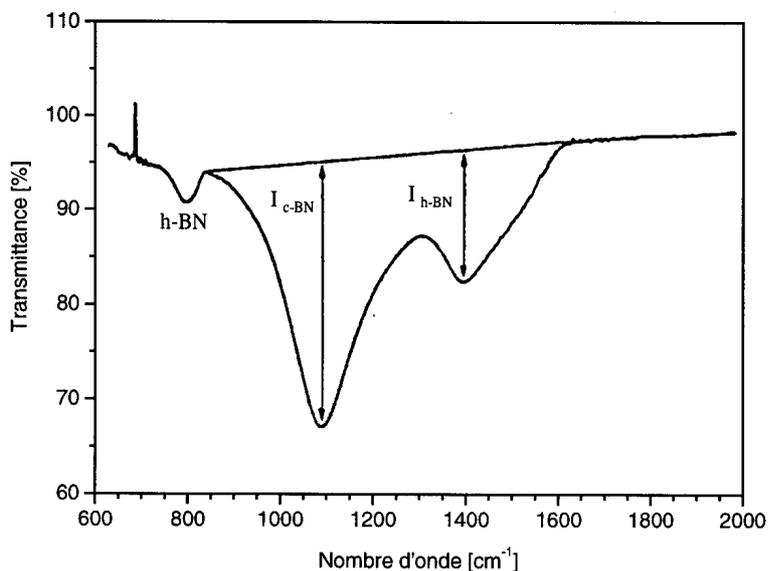


Figure IV.2: Spectre IR d'un film de BN riche en liaisons sp^3 . Les flèches indiquent les valeurs de $I_{c\text{-BN}}$ et $I_{h\text{-BN}}$ permettant de calculer l'évolution des liaisons sp^3 et sp^2 , tiré de [DWO].

La seconde méthode consiste à utiliser les absorptions (à l'opposé des intensités transmises comme précédemment) des bandes actives IR du c-BN et h-BN. Cette méthode est aussi utilisée pour calculer la concentration d'hydrogène dans les couches de silicium hydrogéné (cf. chapitre V). La densité d'oscillateur, n_i , représentatif d'un type de liaison, est donnée par [JAG]:

$$n_i = A_i \int_i \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (\text{éq. IV.1})$$

Où A_i est la constante de calibration dépendant de la force de l'oscillateur, $\alpha(\omega)$ est l'absorption de la bande considérée à la fréquence ω . L'intégrale se fait sur la bande d'absorption i . Les valeurs de A pour les bandes d'absorption du h-BN et du c-BN sont données dans la Table V.

Table V: Valeur des constantes de calibration A pour le c-BN et h-BN d'après [JAG].

A (h-BN 780 cm^{-1})	$9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
A (h-BN 1380 cm^{-1})	$1.71 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
A (c-BN 1080 cm^{-1})	$1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$

A partir de ces valeurs, il est alors possible de déterminer la fraction volumique des liaisons sp^3 (f_c) par rapport sp^2 (f_h) en faisant [JAG]:

$$\frac{f_c}{f_h} = 0.6 \cdot \frac{\alpha(\text{h-BN } 1080 \text{ cm}^{-1})}{\alpha(\text{c-BN } 1390 \text{ cm}^{-1})} \text{ ou } 0.19 \cdot \frac{\alpha(\text{h-BN } 1080 \text{ cm}^{-1})}{\alpha(\text{c-BN } 780 \text{ cm}^{-1})} \quad (\text{éq. IV.2})$$

où α est l'absorption maximum pour la bande observée. L'utilisation de cette méthode sur le spectre de la Figure IV.1 donne un rapport f_c/f_h inférieur à 7%. Comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, parler de h-BN et c-BN est un abus de langage, car il n'est pas possible à partir uniquement des spectres FTIR, de déterminer la phase cristalline du dépôt. Cependant, par la suite, nous garderons cette appellation pour les différentes bandes d'absorption, tout en gardant en mémoire qu'il s'agit de liaisons type sp^2 ou sp^3 et non des phases cristallines.

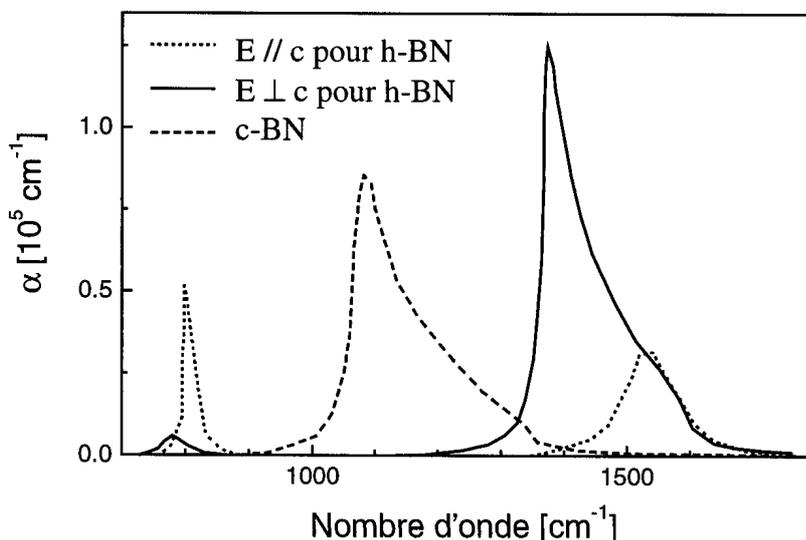


Figure IV.3: Coefficients d'absorption pour un cristal de h-BN et c-BN, tiré de [JAG].

La Figure IV.3 montre les coefficients d'absorption pour des cristaux de h-BN et c-BN calculés à partir des constantes diélectriques pour un cristal de h-BN [GEI]. Ces coefficients d'absorption sont plus élevés que ceux obtenus pour les couches de BN qui sont de l'ordre de $1\text{-}3\cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [JAG]. Néanmoins, on observe une forte modification du rapport d'intensité des bandes d'absorption à 780 et 1380 cm^{-1} du h-BN en fonction de l'orientation de l'axe c du h-BN par rapport au champ électrique de l'onde incidente. Cette évolution du rapport des ces bandes d'absorption peut être utilisée afin de voir l'orientation de la phase hexagonale dans les films de BN.

IV.1.2 La diffraction des rayons X.

Comme nous l'avons vu au chapitre III, les spectres FTIR sont ambigus. Les absorptions des liaisons type sp^2 peuvent venir d'une structure amorphe ou hexagonale et l'absorption des liaisons type sp^3 peut provenir de la phase wurtzitique ou cubique. La diffraction X permet de lever cette ambiguïté, mais par contre elle ne permet pas de se faire facilement une idée de la fraction de chaque phase cristalline comme avec le FTIR. La Table VI montre les raies de diffraction du BN pour la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Il faut cependant rester prudent à nouveau quant à l'interprétation de ces spectres, car certaines raies des différentes structures cristallines sont proches (notamment entre 40.9° et 43.3°) et nécessitent une interprétation prudente [EDD].

Table VI: Raies de diffraction dominantes pour les phases du BN, de [PAI], [EDD]

Phase cristalline	Plan cristallographique	Angle $2\theta^\circ$
h-BN	002	26.8
	100	41.6
	101	43.9
	102	50.1
	004	55.2
	104	71.4
	110	75.9
	112	82.2
	114	100.7
c-BN	111	43.3
	200	50.4
	220	74.1
	311	89.9
w-BN	100	40.9
	002	43.0
	101	46.6

IV.1.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Lorsqu'un échantillon est irradié par une source de photons X, ce dernier émet des électrons, appelés photoélectrons, qui possèdent une énergie cinétique, E_c , égale à:

$$E_c = h\nu - E_1 - E_\phi \quad (\text{éq. IV.3})$$

Où $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_1 l'énergie de liaison de l'électron et E_ϕ le travail de sortie de l'analyseur. L'énergie de liaison, E_1 , est caractéristique de chaque élément de l'échantillon. Une analyse de la distribution en énergie cinétique des électrons émis à partir d'une surface permet alors la détermination de la composition chimique. La comparaison des intensités des raies provenant de différents éléments permet une analyse quantitative et autorise la détermination de la concentration atomique des différents éléments. La Figure IV.4 montre un spectre XPS typique des couches de nitrure de bore déposées dans HCDCA. En plus de la présence des pics de bore B 1s à 190 eV et d'azote N 1s à 398 eV, on observe un pic de carbone C 1s à 285 eV et d'oxygène, O 1s à 531-532 eV. Les pics N KLL et O KLL sont des pics Auger.

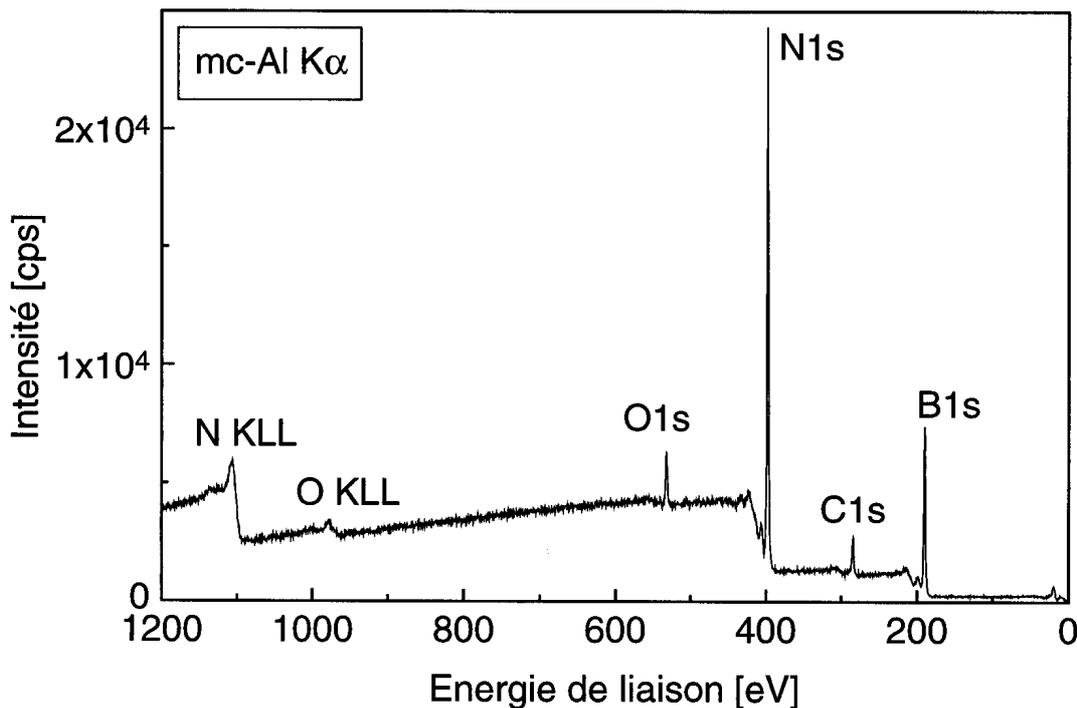


Figure IV.4: Distribution en énergie des photoélectrons émis par un échantillon de nitrure de bore déposé dans HCDCA. Les concentrations atomiques sont les suivantes: B1s 44.31%, C1s 5.42%, N1s 46.75, O1s 3.52%.

La présence d'oxygène et de carbone adsorbés à la surface de nos échantillons est toujours observée avec ce type de diagnostic et la technique de déposition n'est pas nécessairement à l'origine de cette contamination. Dans notre cas, il est possible que l'on ait effectivement une présence de carbone dans la couche, liée avec le fait qu'une faible quantité

de carbone présente dans le réacteur (suite aux dépositions de diamant et malgré le nettoyage minutieux) puisse se redéposer durant la croissance des couches de BN.

Pour calculer la concentration chimique de chaque espèce, on calcule l'aire intégrée de chaque pic (le fonds continu est soustrait) que l'on divise par un facteur de sensibilité propre à chaque élément (cf. Table VII). Pour avoir la concentration réelle, on normalise la concentration de chaque élément de manière à ce que leur somme soit égale à 100%. La précision de cette mesure est comprise entre 2 et 5% de concentration atomique et la profondeur de pénétration de ce type d'analyse n'excède pas 10 nm. Par conséquent, les résultats de concentration atomique en B et N présentés ultérieurement ne représentent réellement que la concentration superficielle de nos couches, dont on a supposé qu'elle est égale à celle dans la couche sans tenir compte de la contamination en O et C.

Table VII: *Facteur de sensibilité des éléments constituant les couches de BN.*

Élément	Facteur de sensibilité
B 1s	0.159
N 1s	0.477
C 1s	0.296
O 1s	0.711

IV.1.4 La microscopie électronique à balayage.

Ce diagnostic a été utilisé pour observer la surface et la coupe transversale du film. Dans le premier cas, le MEB permet de se faire une idée de la morphologie de la surface de la couche. Dans le second cas, il est possible d'observer l'interface substrat-couche ainsi que de voir le type de croissance de la couche (colonnaire, dense,...). Ce diagnostic a essentiellement été utilisé à titre indicatif pour caractériser qualitativement la croissance des couches déposées.

IV.2 La déposition de nitrure de bore dans HCDCA.

Dans cette section, nous allons présenter les divers résultats obtenus lors de la déposition de films minces de nitrure de bore dans le réacteur HCDCA. Le but de cette recherche a été de voir dans quelle mesure il était possible d'utiliser ce type de décharge pour la déposition de films minces de nitrure de bore cubique en vue d'applications tribologiques. La démarche expérimentale utilisée pour la déposition est décrite en détail dans la section III.1.1.

IV.2.1 Les différents précurseurs de bore et d'azote.

Il existe un nombre important de composés à base de bore qui peuvent être utilisés comme précurseurs pour la déposition CVD de couches de nitrure de bore. Ces composés sont généralement hautement toxiques, corrosifs ou encore explosifs [SAX]. A température ambiante, ils peuvent être solide, liquide ou gazeux. Pour les dépositions CVD, les précurseurs de bore les plus fréquemment utilisés sont l'aminoborane ($\text{BH}_3\text{-NH}_3$) [KAR], le

diborane (B_2H_6) [WAN], le borazine ($B_3N_3H_6$) [NGU] et le trichlorure de bore (BF_3) [ALL]. Comme précurseurs pour l'azote, les gaz utilisés sont l'azote (N_2) [MUR] et l'ammoniac (NH_3) [WAN] ou encore l'aminoborane.

Dans notre cas, trois différents précurseurs de bore ont été utilisés: l'aminoborane, de la poudre de BN et le diborane. Chaque précurseur possède ses avantages et défauts propres qui sont développés dans les sections suivantes. Quant aux précurseurs d'azote, les composés mentionnés précédemment ont été utilisés.

L'injection de poudre de nitrure de bore.

L'injection de poudre dans un plasma pour réaliser un dépôt est une méthode qui est couramment utilisée, notamment dans les techniques de projection thermique par plasma (*plasma spraying*). Ce type de déposition se fait par le biais de la projection de particules sur le substrat. Ces dernières sont suffisamment chauffées par le plasma pour être en fusion et lorsqu'elles arrivent sur le substrat, elles s'écrasent et se refroidissent pour former un dépôt par empilement. Dans notre réacteur, les mécanismes de croissance de la couche sont différents. En effet, un flux de gaz (azote ou hydrogène, typiquement 1000 sccm) passe au travers d'un réservoir contenant un mélange de bille de verre (diamètre 150-250 μm) et de poudre de BN amorphe et accompagne cette dernière dans le réacteur vers le plasma comme le montre la Figure IV.5. La poudre interagit avec le plasma (chauffage, réactions chimiques) et le produit de ces réactions se dépose sur le substrat disposé à l'extérieur de l'arc dans la zone de diffusion. L'avantage de cette méthode est l'utilisation d'un précurseur de bore non dangereux, stable et peu coûteux. De plus, avant même d'interagir dans le plasma, la poudre possède déjà des liaisons B-N (de type sp^2) et si l'on n'utilise pas d'autre précurseur d'azote, on a, avant réaction dans le plasma, un rapport B/N égal à 1.

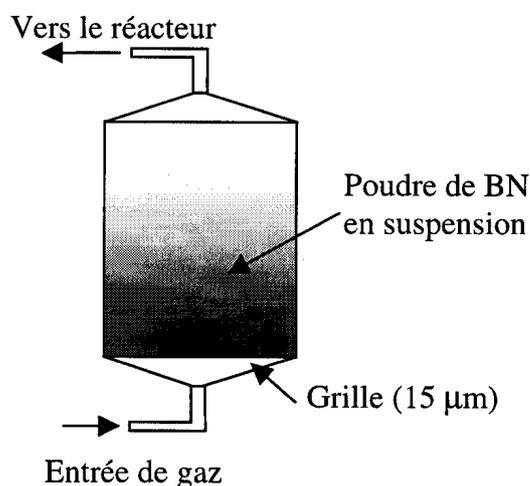


Figure IV.5 Principe du système d'injection de poudre de BN amorphe dans HCDCA.

Néanmoins, cette méthode présente le désavantage important du problème de contrôle de flux de précurseurs entrants. Avec le système simple qui a été construit, le flux de gaz accompagnant la poudre est facilement réglable via un débitmètre, mais il s'est avéré impossible d'obtenir un flux constant de poudre entrant dans le réacteur, condamnant la reproductibilité des expériences. La variation du flux de poudre entrant a été observée de deux manières. Premièrement, on observe l'arrivée de la poudre (de couleur blanche) dans le réacteur et on remarque aisément que la quantité de poudre arrivant n'est pas constante, mais plutôt par vagues successives. Deuxièmement, lors de l'arrivée de cette vague, l'on observe un brusque changement d'intensité du plasma et même de couleur si l'on a un plasma composé

d'un mélange d'argon et d'hydrogène. La couleur du plasma passe du rouge provenant essentiellement de l'émission H_{α} d'hydrogène atomique excité à une couleur plus orange provenant de l'émission d'espèces azotées excitées. Cette variation de couleur indique clairement qu'une partie de la poudre introduite dans le réacteur interagit avec le plasma et se décompose pour former des espèces azotées.

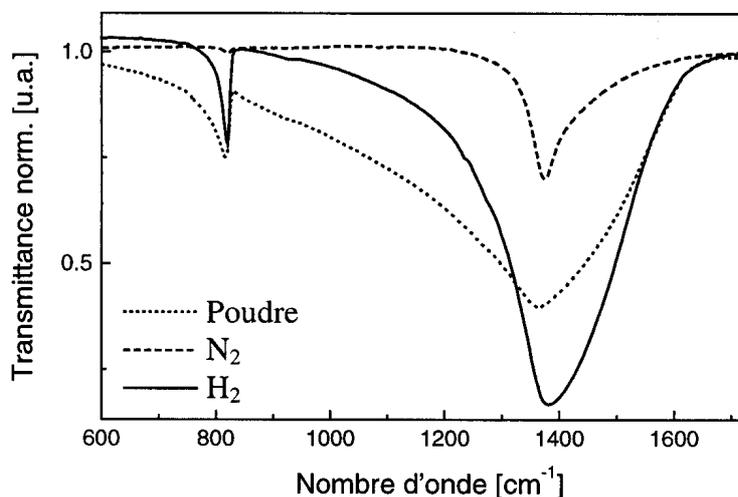


Figure IV.6: spectres FTIR de la poudre avant déposition et de deux couches faites avec un plasma Ar- N_2 et Ar- H_2 .

L'observation des couches obtenues avec ce système a permis de montrer la faisabilité de films de nitrure de bore avec des liaisons type sp^2 et ceci aussi bien avec un plasma composé d'un mélange argon-hydrogène et argon-azote comme le montre la Figure IV.6. De plus, la couche déposée montre un spectre FTIR différent de la poudre injectée. Cette modification du spectre indique que la couche déposée ne résulte pas simplement du collage de la poudre sur le substrat mais montre que cette dernière a interagit avec le plasma pour générer des radicaux qui ont participé à la déposition. Cette technique peut s'avérer intéressante pour la déposition de couches minces, à condition de mettre avant tout l'accent sur la construction d'un injecteur de poudre assurant une injection de poudre avec une reproductibilité suffisante.

La sublimation de l'aminoborane.

Comme la poudre de nitrure de bore, l'aminoborane (BH_3-NH_3) présente l'avantage d'être non toxique. De plus, il possède des liaisons B-N et il est solide à température ambiante. Le BH_3-NH_3 n'est pas transporté directement dans le réacteur comme la poudre de BN amorphe, mais il est sublimé à l'extérieur du réacteur dans une enceinte chauffée ($\sim 70^\circ C$, cf. Figure IV.7) et sa vapeur est transportée par un flux de gaz au travers d'un tube chauffé ($\sim 90^\circ C$) dans le réacteur.

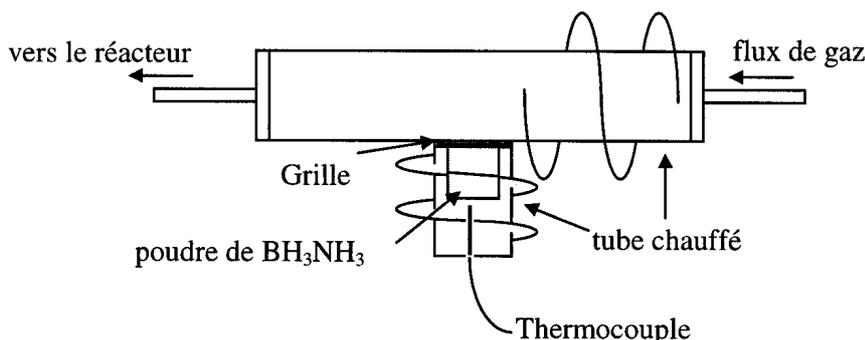


Figure IV.7: Enceinte chauffée de sublimation du BH_3-NH_3 .

Comme pour la poudre de BN, le contrôle du flux est délicat et il n'est pas possible d'imposer une valeur fixe pour le flux entrant de vapeur de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ aussi simplement que pour un gaz avec un débitmètre. Cependant, il est envisageable de placer un spectromètre de masse à la sortie de l'enceinte chauffée et de contrôler l'évolution du flux de vapeur de $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ entrant dans le réacteur (cf. Figure IV.8) en suivant par exemple la masse 31 (celle se rapportant au $\text{BH}_3\text{-NH}_3$). Le flux peut alors être contrôlé en modifiant la température de l'enceinte en fonction de l'évolution de cette masse.

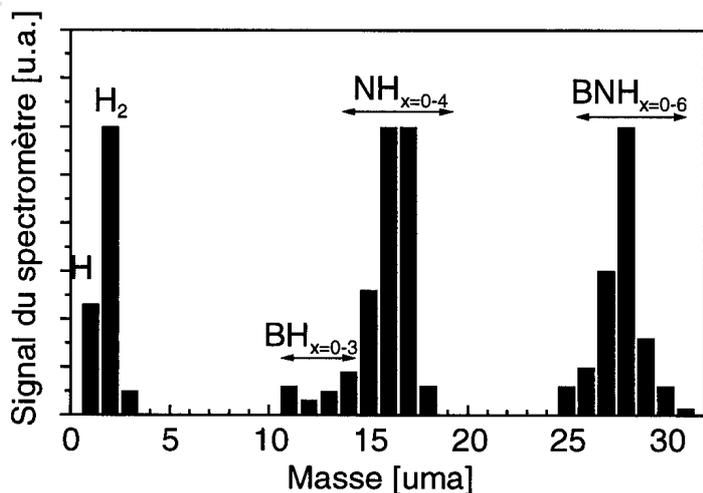


Figure IV.8: *Spectre de masse de la vapeur provenant du $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ chauffé à 70°C , tiré de [EDD].*

Cependant, le $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ a une forte tendance à polymériser sur les parois des tubes menant le mélange gaz-vapeur dans le réacteur (cf. Figure IV.9) et ceci, même si ces derniers sont chauffés à une température de 90°C . Cet effet perturbe la reproductibilité des mesures et l'utilisation de la spectrométrie de masse est rendue plus difficile par la polymérisation de la vapeur à l'embouchure du spectromètre de masse bouchant l'entrée de ce dernier. Dans notre cas, nous nous sommes limités à maintenir la température de l'enceinte de sublimation à une valeur constante.

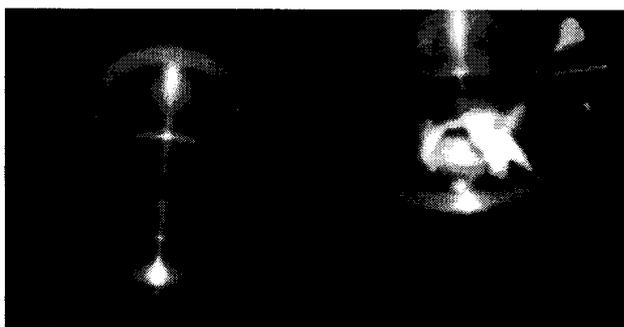


Figure IV.9: *Tube propre (gauche) et après utilisation (droite). La couche blanche est la polymérisation de la vapeur de BH_3NH_3 sur la surface des tubes.*

La déposition de couches de BN avec la vapeur de BH_3NH_3 s'est déroulée en plusieurs étapes. La première étape consiste à enclencher la décharge avec l'enceinte à sublimation et le tube d'amenée de gaz à température ambiante de manière à éviter toute déposition avant que le substrat n'ait atteint la température désirée. Puis on chauffe ces derniers et la déposition commence tout d'abord lentement (augmentation avec la température du flux de vapeur de BH_3NH_3 entraîné dans le réacteur), la vitesse de déposition croît et finit par décroître lorsque la poudre dans l'enceinte est épuisée. Un spectre typique de réflectométrie laser (cf. Figure IV.10) fait durant la croissance de la couche montre ces trois étapes.

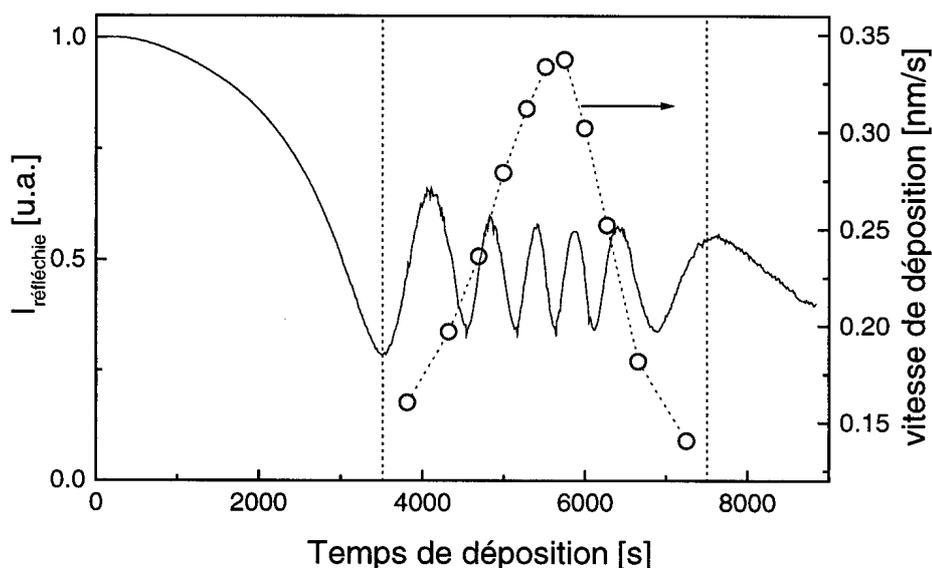


Figure IV.10: *Interféromètre laser et évolution de la vitesse de déposition typiques obtenus lors d'une déposition faite avec le BH_3NH_3 comme précurseur de bore.*

Cette technique de déposition, bien que plus fiable que la technique précédente, nécessite elle aussi un développement important afin d'assurer une reproductibilité suffisante pour permettre une étude systématique de l'influence des paramètres sur la déposition. Les gaz utilisés pour cette déposition étaient des mélanges argon-azote avec ou sans adjonction d'hydrogène. Les films déposés avec cette méthode sont des films de BN composés essentiellement de liaisons sp^2 . Ils ont un rapport de composition chimique B:N généralement proche de la stœchiométrie (B:N~1:1). Ils présentent aussi parfois une faible absorption due aux liaisons sp^3 , mais de manière non reproductible. L'effet du bombardement en polarisant le substrat a aussi été étudié, mais à nouveau, le manque de reproductibilité ne permet pas de tirer de réelle conclusion avec ce type de précurseur de bore. Par conséquent, il s'est avéré impossible d'obtenir des films de BN cubique dans HCDCA en utilisant de l'aminoborane. La présence de la phase dure de ce composé est resté toujours faible (< 7%) et ceci malgré l'utilisation d'un système de polarisation des échantillons afin d'augmenter le bombardement de la couche. La Figure IV.11 montre un spectre IR typique des couches obtenues. Dans la section IV.2.3, l'effet du bombardement sera discuté en détail.

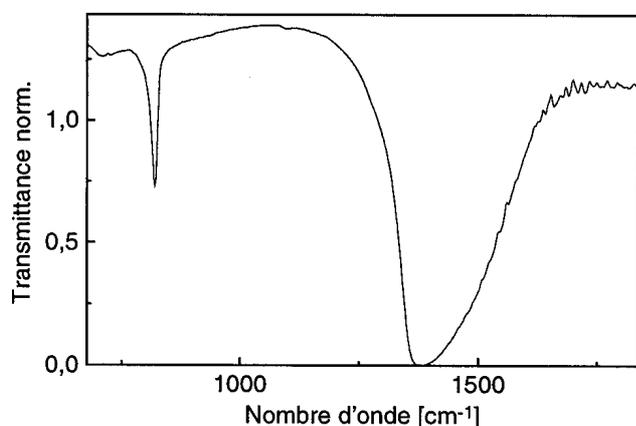


Figure IV.11: *Spectre IR typique d'un film de BN obtenu avec un plasma $Ar-N_2-H_2$ (1800/500/500 sccm) et l'aminoborane comme précurseur de bore.*

Le diborane.

Le diborane (B_2H_6) (cf. Figure IV.12) est un gaz hautement toxique, qui est notamment utilisé dans l'industrie de la micro-électronique pour le dopage des couches semi-conductrices. Dans notre cas, nous avons utilisé du diborane dilué dans 85% d'argon comme précurseur de bore. L'utilisation de ce gaz nécessite la mise en place d'un important système de sécurité comme celui mentionné au chapitre III. L'avantage de ce précurseur est la facilité de contrôle de son flux vers le réacteur via un simple débitmètre. Il permet une bonne reproductibilité des expériences. De plus, l'utilisation de ce type de précurseur garantit une très grande pureté du procédé, ce qui n'est pas le cas pour les précurseurs décrits précédemment.

C'est pour cette raison que nous avons utilisé ce précurseur de bore pour l'étude de l'influence des différents paramètres (flux, rapport de gaz, polarisation,...) sur la qualité des films de BN déposés. La Table VIII résume les fenêtres d'opération des divers paramètres. Les valeurs en gras représentent les valeurs "standards" utilisées pour les dépôts. Pour la suite, seules les valeurs expérimentales différentes de ces valeurs seront mentionnées.

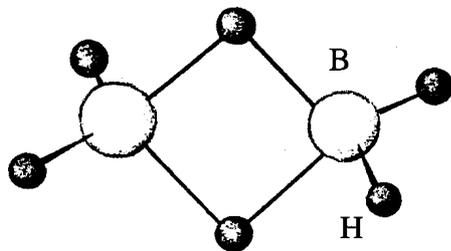


Figure IV.12: structure de la molécule de diborane avec son pont diborane entre les atomes de bore.

Table VIII: Valeurs standards des paramètres d'opération de HCDCA pour la déposition de BN.

Paramètre	fenêtre d'opération
Gaz utilisés	ammoniac, argon, azote, diborane, hydrogène
Flux de diborane	9 sccm
Flux d'argon	1200 sccm
Flux total	1500-5000 sccm, généralement 3500 sccm
Tension d'arc	50-90 V
Courant d'arc	170 A
Pression	1.5 mbar
Chauffage filament	250 A / 6 VAC
Champ magnétique	0-250 Gauss
Température du substrat	600-900 °C, généralement 830 °C
Position du substrat	6.5 cm du centre du plasma
Tension d'autopolarisation	flottant ou de 0 à -450 V

Le flux du précurseur de bore est généralement resté constant, alors que les autres flux de gaz ont été fortement variés, à la fois pour observer leur influence, mais aussi de manière à avoir une température du substrat comprise entre 600 et 900°C. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre III, les substrats ne possèdent pas de système actif de chauffage. La température est alors dépendante des facteurs expérimentaux tels que la position du substrat, les flux de gaz ou encore le courant d'arc. L'obtention d'une telle température nécessite une présence importante (plusieurs centaines de sccm) de gaz moléculaire (H_2 , N_2 ou/et NH_3). La Figure IV.13 indique le rapport, en concentration atomique, des espèces B-N-H présentes en phase gazeuse dans la fenêtre d'opération indiquée à la Table VIII.

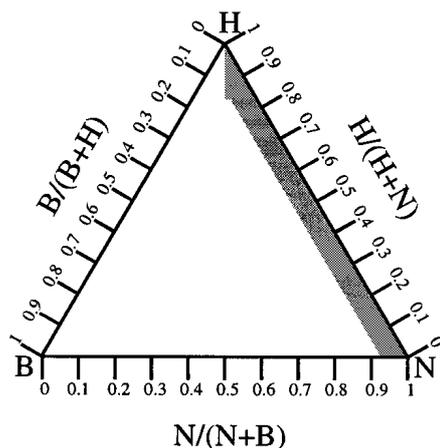


Figure IV.13: *Domaine (en gris) de concentration atomique des espèces B-N-H présente dans la phase gazeuse pour les différents flux utilisés lors de la déposition de BN dans HCDCA.*

Sans tenir compte du flux d'argon, généralement fixé à 1200 sccm, le rapport $H/(N+H)$ varie de presque 1 à 0 impliquant que les conditions de dépôts vont d'un plasma très riche en hydrogène à un plasma essentiellement composé d'azote, ceci en ayant toujours une concentration faible en bore, de l'ordre de 1%. La faible quantité de bore vient de la limitation que l'on s'est imposé pour la vitesse de déposition (environ 1 $\mu\text{m/h}$) de manière à ne pas déposer soit des couches de BN riches en bore, soit des couches dont la vitesse de déposition pourrait être trop élevée pour permettre la stabilisation de la couche (cristallisation). En plus de la variation de ces flux, l'effet du champ magnétique et du bombardement a été étudié.

IV.2.2 La caractérisation du plasma.

Vu la gamme de paramètres utilisée pour la déposition, les propriétés étudiées du plasma se limitent à quelques cas, de manière à pouvoir se faire une idée de l'influence des paramètres et surtout d'avoir des valeurs pour les caractéristiques clefs du plasma, comme sa température (du gaz et électronique) et sa densité (électronique). Une étude de la chimie du plasma de déposition de BN n'a pas pu être faite dans HCDCA mais uniquement dans PADEX, comme nous l'expliquerons à la section IV.4.

Un des problèmes majeurs de la déposition de films à base de bore est la difficulté de la détection de composés contenant ce dernier en phase gazeuse. En effet, l'utilisation de diagnostics tel que la spectroscopie optique d'émission ou la spectrométrie de masse n'a pas permis de détecter lors de la décharge des espèces de bore contrairement au cas du carbone pour la déposition de diamant [PED] ou du silicium pour la déposition de silicium microcristallin hydrogéné (voir chapitre V). L'unique diagnostic nous ayant permis de détecter

des espèces de bore étant la spectroscopie infrarouge d'absorption (cf. section IV.4) dans PADEX.

La spectrométrie de masse des neutres.

Le montage expérimental utilisé pour la spectrométrie de masse est montré à la Figure III.19. En absence de plasma, les ions contenant du bore ont été détectés pour des masses allant de 11 à 14 (B^+ - BH_3^+) et de 22 à 28 (B_2^+ - $B_2H_6^+$). Comme nous l'avons vu à la section III.2.4, à l'entrée de l'analyseur de masse du spectromètre de masse, un faisceau d'électrons sert à ioniser les molécules entrantes donnant naissance à une figure de fragmentation ("cracking pattern") de la molécule. Ainsi pour un type de molécule entrant dans le système de détection, différentes masses provenant de la fragmentation de la molécule seront détectées. La Figure IV.14 montre la figure de fragmentation mesurée et tabulée du diborane. La comparaison de ces 2 spectres montre un bon accord pour les masses 21 à 27 (la masse 26 est normalisée à 100 %). Par contre, pour les masses 10-14, le spectre mesuré montre des valeurs plus élevées qui sont liés avec le fait que l'on a utilisé une forte résolution ($R_{50\%}=80$) du spectromètre de masse de manière à bien séparer les différentes masses. Pour une largeur de ligne constante, la résolution augmente avec la masse et la transmission diminue, causant une discrimination de masse [BAL84]. La transmission est donc plus importante à faible masse, qu'à haute masse, expliquant la valeur plus élevée à faible masse du spectre mesuré par rapport à celui tabulé. La Figure IV.14 b) montre le bon accord entre les deux figures de fragmentation si elles sont normalisées par rapport à la masse 11.

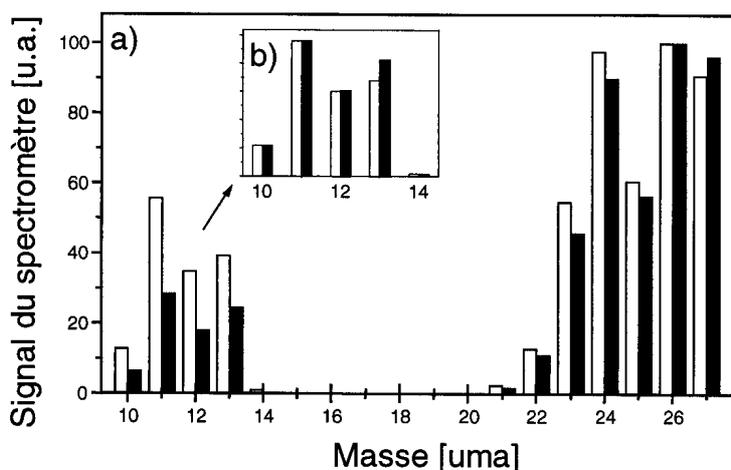


Figure IV.14: a) Figure de fragmentation mesurée (blanc) et tabulée (noir) [NIS] normalisée à la masse 26. L'encadré b) montre cette même figure à faible masse normalisée à la masse 11.

Dans notre fenêtre d'opération, l'utilisation de la spectrométrie de masse en phase plasma a révélé une déplétion totale du diborane et aucun radical à base de bore n'a pu être détecté (cf. Figure IV.15). Cette absence de détection des radicaux est vraisemblablement liée à leur très forte réactivité, impliquant que ces derniers se collent très efficacement sur les différentes surfaces. Les parois jouent le rôle de pompe pour ces espèces qui se collent efficacement sur ces dernières entraînant une trop faible densité dans le réacteur pour être détectée.

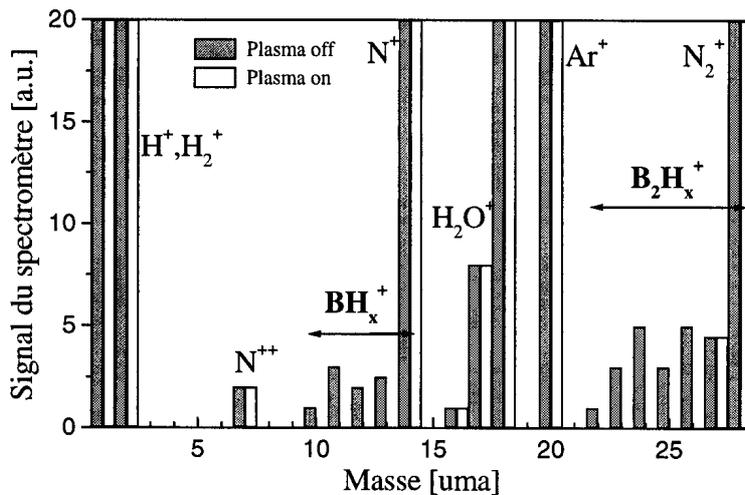


Figure IV.15: Comparaison des spectres de masse avec et sans plasma ($Ar/N_2/B_2H_6$ 1200/3000/9).

La double sonde.

Le montage expérimental utilisé pour les mesures faites avec la double sonde est montré aux Figures III.14 et III.15. Les caractéristiques courant-tension (cf. section III.2.2) acquises ont été analysées en utilisant les relations (III.20) et (III.21) afin de déterminer la température (T_e) et la densité (n_e) électroniques.

La reproductibilité des mesures faites avec cette double sonde est satisfaisante et permet de trouver des valeurs de T_e et n_e avec une précision inférieure à 10 %. Néanmoins, il faut rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats. En effet, la validité de T_e est limitée, entre autres, par le fait que la distribution en énergie des électrons s'écarte d'une distribution Boltzmanienne dans des plasmas constitués d'azote (cf. section II.2). Comme nous le verrons par la suite, cette valeur de T_e varie peu, limitant ainsi son influence sur le calcul de n_e à partir de la formule de Bohm (relation III.21).

Les conditions expérimentales choisies consistent en des décharges $Ar-H_2-N_2$, avec différents flux, un courant d'arc de 170 A et une pression de 1.5 mbar.

Influence du champ magnétique.

La présence d'un champ magnétique affecte fortement la distribution spatiale de n_e dans la décharge comme le montre la Figure IV.16. Quelle que soit la valeur de ce champ, le profil radial de n_e est peu être représenté par une fonction gaussienne avec une densité au centre qui augmente par un facteur 54 (de $0.35 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ à $14.5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$) en passant de 0 à 200 Gauss. La contraction de l'arc liée au confinement des espèces chargées qui vont avoir des orbites hélicoïdales autour des lignes de champ magnétique est mise en évidence à la Figure IV.17. On observe une très forte diminution de la largeur à mi-hauteur du profil de la densité avec l'apparition d'un champ magnétique et cette variation reste faible avec l'augmentation de ce dernier.

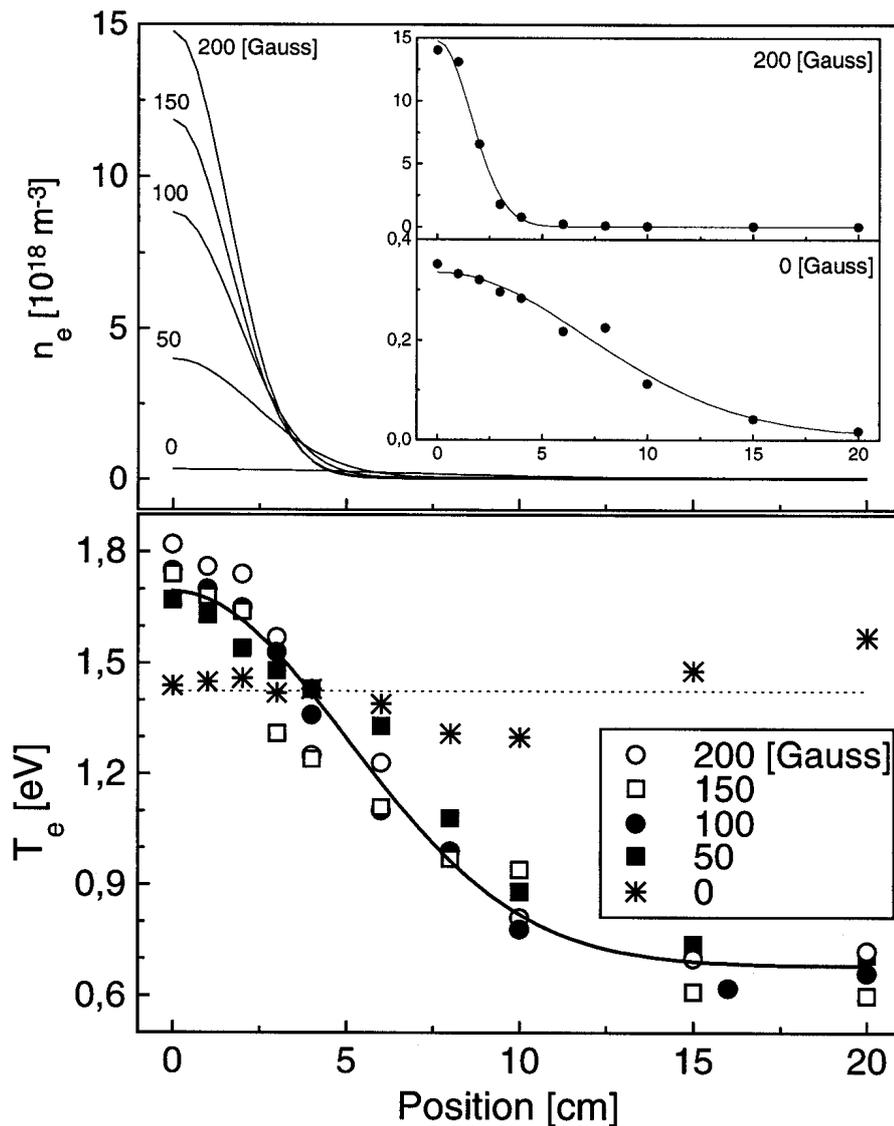


Figure IV.16: Evolution des profils de densité et de température électroniques en fonction du champ magnétique dans un plasma Ar/N₂ (1200/2300 sccm). Les encadrés de la figure du haut représentent les profils à 200 et 0 Gauss. Les cercles pleins représentent les valeurs expérimentales et la courbe continue est le profil gaussien qui correspond le mieux à ces valeurs.

L'évolution des profils radiaux de T_e (cf. Figure IV.16) met aussi en évidence la faible évolution de T_e avec l'augmentation du champ alors que l'on a une modification drastique du profil en absence de champ magnétique qui devient un profil plat sans évolution radiale de T_e . Par conséquent, en présence d'un champ magnétique, la distribution spatiale de T_e et n_e n'évolue presque plus, seule la valeur de la densité augmente avec le champ magnétique. Par contre, on observe une très forte différence dans la distribution spatiale de T_e et n_e entre une décharge avec ou sans champ magnétique. Il est clair qu'il doit y avoir une zone de transition entre 0 et 50 Gauss, mais aux vues de ces arguments, il est probable que le changement des

profils de T_e et n_e est assez abrupt dès l'apparition d'un champ magnétique, même faible (quelques Gauss).

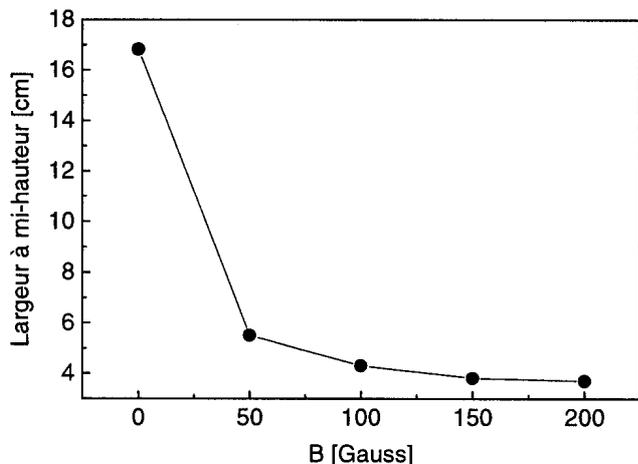


Figure IV.17: Variation de la largeur à mi hauteur en densité du profil de n_e en fonction du champ magnétique.

Un autre effet lié à la contraction de l'arc par le champ magnétique est le gradient radial de n_e comme le montre la Figure IV.18 ou les encadrés de la Figure IV.16. A 10 cm du centre de l'arc, la valeur de n_e sans champ magnétique est 3 fois supérieure à celle à 200 Gauss, alors qu'au centre, on a un rapport inverse de presque 2 ordres de grandeur. Cela implique qu'en présence de champ magnétique, les réactions par impact électronique dominantes auront lieu au centre de l'arc, alors que sans champ magnétique, ces réactions vont se distribuer dans tout le réacteur. Par contre, les réactions entre espèces neutres (radicaux,...), peuvent avoir lieu dans tout le réacteur. Néanmoins dans le cas avec champ magnétique, la forte densité électronique au centre va entraîner une création locale importante d'espèces réactives, qui vont préférentiellement réagir au centre de l'arc à cause de leur forte densité à cet endroit.

En résumé, le champ magnétique joue un rôle important dans la distribution spatiale de T_e et n_e dans l'arc. La présence d'un champ magnétique aboutit à une contraction ou confinement de l'arc qui passe de 17 cm sans champ à 4 cm de diamètre. Cet effet est accompagné par une augmentation importante de la densité électronique au centre de la décharge, impliquant un accroissement local des diverses réactions et vraisemblablement de la densité des espèces créées, notamment par impact électronique. La valeur de T_e au centre n'est que peu affectée par le champ magnétique, par contre, le profil gaussien de T_e en présence de ce dernier est fortement altéré sans champ pour devenir un profil plat, sans évolution importante de T_e avec le rayon.

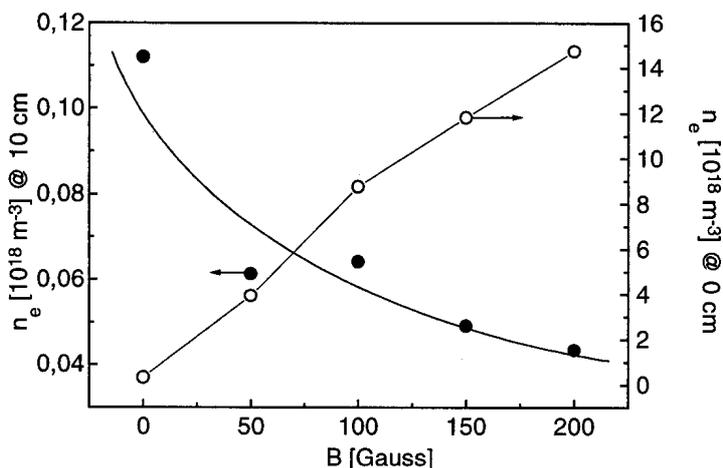


Figure IV.18: Variation de la densité électronique à 10 cm et au centre de l'arc en fonction du champ magnétique.

Influence du mélange de gaz.

Les différents mélanges de gaz possibles dans des gammes proches de celles de nos dépôts influencent faiblement les valeurs de T_e et n_e en comparaison avec le champ magnétique. La Figure IV.19 montre l'évolution de ces deux valeurs au centre de l'arc dans un plasma Ar-N₂. La faible augmentation de T_e , de l'ordre de 10%, ne peut être considérée comme significative, car elle reste comprise dans les limites de précision expérimentale. On observe un accroissement de la densité électronique au centre de l'arc qui va avoir tendance à augmenter le taux de réactions par impact électronique et ainsi favoriser les différentes réactions d'excitations vibrationnelles du N₂. Par conséquent, la densité d'azote atomique va suivre cette tendance permettant ainsi d'augmenter la température des échantillons via la recombinaison de ces espèces sur ce dernier.

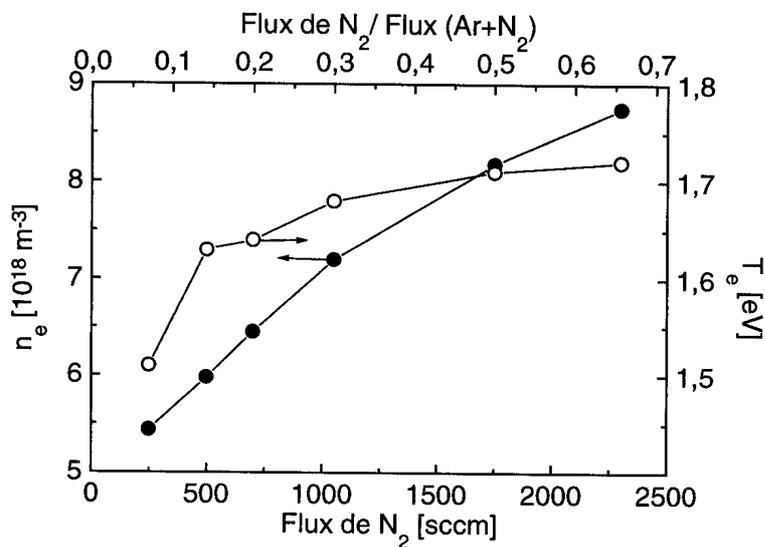


Figure IV.19: Variation de n_e et T_e au centre de l'arc pour un plasma Ar-N₂ avec un flux total de 3500 sccm et un champ magnétique de 100 Gauss.

La Figure IV.20 montre l'évolution de T_e et n_e au centre du plasma pour différents mélanges Ar-N₂-H₂. Il n'est cependant pas possible de tirer de conclusions quant à la variation de T_e . En effet, comme nous l'avons vu à la section II.2, la fonction de distribution en énergie des électrons (fde) est fortement dépendante des dilutions H₂/N₂ (cf. Figure II.8).

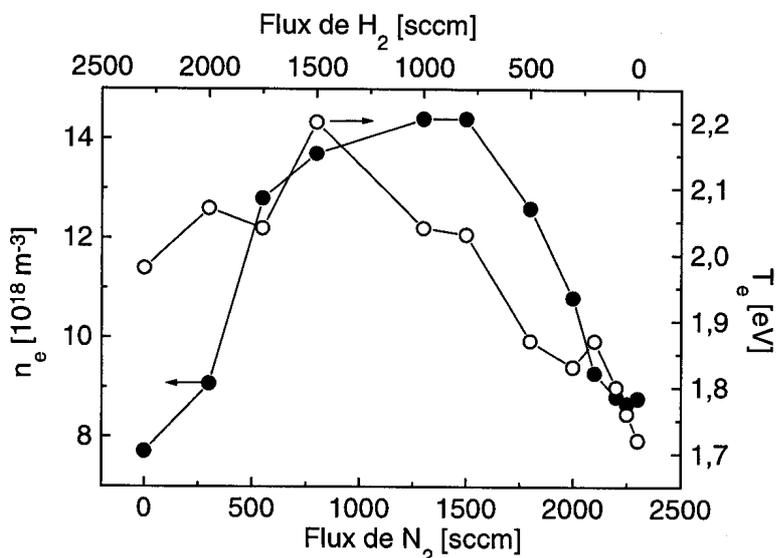


Figure IV.20: Variation de n_e et T_e au centre de l'arc pour un plasma Ar-N₂-H₂ pour différents flux de N₂ et H₂ variables dont la somme vaut 2300 sccm. Le flux d'argon est constant de 1200 sccm et le champ magnétique vaut 100 Gauss.

Par conséquent, la valeur de T_e n'est pas suffisante pour caractériser l'énergie moyenne des électrons et il serait nécessaire d'avoir accès à toute la fdee afin de confirmer cette dépendance entre la fdee et les différentes dilutions pour notre plasma. L'évolution en forme de cloche de n_e semble indiquer un maximum de densité pour un mélange composé d'un flux égal de N_2 et de H_2 .

Bien que les paramètres expérimentaux des décharges puissent être très différents, ces résultats permettent de se faire une idée sur l'influence des différents paramètres. Le champ magnétique a un effet très marqué sur la distribution spatiale de T_e et n_e ainsi que sur la valeur de la densité électronique qui croît fortement avec le champ. L'effet des mélanges gazeux est moins marqué sur la densité qui croît au maximum par un facteur 2 au centre de l'arc. La densité électronique est comprise entre $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ - $15 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ au centre de l'arc et évolue fortement avec le champ magnétique. Quant à l'interprétation de T_e en fonction des mélanges, elle reste limitée et nécessite une meilleure connaissance de la fdee qui est fortement affectée par les différentes dilutions de gaz. Néanmoins, la valeur de T_e mesurée par double sonde reste comprise entre 1.5 et 2.2 eV au centre de l'arc et décroît vers des valeurs de l'ordre de 0.6 eV à une distance de 20 cm du centre en présence de champ magnétique.

La spectroscopie optique d'émission: basse résolution.

Le plasma émet intensément dans le spectre visible (cf. Figure IV.21). Selon les mélanges, sa couleur varie du rouge, provenant de l'émission de H_α , pour des mélanges riches en hydrogène à une couleur orange-rouge pour des plasmas composés d'azote ou d'ammoniac. Les raies d'argon identifiées proviennent d'argon neutre excité. Le spectre est très riche en émission de bandes moléculaires de N_2 et N_2^+ rendant difficile la détection de raies spectrales isolées dans ces domaines d'émission à cause du très fort recouvrement des différentes émissions.

Table IX: Positions des différentes raies et bandes d'émission dominantes pour les espèces à base de bore [PEA], [REA]. En gras se trouvent les raies ou bandes les plus intenses de chaque système.

Espèce excitée	Longueur d'onde [nm]
B	249.7 / 249.8
B^+	291.8 / 345.1 / 412.1
B_2	327.3 / 328.3 / 329.3
BH	433.1 / 436.7 / 443.4
BN	344.0 / 346.7 / 359.9 / 362.6 / 380.3 / 383.0

Comme dans le cas de la spectrométrie de masse, aucune espèce excitée à base de bore (cf. Table IX) n'a été détectée limitant l'utilisation de ce diagnostic pour contrôler la croissance de la couche et voir l'influence des paramètres. L'absence de détection de ces raies dans les spectres peut provenir à la fois de l'absence de ces espèces excitées, de leur faible intensité par rapport aux autres espèces excitées et du recouvrement avec les espèces excitées de N_2 .

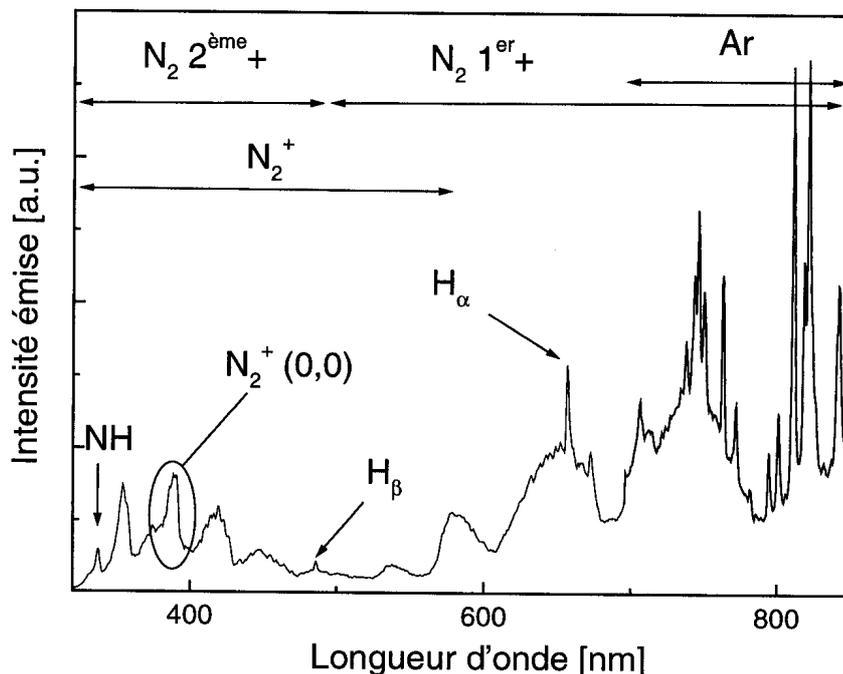


Figure IV.21: *Emission du plasma (Ar/N₂/H₂ 1200/2200/100) et localisation des différentes bandes et raies d'émission.*

La spectroscopie optique d'émission: haute résolution.

Le montage expérimental utilisé pour les mesures faites par spectroscopie optique d'émission à haute résolution est montré à la Figure III.4. L'analyse des spectres optiques a permis de déterminer la température rotationnelle du N_2^+ et la température translationnelle du H (cf. section III.2.1) au centre de l'arc. Les conditions expérimentales étudiées sont similaires à celles de la double sonde (plasma Ar-H₂-N₂, $I_{\text{arc}} = 170$ A, Pression = 1.5 mbar). Il faut préciser que dans ces conditions, la représentation graphique de la relation (III.16) permettant de déduire par régression linéaire T_{rot} de N_2^+ a toujours donné lieu à un bon alignement des points suggérant à chaque fois une distribution Boltzmannienne des états rotationnels.

Influence du champ magnétique.

La Figure IV.22 montre l'influence du champ magnétique sur T_{rot} de N_2^+ . Cette température ne semble pas évoluer et elle reste comprise vers 5000 ± 200 K. Ce résultat est similaire à celui obtenu par [PED] pour un plasma de déposition de diamant en mesurant la température rotationnelle du C₂. La comparaison de cette température avec celle obtenue pour les électrons montre qu'à ces pressions, la fréquence de collisions entre les espèces n'est pas suffisante pour thermaliser les espèces entre elles. Par conséquent, ce type de plasma est hors équilibre. De plus, la forte augmentation de la densité électronique avec le champ magnétique n'affecte pas la température rotationnelle du N_2^+ impliquant que les collisions élastiques des électrons avec les particules lourdes ne sont pas dominantes dans les mécanismes de chauffage dans notre plasma.

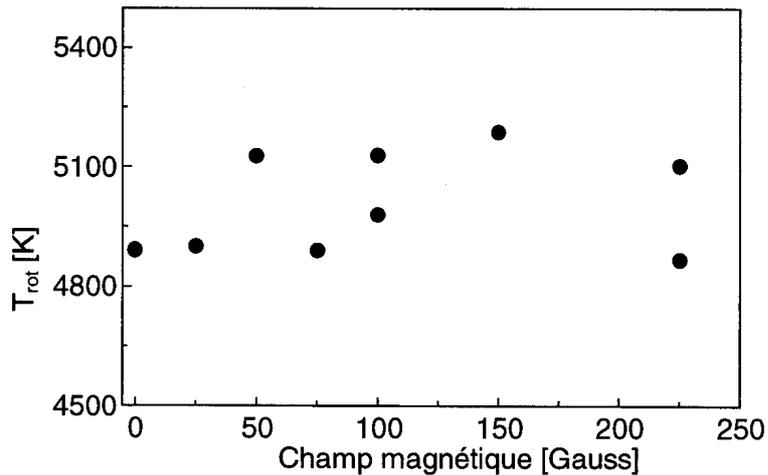


Figure IV.22: Evolution de la température rotationnelle du N_2^+ d'un plasma d'argon-azote (1200/2300 sccm) en fonction du champ magnétique.

Influence du mélange de gaz.

L'augmentation du flux d'azote vis-à-vis de celui d'argon aboutit à un accroissement important de la température rotationnelle du N_2^+ , comme le montre la Figure IV.23. Le flux de N_2 n'est pas dominant, mais c'est le rapport des flux qui prévaut dans l'évolution de la température rotationnelle. Comme nous l'avons précédemment, la densité électronique ne semble pas influencer l'évolution de T_{rot} de N_2^+ . Le résultat obtenu avec ces différents mélanges Ar- N_2 va dans cette direction, car il suggère que ce sont les collisions des particules lourdes entre elles qui sont responsables des mécanismes de chauffage de ces dernières. En effet, l'augmentation de la concentration de N_2 et, par conséquent, l'accroissement des collisions entre espèces azotées entraîne une élévation de la température rotationnelle du N_2^+ .

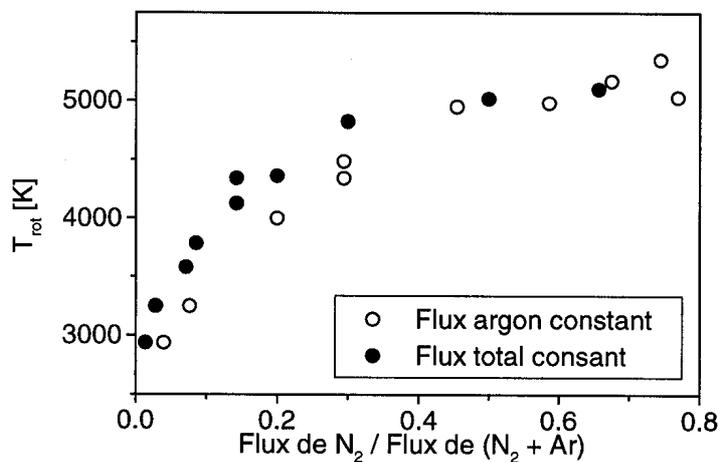


Figure IV.23: Evolution de la température rotationnelle du N_2^+ d'un plasma d'argon-azote en fonction du flux d'azote. La courbe ● est avec un flux total de 3500 sccm et la courbe ○ avec un flux d'argon fixé à 1200 sccm.

L'ajout d'hydrogène dans une décharge Ar- N_2 ne semble pas modifier la température rotationnelle du N_2^+ qui reste comprise vers 5200 ± 200 K (cf. Figure IV.24). La température translationnelle de l'hydrogène atomique est, quant à elle, plus élevée de l'ordre de 8200 ± 200 K et la faible augmentation de moins de 5% ne peut être considérée comme significative car elle de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale. Dans ces conditions, le flux d'argon est resté constant, alors que le rapport des flux N_2/H_2 passe de 0 à 1 sans pour autant observer d'évolution des températures. Ce résultat suggère, par conséquent, que même si les mécanismes de chauffage des espèces étudiées peuvent être fortement différents selon les dilutions, la température de ces dernières ne varie pas si l'on garde le flux total constant. Ces

résultats seuls ne sont pas suffisants pour tirer de réelles conclusions quant à ces évolutions en fonction des mélanges gazeux. En effet, les caractéristiques et les différents mécanismes qui ont lieu dans le plasma sont affectés par les dilutions (cf. section II.2) et la température des espèces lourdes n'est qu'une des nombreuses conséquences de ces modifications complexes qui interviennent dans le plasma.

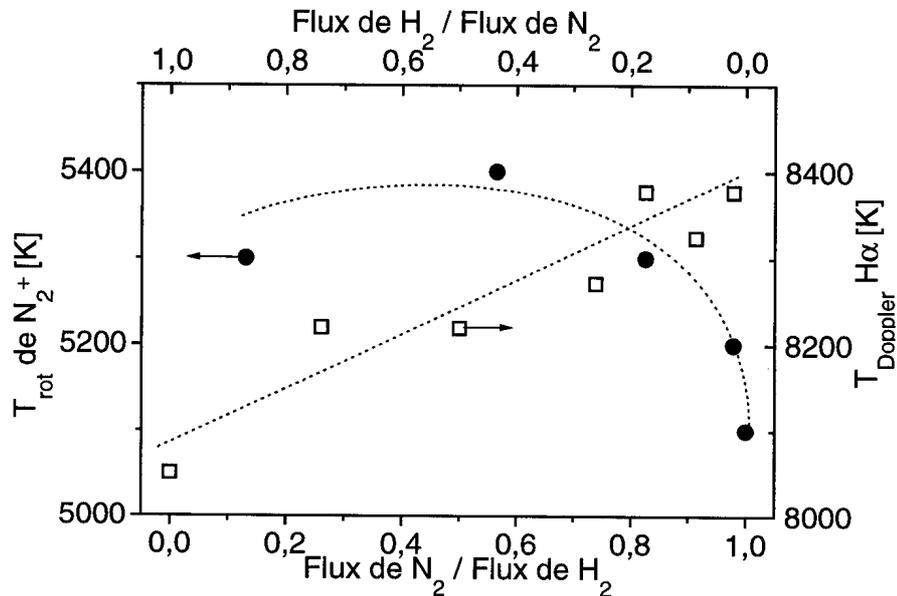


Figure IV.24: évolution des températures rotationnelles du N_2^+ et de l'hydrogène atomique mesurée par élargissement Doppler des raies $H\alpha$ d'un plasma Ar- H_2 - N_2 en fonction des flux de H_2 et N_2 . Le flux total est de 3500 sccm, celui d'argon est fixe à 1200 sccm et le champ magnétique est de 100 Gauss.

La valeur élevée de la température de l'hydrogène atomique a déjà été observée par [PED] dans HCDCA. La production de ces atomes "chauds" d'hydrogène peut provenir de deux types de mécanismes différents, soit les H sont chauffés après leur production par dissociation de H_2 , ou encore les processus de dissociation aboutissent directement à la création d'H "chauds". Le chauffage des H peut se produire à partir de désexcitations vibrationnelles de molécules (N_2 ou H_2) durant leur collision, i.e. $H + H_2(v) \rightarrow H + H_2(w)$ où $v > w$. Ce processus d'échange énergétique v - t (vibration-translation) peut aboutir à un chauffage efficace des H [CAP86], notamment dans notre plasma, où une grande partie de la puissance est pompée par le système vibrationnel des molécules (cf. section II.2). La création d'H "chauds" peut aussi provenir de la dissociation de l' H_2 par impact électronique depuis le niveau fondamental ou encore depuis des niveaux vibrationnellement excités (mécanisme JVM, cf. section II.2). Une autre réaction possible est l'attachement électronique dissociatif ($e + H_2 \rightarrow H_2^{*-} \rightarrow H + H^-$) dont la section efficace de réaction est augmentée jusqu'à 4 ordres de grandeur si la molécule d'hydrogène est excitée du niveau fondamental $v=0$ à $v=4$ [WAD86]. A basse énergie électronique et à forte excitation rovibrationnelle, le taux de réaction de ce type de dissociation peut dépasser la dissociation par impact électronique [CAP80].

Résumé.

Les résultats obtenus par double sonde et par spectroscopie optique d'émission à haute résolution a permis de déterminer les profils de densité et de température électroniques, ainsi que les températures rotationnelles du N_2^+ et translationnelles du H. Ces résultats montrent que le plasma est hors équilibre avec une température électronique variant de 1.5 à 2.2 eV,

alors que la température du N_2^+ est de l'ordre de 5000 K et de 8000 K pour l'H. La densité électronique au centre de l'arc est comprise entre $5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ - $15 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ et évolue fortement avec le champ magnétique. La connaissance de ces valeurs est importante afin de connaître quels peuvent être les différents mécanismes en jeu pour la création des espèces réactives et des précurseurs du dépôt dans le plasma. Dans notre arc, comme nous l'avons vu à la section II.2, la faible énergie des électrons entraîne que la majorité de l'énergie des électrons déposée par impact électronique est dans l'excitation vibrationnelle des molécules.

La caractérisation d'un plasma de dépôt de nitrure de bore se révèle être ardue de par la difficulté à détecter les espèces contenant du bore. L'utilisation de la spectrométrie de masse a révélé une dissociation totale du diborane lors de l'enclenchement de la décharge et aucune espèce contenant du bore n'a pu être détectée. Pareillement, l'observation du plasma par spectroscopie optique d'émission n'a pas permis l'observation d'espèces excitées contenant du bore. Comme nous le verrons à la section IV.4, seule la spectroscopie infrarouge d'absorption permet une caractérisation de la chimie des plasmas de déposition de BN.

IV.2.3 Influence des paramètres sur la déposition.

Le point crucial de cette étude est de voir dans quelle mesure il est possible de trouver une fenêtre d'opération permettant la déposition de nitrure de bore cubique et surtout de comprendre l'effet de différents paramètres sur la déposition. Les diagnostics des couches utilisés pour cette étude sont détaillés à la section III.2. Une attention particulière a été portée sur l'effet des paramètres sur la cristallinité, la morphologie et la composition chimique de la couche.

L'épaisseur des couches déposées est relativement faible de l'ordre de 250 à 300 nm. Plusieurs raisons ont motivé ce choix. Tout d'abord, comme nous l'avons mentionné au chapitre I, les films de c-BN ont généralement un stress compressif très important qui a tendance à faire peler les films si leur épaisseur est trop importante. De plus, pour la caractérisation FTIR des couches, vu l'absorption relativement importante des différentes vibrations, une épaisseur inférieure à 400-500 nm est nécessaire afin d'éviter une absorption totale des bandes limitant l'interprétation des différentes bandes d'absorption. Cette faible épaisseur entraîne qu'en réflectométrie laser, on n'observe qu'une frange et demi d'interférence, ce qui limite l'interprétation des spectres. En diffraction X, à ces épaisseurs, l'identification des différentes raies des spectres est rendue difficile car leur intensité est très faible.

Influence du mélange gazeux.

Nous avons étudié l'effet d'un mélange argon-azote-hydrogène-diborane, en faisant varier le flux d'azote de 3300 sccm à 5 sccm et en adaptant le flux d'hydrogène de 0 à 350 sccm de manière à avoir une température constante de 830°C. Les autres paramètres de déposition sont "standards" (cf. Table VIII). Ce type d'expérience est représentatif du couplage des différents paramètres de la déposition. En effet, la diminution du flux d'azote entraîne une diminution de sa pression partielle dans le réacteur et de la température du substrat. Ainsi, le travail à température, à distance et à courant constants nécessite l'ajout d'un autre gaz (généralement de l'hydrogène) qui va permettre de compenser la diminution de la température du substrat, mais va aussi modifier les propriétés du plasma (comme par exemple création de radicaux NH, effet de gravure) et la déposition. Cet exemple illustre bien la difficulté de découpler les différents paramètres pour comprendre leur influence sur la déposition.

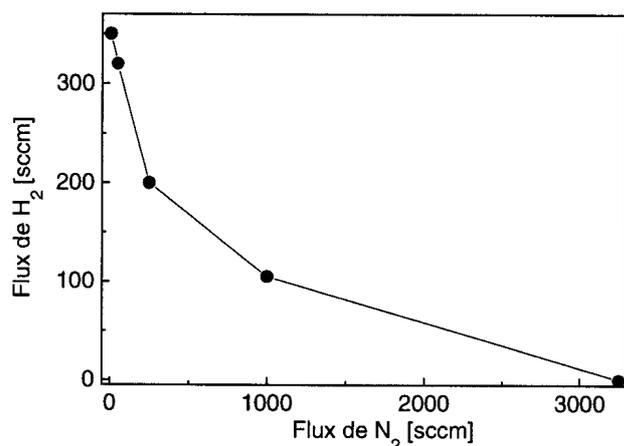


Figure IV.25: Relation entre les flux d'azote et d'hydrogène permettant d'obtenir une température des substrats de 830 °C.

L'effet important de chauffage des substrats par l'hydrogène est montré à la Figure IV.25. Pour obtenir une température de 830°C dans un mélange argon azote, il faut un flux d'azote environ 10 fois supérieur au cas avec un mélange argon-hydrogène. Cet effet est lié à la dissociation plus effective de l'hydrogène que de l'azote (cf. chapitre II).

Tous les films obtenus avec ces mélanges de gaz sont constitués exclusivement de liaisons sp^2 , sans évidence de liaison sp^3 . La Figure IV.26 montre un spectre IR typique des couches obtenues avec les différents mélanges. Une faible absorption vers 2520 cm^{-1} témoigne de la présence de liaisons B-H, alors que même à forte dilution en hydrogène (>98%), aucune liaison de type N-H n'a été détectée. Ces liaisons B-H proviennent vraisemblablement de la déposition de radicaux BH_x issus de la dissociation du diborane. De plus, la dilution en hydrogène ne semble pas affecter la concentration chimique des espèces B et N dans les films. Les films présentent une bonne composition proche de la stœchiométrie ($B:N = 0.975 \pm 0.025$) et ceci indépendamment de la dilution en hydrogène, comme le montre la Figure IV.27.

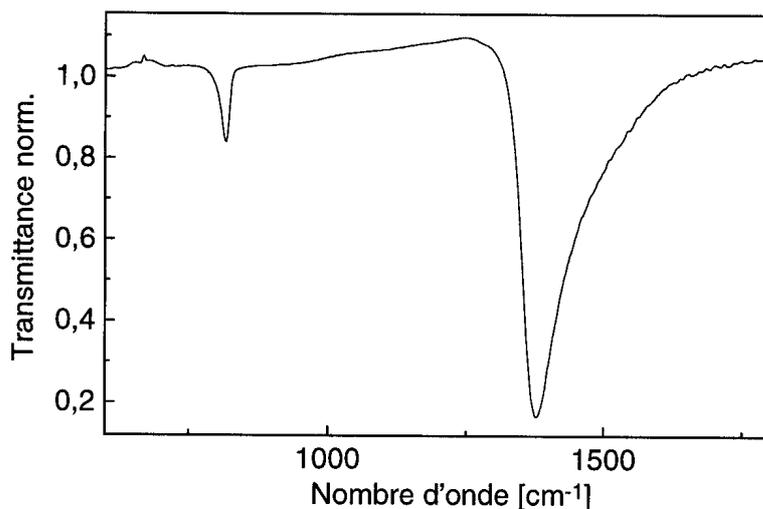


Figure IV.26: Spectre IR typique des films de BN obtenus avec un plasma $Ar-N_2-H_2-B_2H_6$ à 830°C

Par contre, la présence d'hydrogène modifie fortement la vitesse de déposition. Dès que l'on ajoute de l'hydrogène ($\text{flux}(H_2) / \text{flux}(N_2) > 10\%$) la vitesse de déposition diminue par un facteur 3, puis diminue plus faiblement (cf. Figure IV.27). De plus, la présence

d'hydrogène dans le plasma modifie fortement la morphologie de la couche. La surface passe d'un aspect relativement lisse ("bosselé") à un aspect "feuille froissée" très semblable à l'aspect de surface d'une couche de graphite (cf. Figure IV.28).

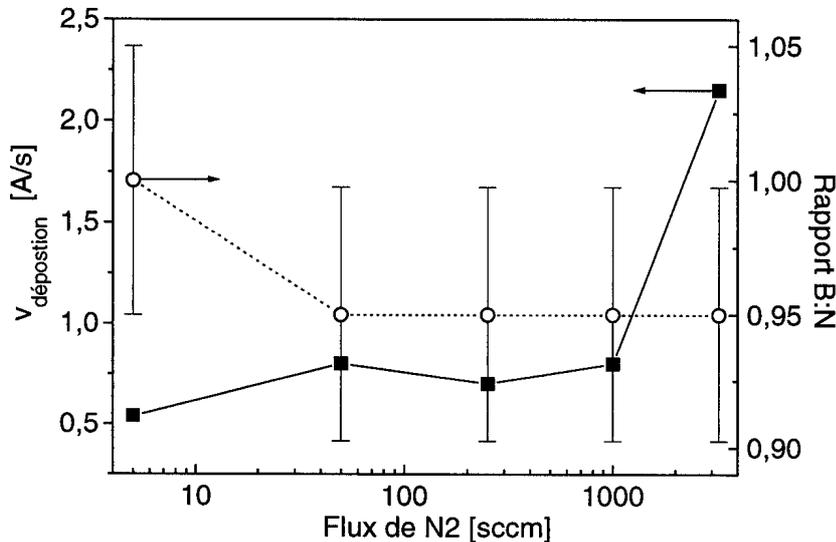


Figure IV.27: Evolution de la vitesse de déposition et du rapport chimique B:N en fonction du flux d'azote.

En présence d'hydrogène, la couche devient fortement poreuse et rugueuse. L'apparence de la surface passe d'un aspect relativement miroir sans hydrogène à blanc-laiteux signe d'une forte rugosité. Cette modification se voit très bien en réflectométrie laser en considérant l'intensité normalisée du 2^{ème} maximum (le 1^{er} maximum provenant de la réflexion sur le substrat nu) des franges d'interférence comme le montre la Figure IV.29. Pour une couche peu absorbante, l'intensité de ce 2^{ème} maximum devrait être proche de 100 % si la surface est lisse (cf. section III.3.1). L'apparition d'une rugosité de surface va faire décroître cette valeur. On observe que sans hydrogène ce maximum est relativement élevé (~ 90 %), signe d'une surface bien réfléchissante, alors qu'en présence d'hydrogène, cette valeur passe approximativement à 47 % due à la rugosité de la surface et varie peu en augmentant la dilution en hydrogène.

La diminution de la vitesse de déposition peut provenir soit de la diminution de la densité des radicaux se déposant, soit de la modification de la réactivité de la surface (modification du coefficient de collage), soit encore d'un effet de gravure. Il n'y a pas d'évidence expérimentale pour confirmer les deux premières hypothèses, mais l'évolution semblable entre la vitesse de déposition et l'augmentation de la rugosité mesurée via réflectométrie laser semble confirmer l'effet de gravure de la couche par l'hydrogène. Cette gravure induit la présence importante de vide dans la couche et aboutit alors à la déposition d'une couche fortement rugueuse et poreuse.

Des dépositions ont été réalisées également avec de l'ammoniac, en présence ou non d'une dilution en hydrogène. Le fait de remplacer l'azote par l'ammoniac comme précurseur d'azote ne permet pas non plus la stabilisation de la phase dure du BN. Les couches sont comme dans le cas de l'azote uniquement constituées de liaisons sp². A cause de la production d'hydrogène atomique à partir de la dissociation de l'ammoniac, les couches déposées présentent une morphologie similaire aux films déposés avec des mélanges argon-azote-hydrogène. Ces derniers présentent une surface rugueuse semblable à celle montrée à la Figure IV.28.

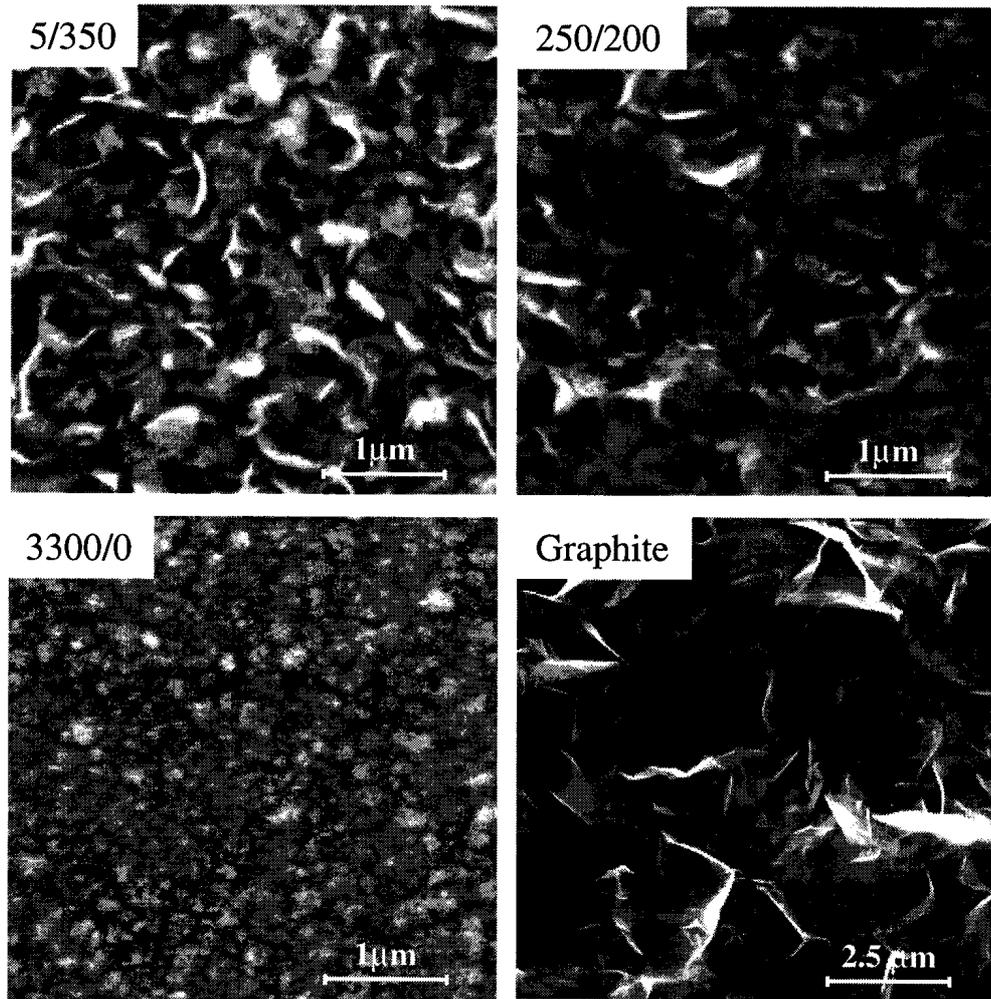


Figure IV.28: Evolution de la surface vue par MEB des couches de BN obtenus avec un plasma Ar-N₂-H₂-B₂H₆. Les flux de N₂ et H₂ sont respectivement, 5/350, 250/200, 3300/0 sccm. La dernière image représente une surface de graphite déposée dans HCDCa.

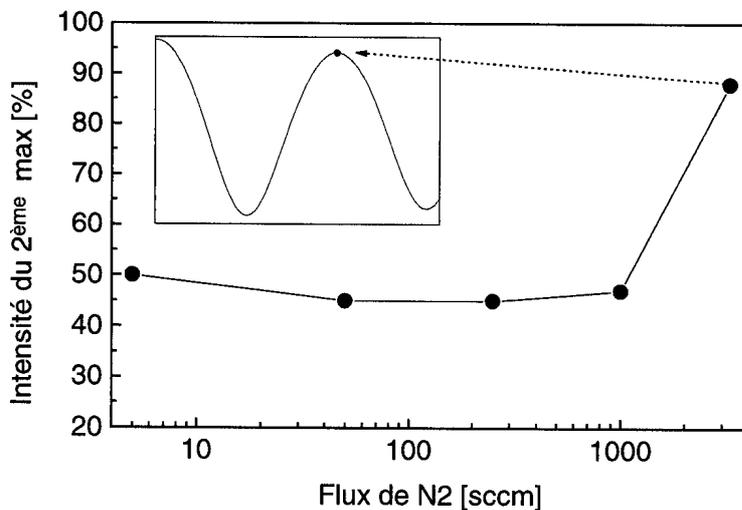


Figure IV.29: Evolution en fonction du flux d'azote du 2^{ème} maximum des franges d'interférences obtenues par reflectométrie laser. L'encadré représente la position du 2^{ème} maximum.

L'hydrogène semble avoir un important effet de gravure des couches de BN hexagonal, mais ne permet cependant pas la stabilisation de la phase cubique. Ces résultats montrent à nouveau que les processus de stabilisation de la phase cubique du BN ne sont vraisemblablement pas identiques à ceux du diamant. En effet, la forte dilution de méthane dans un plasma d'hydrogène aurait abouti dans ces conditions à la déposition d'une couche de diamant, l'hydrogène atomique jouant le rôle à la fois de recouvrement de la surface et de gravure [PED]. Par contre, dans le cas du BN, aucune liaison sp^3 n'est détectée.

Les spectres de diffraction X des différentes couches vont dans la même direction que les résultats FTIR; ils confirment l'absence de structure cristalline cubique ou wurtzitique du BN. La seule raie visible est une raie de faible intensité à 50.1° provenant vraisemblablement d'une diffraction du plan (102) du BN. Les raies (100) et (002), généralement dominantes du h-BN sont totalement absentes. Ces résultats confirment l'absence de liaisons sp^3 dans nos films, mais ne permettent pas d'estimer la fraction cristalline hexagonale de la couche vis-à-vis de la phase amorphe. Nos couches sont composées essentiellement de liaisons sp^2 ; ni le FTIR, ni la diffraction X ne nous permettent de déterminer l'origine de ces liaisons (phase amorphe ou hexagonale).

Influence de la température.

En fonction des paramètres utilisés, la température de déposition a varié de 600 à 900°C. Pour les températures supérieures à 850°C, l'adjonction d'hydrogène est obligatoire, les mélanges argon-azote ne pouvant atteindre ces valeurs à une pression de 1.5 mbar pour la distance standard.

La mesure de température comme réalisée dans ces expériences, i.e. en fixant un thermocouple à l'arrière du substrat n'est *a priori* pas une méthode de mesure très fiable, car elle est fortement dépendante du contact entre les deux éléments. Cependant, en reproduisant des expériences similaires, les températures mesurées ne diffèrent pas de la valeur moyenne de plus de 20°C. En fait, les mesures de la température ont été utilisées de manière à voir l'influence des différents paramètres sur cette dernière, tout en gardant à l'esprit que la température mesurée pouvait dévier de la température réelle de la surface du substrat.

En considérant la température d'un échantillon comme étant la résultante de l'équilibre entre le chauffage par recombinaison d'espèces atomiques à sa surface et le refroidissement par radiation (on néglige les effets de conduction thermique via le porte-substrat), on peut écrire le bilan de puissance en utilisant la loi de Stephan-Boltzmann:

$$A\varepsilon_r\sigma(T_s^4 - T_p^4) = A_r \sum_i r_i \phi_i E_i \quad (\text{éq. IV.4})$$

où A est la surface de l'échantillon, ε_r son émissivité, σ la constante de Stephan-Boltzmann, T_s sa température et T_p , celle des parois. Si l'on dispose de différents atomes se recombinant sur la surface, leur puissance dissipée à la surface équivaut au terme de droite de l'équation où A_r est la surface effective de recombinaison, r_i est le taux de recombinaison pour la recombinaison i, ϕ_i le flux d'atomes arrivant par unité de temps et de surface et E_i l'énergie libérée par recombinaison (4.4 eV pour l'hydrogène et 9.8 eV pour l'azote). Par souci de simplicité, on ne tient pas compte dans le terme de droite de recombinaisons hétéronucléaires, qui en fait rajouterait un terme croisé. La relation IV.4 montre que la température des échantillons dépend essentiellement de trois facteurs:

- La variation du flux de radicaux, ϕ_i , arrivant à la surface. Ce flux est la conséquence des conditions expérimentales choisies.
- Le taux de recombinaison, r_i , à la surface. Ce taux est dépendant de la surface des échantillons. Lors de la croissance de films, ce taux est modifié par la naissance de la couche qui possède un taux de recombinaison généralement différent de celui du substrat.
- L'émissivité, ϵ_r , de l'échantillon. Cette valeur est, elle aussi, dépendante de la surface et dépend à la fois de la composition de l'échantillon, mais aussi fortement des conditions de la surface [SIE]. La croissance d'une couche, comme pour r_i , va aussi modifier cette valeur.

Il faut noter qu'avec nos températures de dépôts, généralement d'environ 800°C, la variation de la température n'est pas un bon indicateur pour la modification de la recombinaison à la surface de l'échantillon. Cette faible sensibilité de la température est due à la dépendance de la radiation avec la quatrième puissance de la température. En effet, si l'on considère une précision de la mesure de l'ordre de $\pm 20^\circ\text{C}$ à 800°C, cela implique qu'une importante variation de l'ordre de 15% dans le taux de recombinaison ou du flux d'atomes est comprise dans cette incertitude de mesure.

Lors de nos dépositions, la croissance de films de BN a entraîné une diminution de la température, comme le montre la Figure IV.30. Cette variation de la surface de l'échantillon, liée à la croissance d'une couche, entraîne une modification à la fois de l'émissivité et du taux de recombinaison qui va modifier la température de ce dernier. Il aurait été intéressant de calculer l'émissivité de la couche en observant la diminution de la température, après l'extinction de la décharge [PED] pour se faire une idée la variation du taux de recombinaison des couches. Cependant, la fiabilité de la mesure de température lors de cette phase rapide de refroidissement n'est pas suffisante pour le calcul de l'émissivité. En effet, lors du refroidissement, l'échantillon se déplace rapidement modifiant vraisemblablement le contact entre ce dernier et le thermocouple.

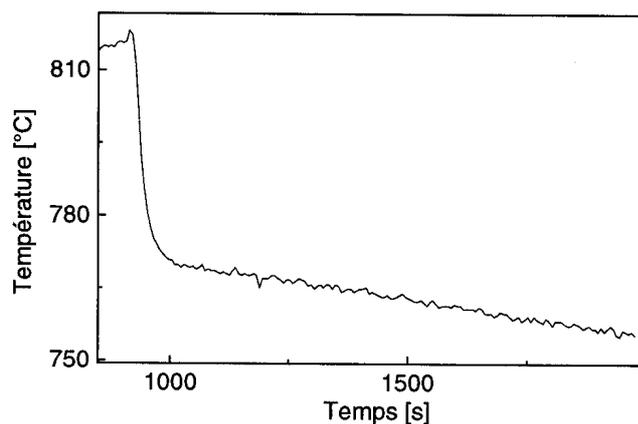


Figure IV.30: Evolution de la température en fonction du temps avec un plasma Ar-N₂-H₂-B₂H₆. (1200/1000/105/9)

Du point de vue de la qualité des couches, la température n'affecte pas le rapport chimique entre les espèces B et N, ce rapport restant proche de la stœchiométrie, légèrement inférieur à 1, comme le montre la Figure IV.31.

Comme le montre la Figure IV.32, le champ magnétique n'influence pas de manière significative la composition chimique des films, le rapport B:N restant toujours légèrement inférieur à 1, et ceci avec ou sans adjonction d'hydrogène.

L'augmentation du champ magnétique entraîne un accroissement de la vitesse de déposition (cf. Figure IV.33) et, en présence d'hydrogène, diminue la rugosité de la surface comme le montre l'évolution du 2^{ème} maximum des spectres de reflectométrie laser (cf. Figure IV.34). Cet effet est confirmé par l'observation des surfaces de ces couches par microscopie électronique à balayage (cf. Figure IV.35) qui montre, en effet, une légère diminution de la rugosité de surface avec l'augmentation du champ magnétique. Dans le cas sans hydrogène, on n'observe pas de variation de la rugosité de surface, ni par réflectométrie laser, ni par MEB.

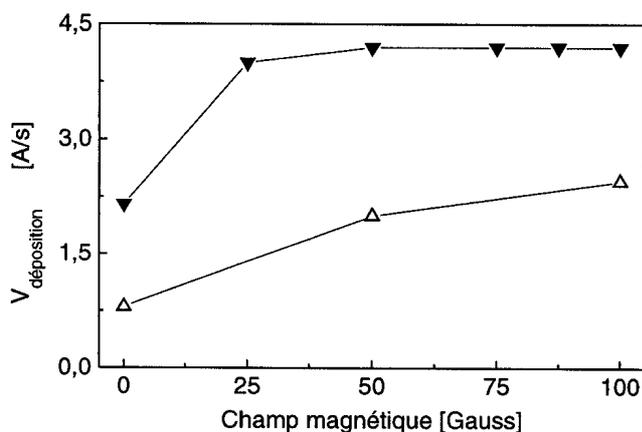


Figure IV.33: Evolution de la vitesse de déposition en fonction du champ magnétique avec des plasmas $\text{Ar-N}_2\text{-B}_2\text{H}_6$ (▼) et $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2\text{-B}_2\text{H}_6$ (Δ).

Comme nous l'avons vu à la section (IV.2.2), la présence d'un champ magnétique influence fortement la densité électronique au centre du plasma et entraîne une contraction de l'arc. Ces effets vont avoir pour conséquence de promouvoir les réactions secondaires entre les différentes espèces réactives au centre de l'arc par l'accroissement local de leur densité à cet endroit. Par conséquent, il est possible que la nature des précurseurs du dépôt soit modifiée entraînant ainsi une modification des processus de déposition (coefficient de collage, réactivité de surface,...) pouvant aboutir à une croissance plus rapide des films de BN.

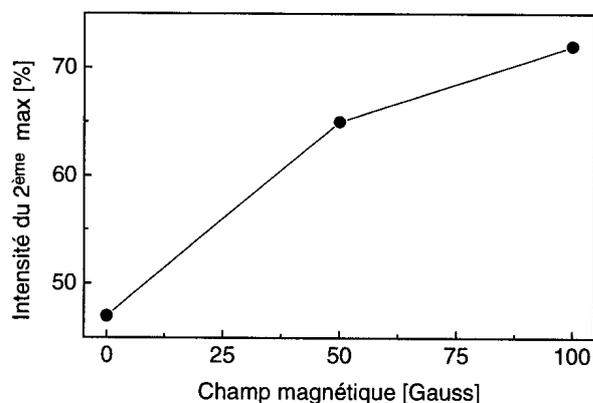


Figure IV.34: Evolution en fonction du champ magnétique du 2^{ème} maximum des franges d'interférences obtenues par reflectométrie laser avec un plasma $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2\text{-B}_2\text{H}_6$.

Néanmoins, cette influence du champ magnétique, bien que probable, ne donne pas lieu à une modification importante de l'aspect et des propriétés du film, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. En présence d'hydrogène dans la décharge, la diminution de la rugosité de surface et l'augmentation de la vitesse de la déposition avec le champ magnétique semblent indiquer une diminution de l'effet de gravure lié à l'hydrogène qui peut se superposer à une potentielle modification de la nature des précurseurs du dépôt. Néanmoins, la relation entre le champ magnétique et cette diminution de l'effet de gravure n'est pas évidente et doit résulter de la somme de différents mécanismes intermédiaires à la fois dans le plasma et à la surface de la couche.

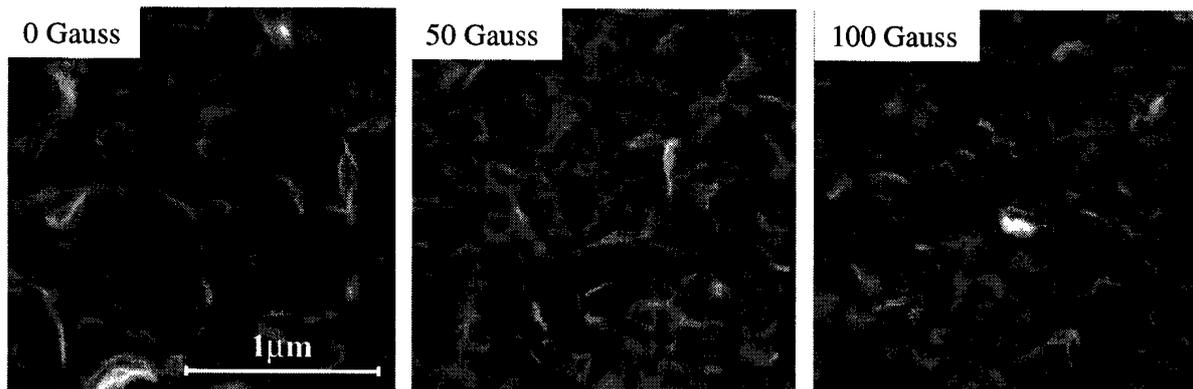


Figure IV.35: Images MEB (même échelle) de la surface des films de BN obtenus avec un plasma Ar-N₂-H₂-B₂H₆ en fonction du champ magnétique.

Influence de la polarisation des échantillons.

Comme l'ont montrés les sous sections précédentes, les effets du mélange gazeux, du champ magnétique et de la température sont nuls sur la stabilisation de la phase cubique du BN. La dernière étude faite dans le réacteur HCDCA a consisté à polariser les échantillons afin d'augmenter le bombardement du film par des espèces ionisées, spécialement le N₂⁺. En effet, il ressort de la littérature qu'un bombardement intense des films de BN durant leur croissance peut aider à la stabilisation de la phase dure du BN (cf. section I.3.2). Le système de polarisation est décrit à la section III.1.1. En fait, l'installation de ce système radiofréquence de polarisation revient à créer un plasma rf secondaire entourant le substrat. Pour schématiser, le plasma DC génère les espèces atomiques pour le chauffage des échantillons ainsi que les autres espèces nécessaires au dépôt (ions, dissociation du diborane,...) alors que le plasma rf contribue essentiellement à l'accélération des ions positifs. Le plasma rf créé autour du substrat va modifier localement les propriétés du plasma DC; néanmoins, pour cette étude seul l'effet accélérateur des ions a été considéré.

La tension d'accélération est égale à la chute de potentiel dans la gaine qui est égale:

$$V_{\text{accélération}} = V_{\text{sb}} + V_{\text{plasma}} \quad (\text{éq. IV.5})$$

où V_{sb} est le potentiel d'autopolarisation et V_{plasma} est le potentiel plasma. Ce dernier peut être estimé par la relation $V_{\text{plasma}} = (V_{\text{sb}} + V_{\text{rf}}) / 2$ [CHA] où V_{rf} est la tension radiofréquence. Dans notre cas, le potentiel plasma est faible. En effet, la relation entre le potentiel d'autopolarisation, V_{sb} , les surfaces à la rf (S_{rf} , le substrat) et à la masse (S_{masse} , le réacteur) et la tension rf, V_{rf} , vaut [FRA]:

$$V_{sb} = V_{rf} \left(\frac{S_{masse}^2 - S_{rf}^2}{S_{masse}^2 + S_{rf}^2} \right) \quad (\text{éq. IV.6})$$

Comme dans notre cas, la surface de l'échantillon est négligeable par rapport à celle du réacteur, la tension d'autopolarisation est égale à la tension rf, donnant ainsi une valeur proche de zéro pour le potentiel plasma. En tenant compte de la relation IV.6, la présence de 200 échantillons d'une surface de 2 cm² dans notre réacteur n'aurait qu'une très faible incidence (< 2 %) sur le potentiel d'autopolarisation. Cependant, il faut être conscient que l'utilisation d'un tel montage en vue d'une application industrielle pose le problème complexe de l'amenée de la tension rf sur plusieurs centaines d'échantillons et ceci d'une manière homogène.

Avec notre montage, il a été possible d'avoir des tensions rf allant jusqu'à -450 [V]. En absence de collisions, les ions positifs sont accélérés à travers la gaine et vont bombarder la surface avec une énergie équivalente à la tension de la gaine (égale à la tension V_{sb}). Néanmoins, pour pouvoir considérer que les ions bombardant le film ont cette énergie, il faut supposer que ces derniers ne subissent pas de collisions dans la gaine. Les collisions entre les neutres et les ions peuvent se faire de manière élastique, ou inélastique en échangeant leur charge ou en causant une ionisation supplémentaire. La présence de ces collisions dans la gaine va, par conséquent, affecter la distribution en énergie des ions bombardant la surface.

Les neutres ne sont pas influencés par le champ électrique de la gaine de sorte que leur vitesse est égale à la vitesse thermique du gaz. Les collisions élastiques entre les neutres et les ions accélérés aura donc pour effet de "thermaliser" les espèces entre elles de manière d'autant plus efficace que le nombre de collisions est grand. L'énergie moyenne des ions sera donc plus faible et la dispersion en énergie sera plus élevée que dans le cas non collisionnel. Lors de collisions avec transfert de charge, les effets dépendent des espèces concernées. Si les deux espèces concernées sont les mêmes ($A+A^+ \rightarrow A^++A$), on a un transfert symétrique résonant de charge. Ce processus revient à échanger les charges entre les deux espèces, sans pour autant qu'il y ait d'échange de quantité de mouvement. Ainsi la collision entre un ion rapide (Ar^+ par exemple) et un neutre lent (Ar) va entraîner la création d'un neutre rapide et d'un ion lent. Ce processus est très efficace avec une section efficace de $5.3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ pour l' Ar [CHA]. Le processus de collisions hétérogènes ($B+C^+ \rightarrow B^++C$) est quant à lui moins efficace avec des sections efficaces de l'ordre de 10^{-19} m^2 [CHA].

Ainsi si l'on considère des ions accélérés dans la gaine, leurs collisions avec des espèces neutres non accélérées, vont avoir tendance à diminuer l'énergie moyenne d'accélération de ces ions. Plus le nombre de collisions sera grand, plus la valeur de l'énergie de bombardement diminuera pour tendre vers la vitesse thermique du gaz. Le libre parcours moyen des particules est inversement proportionnel à la pression et à 1,5 mbar, le libre parcours moyen des neutres (Ar , N_2 , H_2) est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ [ENG] à température ambiante. Dans notre cas, la température du gaz est plus élevée et si l'on considère une température du gaz de l'ordre de 2000-3000 K près des échantillons, cette distance passe à $3-5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Dans le cas de collisions neutre-ions, si l'on considère une section efficace de collision, σ , entre 1 et $5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ avec une densité du gaz, n_g , ($T \sim 2-3000 \text{ K}$ et $p \sim 1,5 \text{ mbar}$) de $4-6 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, on obtient un libre parcours moyen, $l = (\sigma n_g)^{-1}$, entre 2.5 et 0.35 mm.

La taille de la gaine est impossible à visualiser en présence de l'arc. Néanmoins, en enclenchant la décharge rf sans plasma DC, on voit un plasma entourant le substrat et il est possible de déterminer la taille de la gaine approximativement entre 2 et 4 mm en considérant qu'elle est égale à la zone d'espace sombre située entre le plasma et le substrat. Suite à ces considérations, on remarque qu'il est difficile d'estimer précisément le nombre de collisions,

variant entre 1 et 11 collisions dans la gaine, ce qui signifie que l'on peut aller d'un cas quasi non collisionnel et celui de fortement collisionnel. La seule méthode qui pourrait permettre de lever ce doute serait de placer un système de mesure de l'énergie des ions bombardant la surface, soit en utilisant un "retarding field analyser" [SIM] ou un spectromètre de masse avec résolution en énergie à l'emplacement de l'échantillon dans le porte-substrat [FIV]. Cette dernière mesure est rendue impossible par la position du substrat dans le réacteur.

L'étude de l'effet de la polarisation a été réalisée avec un plasma Ar-N₂-B₂H₆ (1200/3500/9). La mesure de la température du substrat via un thermocouple est impossible si l'échantillon est polarisé, par conséquent, aucune évolution de la température en fonction de la polarisation n'a été mesurée. La température sans polarisation était de 800°C avec le substrat placé à 7.5 cm du centre du réacteur. Cependant, comme nous l'avons vu dans la section concernant l'influence de la température, à partir de 800°C, il faut un important surplus d'énergie pour augmenter de manière substantielle la température. Par conséquent, on peut admettre que l'augmentation de la température des échantillons en fonction de la polarisation reste faible.

L'effet de la polarisation n'a que peu modifié le rapport chimique des espèces B:N dans la couche, ce rapport restant proche de 1 (0.98 ± 0.02), comme le montre la Figure IV.36. Ainsi, l'augmentation de la polarisation conserve la condition nécessaire de stœchiométrie permettant la déposition de la phase dure du BN.

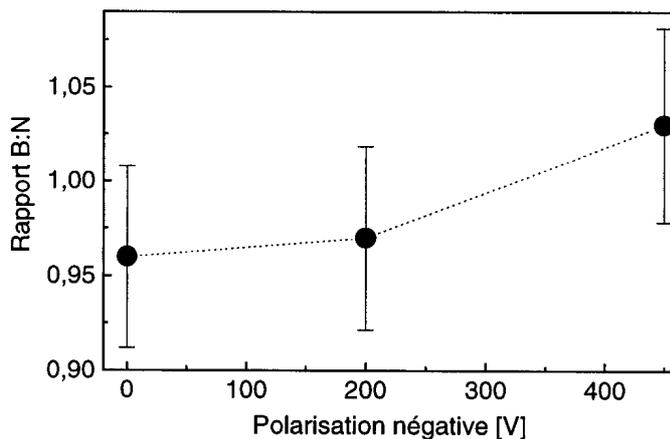


Figure IV.36: évolution du rapport chimique B:N en fonction de la polarisation des échantillons.

L'utilisation de la polarisation même à -450 [V] n'a pas permis la stabilisation de la phase cubique du BN, mais a entraîné de fortes modifications des spectres FTIR des films déposés (cf. Figure IV.37). Les couches déposées sont composées essentiellement de liaisons sp² avec une faible absorption des liaisons B-H vers 2520 cm⁻¹. Avec une polarisation supérieure à -100 [V], on distingue aussi une faible apparition d'une bande d'absorption vers 3430 cm⁻¹ signe de la présence de liaisons N-H dans la couche. L'effet le plus marquant de la polarisation est dans le changement d'aspect des bandes d'absorption des liaisons sp². Il y a un déplacement et un élargissement de la position des bandes (cf. Figure IV.) et une augmentation du rapport des intensités des bandes d'absorption des liaisons sp² (I_{780} / I_{1380} où $I_{780, 1380} = 1 - T_{\min}$ à 780, 1380, cf. Figure IV.2 et Figure IV.39).

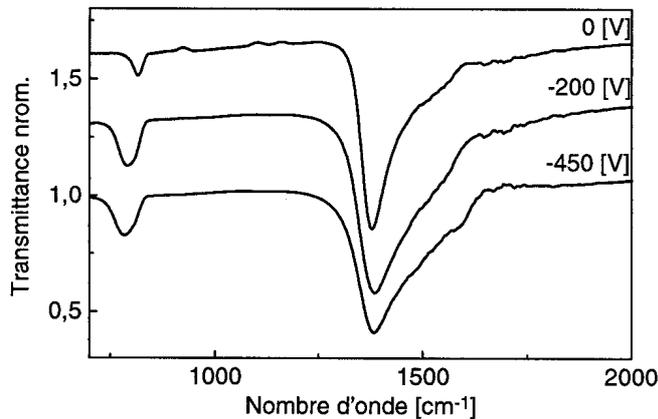


Figure IV.37: Evolution des spectres IR des films de BN en fonction de la polarisation du substrat. Les spectres sont décalés verticalement pour plus de clarté.

La modification de ce rapport peut provenir de la modification de l'orientation des liaisons sp^2 dans la couche comme le montre la Figure IV.3. L'évolution de ce rapport de 0.12 à 0.27 semble montrer que l'augmentation de la polarisation influence l'orientation des couches de BN, d'une orientation de l'axe c perpendiculaire au substrat, vers une orientation mixte de cet axe (parallèle et perpendiculaire). De plus, cette réorientation ne semble pas saturer à -450 [V] et il est raisonnable de penser que l'augmentation de la polarisation accroisse encore cette tendance. D'un point de vue stabilisation de la phase dure du BN, il ressort de la littérature [JAG] que les couches de BN composées de mélange de phase cubique et hexagonale présentent majoritairement un rapport des bandes d'absorption des liaisons sp^2 proche voire même supérieur à $1/3$. Il se pourrait donc que suite à l'augmentation de la polarisation, la croissance de couches mixtes de BN soit observée.

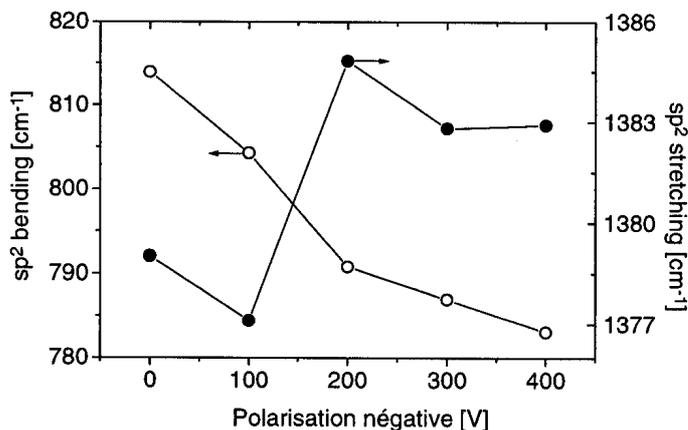


Figure IV.38: Evolution de la position des bandes d'absorption des liaisons sp^2 des films de BN en fonction de la polarisation.

Le changement d'orientation des liaisons sp^2 pourrait être l'explication du déplacement de la position des raies d'absorption des liaisons sp^2 . Cependant, si l'on compare l'évolution de la position des bandes d'absorption dans la Figure IV.3, ces bandes suivent une tendance opposée à celle observée dans notre cas. Cette différence peut provenir du fait que les spectres issus de cette figure proviennent de cristaux massifs de BN alors que dans notre cas, nous avons des couches minces pouvant modifier cette tendance.

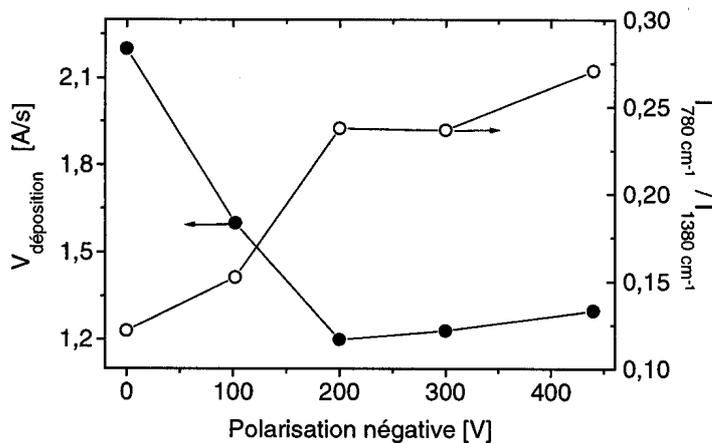


Figure IV.39: Evolution de la vitesse de déposition et du rapport d'intensité des bandes d'absorption des liaisons sp^2 des films de BN en fonction de la polarisation.

L'observation des courbes obtenues par réflectométrie laser mettent en évidence 2 aspects (cf. Figure IV.40). Tout d'abord, l'intensité du 2^{ème} maximum évolue relativement peu ($90 \pm 7 \%$) indiquant que la rugosité de surface n'est pas modifiée de manière critique comme par exemple en présence d'hydrogène. Cependant, cette évolution semble montrer que jusqu'à -200 [V], on diminue la rugosité qui devient pratiquement nulle (97 % de réflectivité), puis on observe une diminution du signal indiquant une dégradation de la surface pouvant provenir d'un effet de gravure liée au bombardement de la couche par des espèces ionisées.

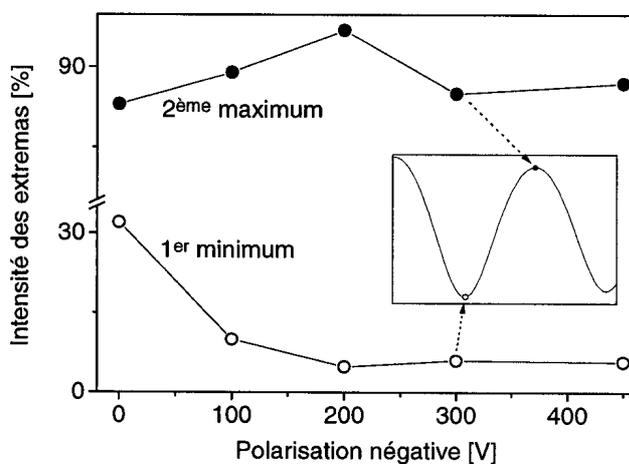


Figure IV.40: Evolution en fonction de la polarisation du 1^{er} minimum et du 2^{ème} maximum des spectres de réflectométrie laser.

L'observation par microscopie électronique à balayage des couches déposées montre que leur surface est relativement lisse avec effectivement une rugosité minimum pour une polarisation de -200 [V].

L'évolution de l'intensité du 1^{er} minimum est quant à lui un signe de l'indice de réfraction de la couche déposée. En effet, si l'on considère des couches non absorbantes avec une surface lisse, l'amplitude des franges provient du jeu des indices entre le substrat et la couche (cf. chapitre III.3.1). La présence de rugosité de surface va avoir pour effet de diminuer l'intensité de ce minimum, mais dans notre cas, l'effet de la rugosité reste limité car nos couches sont relativement lisses.

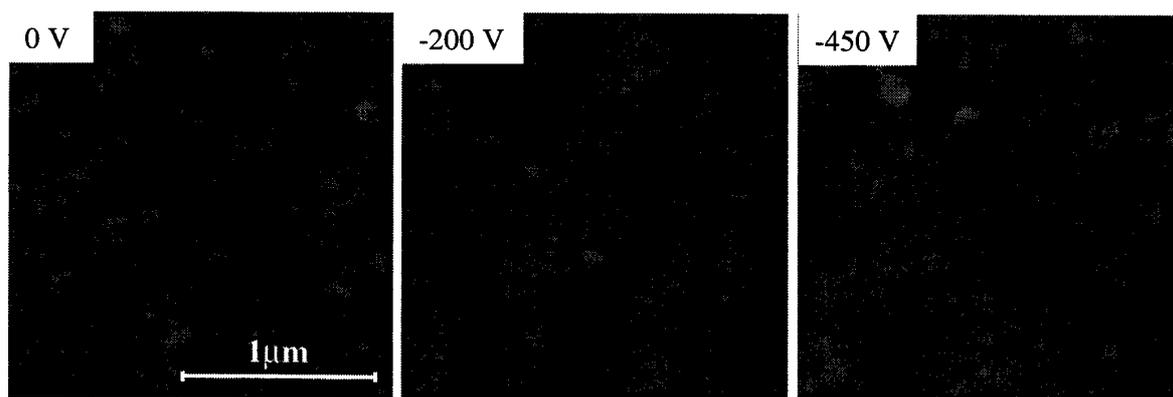


Figure IV.41: Images MEB (même échelle) de la surface des films de BN obtenus avec un $\text{Ar-N}_2\text{-H}_2\text{-B}_2\text{H}_6$ en fonction de la polarisation.

On observe une forte diminution de ce premier minimum de 32 % à environ 6 %, puis une stagnation vers cette valeur. L'indice de réfraction du BN hexagonal varie entre 1.7-2 et entre 1.9-2.3 pour la phase cubique [KAR92], [HAC]. Pour un indice de réfraction de 1.7, l'intensité du 1^{er} minimum est de l'ordre de 6 %, valeur semblable aux dépôts faits avec une polarisation supérieure à -100 [V]. Pour des polarisations inférieures à -200 [V], l'augmentation de l'intensité de ce 1^{er} minimum ne peut provenir d'un effet de rugosité de surface qui aurait tendance à faire diminuer cette valeur. Cette augmentation est le signe de la diminution de l'indice de réfraction de la couche provenant probablement d'un accroissement de la porosité du film. La Figure IV.42 montre l'évolution de l'intensité du 1^{er} minimum en fonction de la porosité de la couche. La modélisation de l'effet de la porosité a été faite à partir d'un programme de simulation d'un ellipsomètre optique (cf. section V.1) en considérant une couche composée de nitrure de bore en supposant un indice de réfraction $1.7+0i$ et d'une certaine proportion de vide représentative de la porosité. Une intensité de 32% pour le 1^{er} minimum correspondrait à une porosité de la couche de l'ordre de 40% alors que pour des polarisations supérieures à -100 [V], la diminution de l'intensité du premier minimum implique une forte diminution de la porosité (moins de 10%) et par conséquent une densification de la couche. Le modèle utilisé pour voir l'influence de la porosité est relativement grossier mais permet tout de même de se rendre compte que l'effet de la porosité de la couche fournit une bonne explication quant à la valeur élevée du 1^{er} minimum observé en réflectométrie laser.

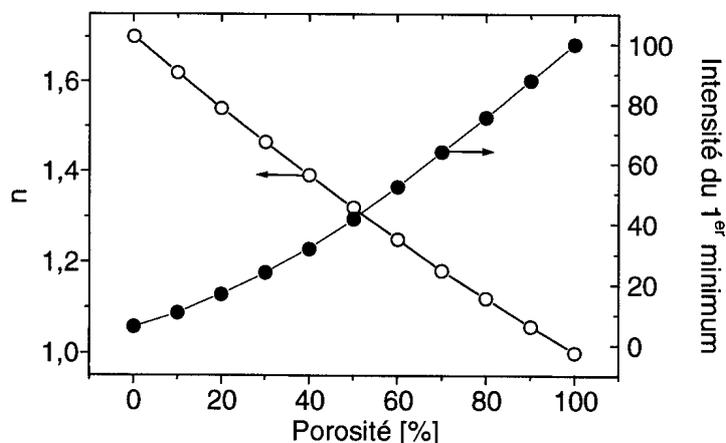


Figure IV.42: Evolution en fonction de la porosité de la couche de l'indice de réfraction et de l'intensité du 1^{er} minimum mesuré par réflectométrie laser.

Par conséquent, il est possible d'affirmer que l'effet de la polarisation des substrats aboutit à une densification des couches déposées. Il est d'ailleurs envisageable que le déplacement des bandes d'absorption des liaisons sp^2 du BN en fonction de la polarisation soit la conséquence

de cette densification de la couche. En effet, la fréquence de vibration des liaisons est fortement dépendante de l'environnement dans lequel elles se trouvent et la densification de la surface induit justement un effet dans ce sens.

La similitude entre l'évolution de la vitesse de déposition et l'intensité du 1^{er} minimum semble indiquer que la diminution de la vitesse de déposition est liée à la densification de la couche. Il est aussi possible que cet effet de densification soit doublé d'un effet de gravure des liaisons sp^2 ou encore de modification de la réactivité de la surface par les ions bombardant la surface. Cependant, cet effet reste faible et ne permet en aucun cas la stabilisation de la phase dure aux polarisations utilisées.

En résumé, l'effet de la polarisation sur les échantillons permet une densification de la couche tout en ne modifiant pas le rapport chimique des espèces B et N, cette valeur restant proche du rapport stœchiométrique. De plus, la polarisation n'a pas permis la croissance de couches de BN cubique, ni même mixte (liaisons sp^2 et sp^3). La polarisation des échantillons entraîne une modification de l'orientation des liaisons sp^2 , dans une direction favorable à une croissance possible de couches mixtes, sans pour autant qu'il soit possible de déposer de telles couches. La mise au point d'un système de polarisation permettant d'atteindre des tensions d'accélération encore plus élevée devrait permettre de voir dans quelle mesure l'effet d'un bombardement plus important pourrait aider à la stabilisation de la phase dure.

Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'à nos pressions les gains d'accélération sont vraisemblablement collisionnelles limitant, par conséquent, l'énergie des ions bombardant la surface. Une autre approche intéressante serait d'utiliser HCDCA dans une gamme de pression plus basse que celle que nous avons choisie. En effet, cette diminution de la pression devrait entraîner tout d'abord un changement des mécanismes d'excitation. Comme nous l'avons vu à la section II.2, la diminution de la pression entraîne une augmentation de l'énergie moyenne des électrons aboutissant à une modification des mécanismes d'excitation passant d'excitations vibrationnelles dominantes, puis électroniques, pour finir à une déposition préférentielle de l'énergie des électrons dans les mécanismes d'ionisation. En fait, la diminution de la pression, entraînerait inévitablement un appauvrissement de la chimie dans le plasma, liée à l'augmentation du libre parcours moyen des espèces et ceci au profit des mécanismes d'ionisation par impact électronique direct. A ces pressions plus faibles, la polarisation des échantillons serait alors plus effective et le bombardement plus énergétique. Par conséquent, la diminution de la pression modifierait les processus de déposition, passant, à nos pressions, d'une déposition dominée par la chimie du plasma à une croissance de couches dominée par les interactions plasma-surface, i.e. notamment le bombardement et les réactions de surface. Cette modification des processus en jeu dans le plasma pourrait s'avérer profitable à la stabilisation de la phase cubique de BN dans HCDCA.

IV.2.4 Synthèse.

La déposition de nitrure de bore dans le réacteur HCDCA a été étudiée. Le choix du précurseur de bore pour la déposition s'est porté sur le diborane qui, malgré sa grande toxicité, présente l'avantage d'assurer une grande reproductibilité de résultats, contrairement aux précurseurs solides, tels que l'aminoborane ou encore de la poudre de nitrure de bore amorphe. Il ressort de cette étude que les couches déposées possèdent un rapport chimique B:N proche de la stœchiométrie et ceci quelles que soient les conditions de déposition. L'influence de l'hydrogène sur la rugosité de la couche a été mise en évidence et cet effet est vraisemblablement lié à un effet de gravure de la surface par l'hydrogène atomique. Néanmoins, la présence d'hydrogène atomique ne permet pas la stabilisation de la phase cubique du BN, contrairement à la déposition de diamant. Ce résultat montre à nouveau que

les mécanismes de croissance de la phase dure du nitrure de bore et du carbone ne sont pas les mêmes.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge d'absorption *ex situ* en tant que diagnostic de caractérisation des couches a montré l'efficacité de cette méthode pour l'évaluation rapide de la qualité cristalline de la couche. Ce diagnostic a montré que quelles que soient les conditions expérimentales choisies dans HCDCA, la stabilisation de la phase cubique s'est avérée impossible. Néanmoins, il a été mis en évidence que le bombardement par des ions positifs d'un substrat polarisé négativement abouti à une densification de la couche. De plus, l'évolution des spectres IR, bien que ne montrant que des liaisons sp^2 , va dans une direction qui pourrait laisser présager une croissance de couches mixtes (hexagonale et cubique) pour des valeurs plus importantes d'énergie de bombardement. Toutefois, la pression utilisée pour ces dépôts limite l'énergie acquise des ions positifs dans la gaine d'accélération qui est collisionnelle et qui a pour effet de diminuer l'énergie acquise des ions dans cette zone.

Dans l'optique de favoriser le bombardement de la surface par des ions positifs et la création d'espèces ionisées, une nouvelle direction à suivre serait la diminution de la pression de travail dans HCDCA. Cette approche totalement nouvelle avec ce réacteur se rapprocherait des dépôts purement PVD en mettant l'accent sur les interactions plasma-surface, notamment le bombardement et les réactions de surfaces au dépend de la chimie en phase plasma. Elle pourrait permettre alors la croissance de films de nitrure de bore cubique. Néanmoins, cette investigation demande un important travail de redimensionnement, notamment de tout le système de pompage et vraisemblablement de l'alimentation électrique.

IV.3 La déposition de nitrure de bore dans PADEX.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, il existe de très nombreuses méthodes différentes pour la déposition de films minces de nitrure de bore. Cependant pour les dépositions CVD, on ne rencontre que peu d'études sur les processus qui sont en jeu dans le plasma. Il manque une compréhension de la chimie de base des plasmas de déposition, qui est pourtant cruciale pour le développement d'une technique de déposition performante.

Cette section présente l'étude faite sur les processus chimiques qui entrent en jeu dans un plasma de déposition de nitrure de bore en utilisant la spectroscopie infrarouge d'absorption (cf section III.1.4). Elle met en évidence les différents mécanismes qui ont lieu dans le plasma, notamment la création d'espèces possédant des liaisons BN en phase gazeuse. Les précurseurs de bore et d'azote utilisés sont le diborane, l'azote et l'ammoniac.

Cette étude a été réalisée dans le réacteur PADEX car il s'est avéré très difficile d'acquérir un signal d'absorption avec le spectromètre FTIR dans HCDCA. Deux phénomènes peuvent en être la cause. Tout d'abord, le plasma émet fortement dans l'infrarouge impliquant qu'il peu à la fois dominer le signal émis par le spectroscope FTIR et saturer le système de détection. De plus, la source de courant de l'arc redresse une tension triphasée (380 V) et lisse la tension. Cependant, comme le montre la Figure IV.43, ce lissage est imparfait induisant ainsi une variation à 300 Hz de l'émission du plasma pouvant perturber la mesure par spectroscopie FTIR. Dans le cas de PADEX, les problèmes mentionnés ci-dessus sont inexistant car la fréquence du plasma est de 13.56 MHz, largement supérieure au système d'acquisition du FTIR et l'émission dans l'IR est bien plus faible.

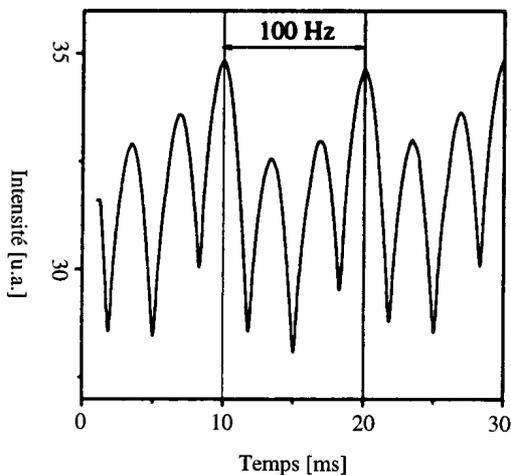


Figure IV.43: Signal obtenu à partir d'une photodiode montrant l'évolution temporelle de la lumière émise par le plasma dans HCDCA, tiré de [PED].

Le montage expérimental est montré à la Figure III.17. La distance entre les deux électrodes est de 30 mm. Afin d'éviter toute réaction entre l'ammoniac et le diborane dans les lignes de gaz, ces deux gaz sont amenés dans le réacteur via deux lignes indépendantes. Les expériences ont été réalisées avec une puissance radiofréquence de 75 W (13.56 MHz) à une pression de 0.5 Torr. Les parois du réacteur étaient chauffées à 80 °C et l'électrode de masse a été chauffée à 200 ou 400 °C. Afin de mieux confiner le plasma dans l'espace inter-électrode, un écran a été placé autour des ces dernières. Les films de BN ont été déposés sur la face polie de substrats de silicium (100) placés sur l'électrode de masse. Pour la déposition des couches, le plasma a été enclenché après l'injection des gaz et après la régulation de la pression. La

pression est contrôlée automatiquement par la modification de la vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire.

Les films de BN ont été étudiés par spectroscopie IR d'absorption *ex-situ*. La composition des films a été déterminée par XPS.

IV.3.1 La caractérisation du plasma par spectroscopie IR d'absorption.

L'absorption IR du diborane et de l'ammoniac.

Afin d'étudier l'influence du mélange de gaz sur les réactions en phase gazeuse et sur les propriétés de films, le flux de diborane (15 % dans argon) a été modifié pendant que le flux d'ammoniac (ou d'azote) est resté constant. Le flux total a été maintenu constant en ajustant le flux d'argon. L'analyse des effets des précurseurs d'azote a été réalisée en substituant l'ammoniac par de l'azote. Les conditions de déposition sont résumées à la Table X.

Table X. Conditions de déposition des films de BN dans PADEX.

	mélange B ₂ H ₆ -NH ₃	mélange B ₂ H ₆ - N ₂
Densité de puissance rf (W/cm ²)	0.57	0.57
V _{rf} /V _{sb} [V]	250/150	230/145
Température du substrat [°C]	400	400
Pression (Torr)	0.5	0.5
B ₂ H ₆ (15 % dans Argon) (sccm)	7, 14, 28, 56	56
NH ₃ /N ₂ (sccm)	36/0	0/40
Vitesse de déposition (Å/s)	0.18-0.65	3.8

L'utilisation de la théorie des groupes pour les molécules de diborane (D_{2h}) et d'ammoniac (C_{3v}) aboutit aux représentations irréductibles suivantes:

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{B}_2\text{H}_6) = 4A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

$$\Gamma_{\text{vib}}(\text{NH}_3) = 2A_1 + 2E$$

On s'attend donc à un maximum de bandes 8 IR (seules B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} sont actives dans l'IR) pour le diborane et 6 pour l'ammoniac. L'azote, étant une molécule homonucléaire, elle est inactive dans l'IR.

La Figure IV.44 montre les spectres IR transmis à travers le mélange diborane/argon et l'ammoniac pur de 500-3600 cm⁻¹. Aucune autre bande n'a été observée hors de cette gamme spectrale. Le pont diborane (cf. Figure IV.12) absorbe fortement à 1660-1500 cm⁻¹ dû au mouvement en phase asymétrique de l'hydrogène (\Rightarrow). Les autres bandes d'absorption

intenses proviennent des groupes BH ou BH₂. Pour l'ammoniac, les bandes d'absorption sont dues au groupe NH. Une liste des régions d'absorption et leur assignation se trouve à la Table XI.

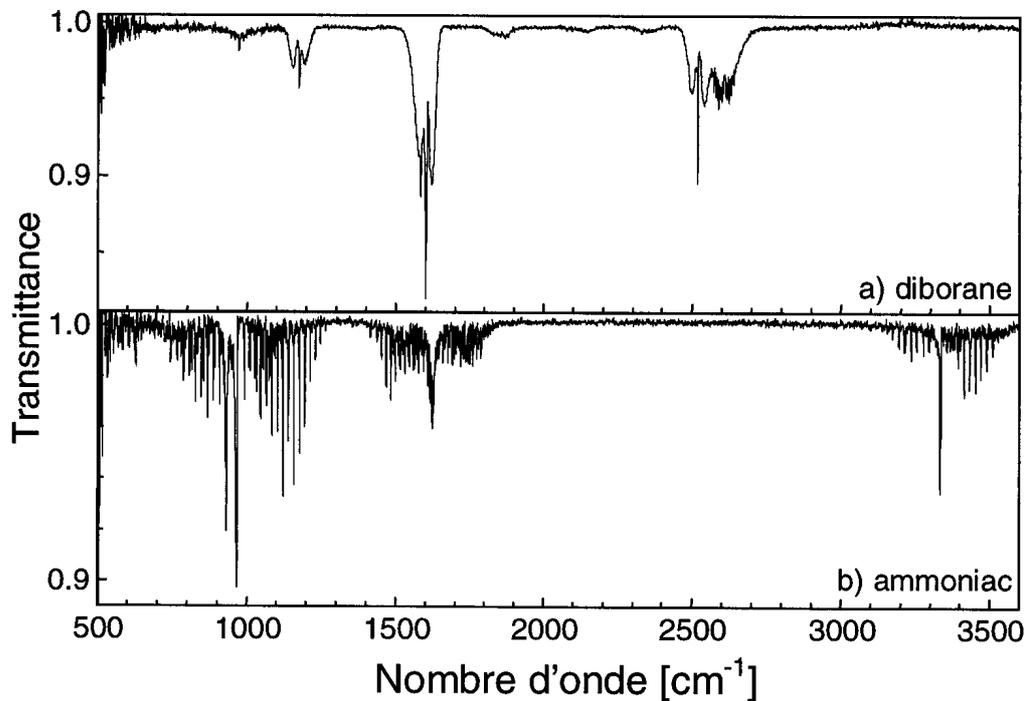


Figure IV.44: Spectres IR transmis pour a) un mélange diborane/argon et b) ammoniac pur

Table XI. Différentes bandes d'absorption IR possibles et leur assignation pour le diborane et l'ammoniac, tiré de [SOC].

Nombre d'onde [cm ⁻¹]	Assignation de la bande
Diborane	
972	BH ₂ wagging
1173	B-H in-plane def (hydrogène libre)
1601	B · H · B (ponté hydrogène) mouv. des H (⇔)
1869	B · H · B mouv. des H (↑↑)
2519	B-H stretch
2592	BH ₂ asym stretch
2625	BH ₂ sym stretch
Ammoniac	
932	N-H symmetrical bend
967	N-H symmetrical bend
1626	N-H asymmetrical bend
3336	N-H in-phase stretch
3443	N-H out-of-phase stretch

La bande d'absorption due au pont diborane peut être utilisée pour avoir une estimation du degré de dissociation du diborane dans le plasma. Si cette bande se chevauche avec une autre bande des réactants (comme l'ammoniac) ou des espèces créées dans la phase gazeuse, il devient alors impossible de faire cette estimation. La surface intégrée ($S_{absorption} = \int_{1500\text{ cm}^{-1}}^{1664\text{ cm}^{-1}} I - T(\sigma) d\sigma$) de cette bande peut être approximée comme étant proportionnelle (cf. section III.1.4) à $(1 - \exp(\beta n))$, où n est la densité du gaz absorbant et $\beta = k(\nu)l$, où l la longueur du trajet optique et $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption. La consommation (déplétion) du diborane liée à sa dissociation dans le plasma est obtenue en divisant la bande intégrée en présence du plasma par celle en phase gazeuse (avant l'allumage du plasma) et en développant l'exponentielle au premier ordre:

$$\frac{S_{absorption}(plasma)}{S_{absorption}(gaz)} = \frac{1 - \exp(\beta n(plasma))}{1 - \exp(\beta n(gaz))} \cong \frac{n(plasma)}{n(gaz)} = 1 - \text{déplétion} \quad (\text{éq. IV.7})$$

Pour avoir une meilleure estimation de la déplétion du gaz, on pourrait en principe utiliser une méthode plus précise [SAN98]; cependant, la calibration nécessaire pour cette méthode est difficile dans notre cas à cause de problème combiné de la dilution du diborane (dans l'argon) et de la dépendance de la vitesse de pompage de la pompe turbomoléculaire en fonction du gaz.

L'absorption IR d'un mélange diborane/azote en phase gazeuse.

Les spectres en transmission du mélange diborane, argon et azote sont montrés à la Figure IV.45 a).

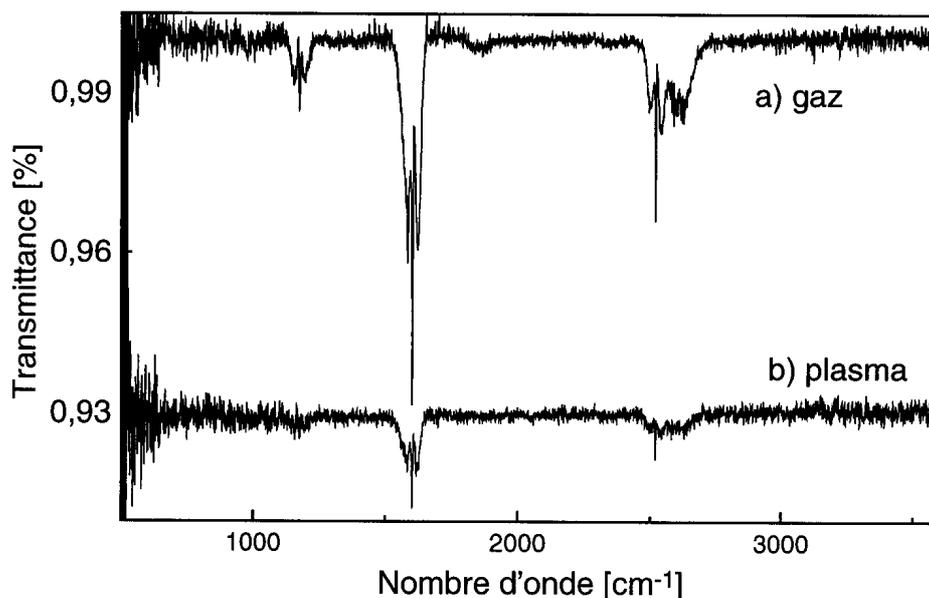


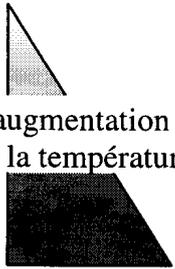
Figure IV.45: Spectres IR transmis à travers a) le gaz et b) le plasma d'un mélange diborane/argon et azote (56 et 40 sccm). Le spectre b) est déplacé pour plus de clarté.

La diminution de l'intensité des diverses bandes d'absorption par rapport à la Figure IV.44 a) est la conséquence de la diminution de la pression partielle du diborane due à la dilution avec de l'azote et du diborane. Comme l'azote est inactif dans l'IR et qu'aucune réaction n'a lieu dans le gaz, on n'observe pas de nouvelles bandes d'absorption.

L'absorption IR d'un mélange diborane/ammoniac en phase gazeuse.

Le spectre IR en transmission d'un mélange diborane, argon et ammoniac présente de nouvelles bandes d'absorption dans différentes régions provenant de la réaction spontanée entre le diborane et l'ammoniac (cf. Figure IV.46). Le mélange d'ammoniac et diborane aboutit à la formation de nouvelles espèces dont la formation dépend du rapport des flux et de la température. A température ambiante, un composé borohydrure stable de couleur blanche, le diammoniate de diborane, $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, est produit. (cf. Table XII, [GOM], [RAN], [CAR92], [GER]). A des températures supérieures à 200°C, le composé borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, similaire au benzène avec une alternance B, N à la place des C) est produit avec certains composés tels que $(\text{BNH}_2)_n$. L'augmentation de la température entraîne une élimination progressive de l'hydrogène, entraînant la formation de $(\text{BNH})_n$ et finalement du BN [RAN].

Table XII: Composés créés lors d'un mélange diborane et ammoniac.

Température ambiante	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$
 augmentation de la température	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$
	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{B} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$
	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{boranes solides}$
	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{BNH})_n + \text{H}_2$
	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BN} + \text{H}_2$

A température ambiante, un autre composé peut être formé par la réaction entre le diborane et l'ammoniac, l'aduit $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ [CAR92]. Cependant, ce solide sublime à une température juste au-dessus de la température ambiante. Il est, par conséquent, peu probable de détecter ce composé en raison des températures utilisées dans notre cas. Le chauffage de cet aduit aboutit à l'élimination de H_2 et à la formation d'aminoborane ($\text{H}_2\text{B} = \text{NH}_2$) [GER].

Afin d'observer l'effet de la température sur la création de nouvelles espèces, des expériences ont été réalisées à 400°C et 200°C avec les mêmes flux de gaz (28 sccm du mélange diborane/argon et 36 sccm d'ammoniac). Les deux spectres obtenus à ces températures sont montrés à la Figure IV.46.

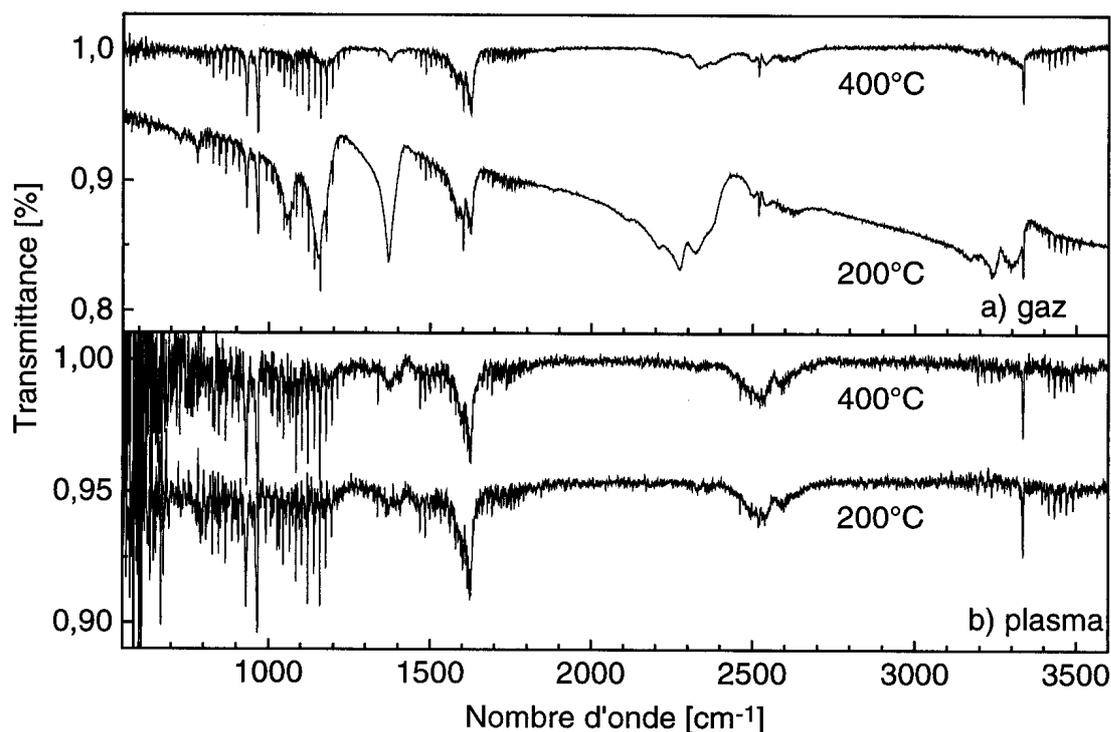


Figure IV.46: Spectres IR transmis pour un mélange de diborane/argon, d'argon et d'ammoniac à travers a) le gaz et b) le plasma pour deux températures différentes de l'électrode de masse 200 et 400 °C. Les spectres sont déplacés pour plus de clarté.

Les spectres montrent encore les absorptions des réactants (diborane et ammoniac) et de nouvelles bandes d'absorption. Due à la superposition avec de nouvelles bandes, notamment celle de l'ammoniac, dans la région d'absorption du pont diborane, il n'est pas possible de déterminer une valeur pour la déplétion du diborane dans un tel mélange.

A 200°C, une forte diminution du signal transmis en fonction du nombre d'onde est observée. Cette diminution est due à de la diffusion élastique de Mie du faisceau par des particules solides dans le gaz. A 400°C, la densité et/ou la taille de ces particules est trop faible pour observer ce phénomène. Les nouvelles bandes d'absorption dans les spectres sont la signature de la création de particules solides de diammoniate de diborane, $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$ [CAR91] comme le montre la Figure IV.47.

Les bandes d'absorption entre 3100 et 3250 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations du NH (antisymétrique et symétrique stretch) du NH_3 . Les deux modes "stretching" du BH de l'anion BH_4^- [EME] sont observés entre 2300 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} . Dans la région entre 1400 et 1660 cm^{-1} , on observe la superposition entre les bandes d'absorption des réactants et probablement de nouveaux modes "bending" du NH_3 (symétrique et antisymétrique) [NAK]. La très forte absorption à 1370 cm^{-1} est due au "bending" symétrique du NH_3 . Les bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} sont attribuées au mode "bending" de l'anion BH_4^- ou peut être assignée au mode "bending" B-H-B du cation du diammoniate de diborane [CAR91]. Finalement, une nouvelle bande par rapport à celles observées pour l'ammoniac est visible à 780 cm^{-1} qui peut être vraisemblablement assignée à une vibration de déformation du NH. Les bandes d'absorption observées sont résumées dans la Table XIII [CAR92], [CAR91], [EME], [NAK].

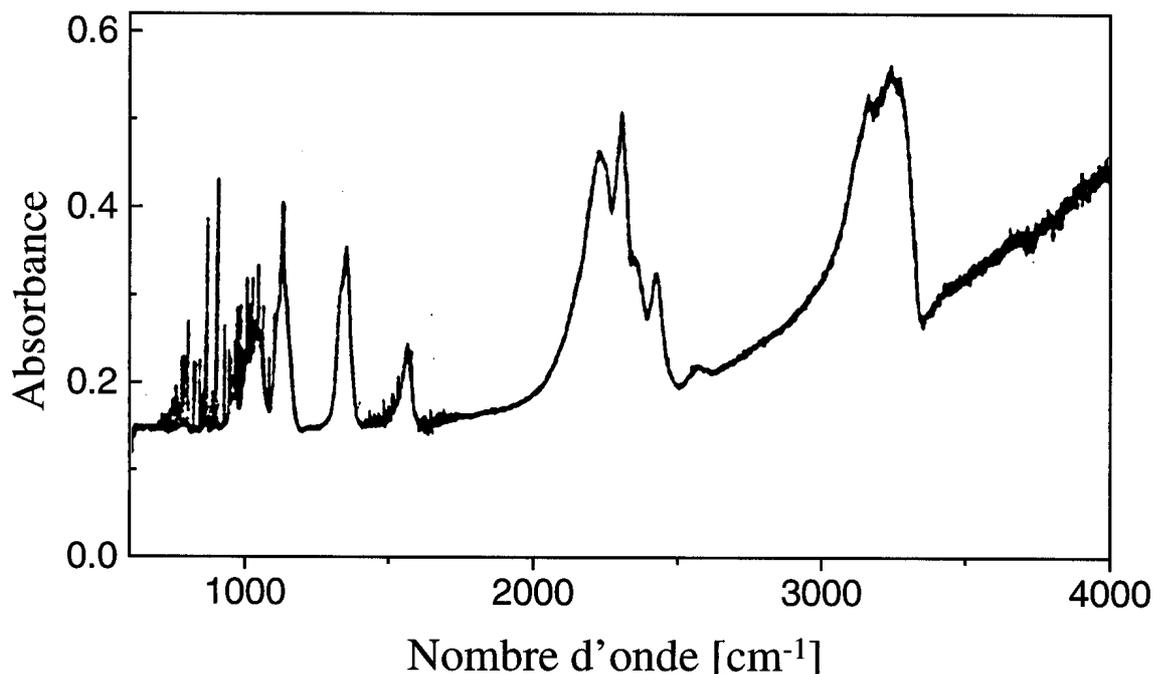


Figure IV.47: Spectre IR en absorbance ($-\text{Log}(\text{Transmittance})$) du $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, tiré de [CAR91]

Table XIII: Positions des bandes d'absorption et leur assignation pour le $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Assignation de la bande
780	NH_2 def
1060	BH_4^- ions antisymmetric bend
1160	BH_4^- ions symmetric bend
1370	NH_3 symmetric bend
1610	NH_3 antisymmetric bend
2300	BH_4^- ions antisymmetric stretch, large absorption
3170	N-H symmetric stretch
3250	N-H antisymmetric stretch

Le spectre obtenu à 400°C montre quelques bandes observées dans le spectre à 200°C mais leurs intensités sont réduites. Cette diminution est partiellement due à la diminution de la densité des réactants due à l'augmentation de la température à pression constante mais aussi au fait que de l'aminoborane ($\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$) ait été synthétisé. Les seules bandes de ce composé qui ne se superposent pas à celles des réactants et du diammoniate de diborane sont des bandes de faibles intensités à 1338 cm^{-1} (B=N stretch) [CAR91] et 608 cm^{-1} (BH_2 rock) [CAR91] suggérant la création de ce composé. Il n'y a pas d'évidence quant à la création d'autres composés à base de BN, comme le borazine. La Table XIV résume les bandes d'absorption de l'aminoborane [CAR91], [GER], [CAR92], [EME], [NAK].

Table XIV: Positions des bandes d'absorption et leur assignation pour l'aminoborane.

Nombre d'onde [cm^{-1}]	Assignation de la bande
608	BH ₂ rock
1338	B=N stretch
1620	NH ₂ symmetric bend
2499	B-H symmetric stretch
2568	B-H antisymmetric stretch
3437	N-H symmetric stretch
3519	N-H antisymmetric stretch

La Figure IV.48 montre l'influence du rapport des flux entre le diborane et l'ammoniac. Dans notre cas, ce rapport reste toujours inférieur à un quart de manière à déposer des films de BN avec un rapport de composition en B:N inférieur à 3 (cf. plus loin). Dans cette gamme de mélange, tous les spectres montrent les mêmes bandes d'absorption mais avec des intensités différentes liées avec la densité de diborane influençant la densité de création des espèces absorbantes.

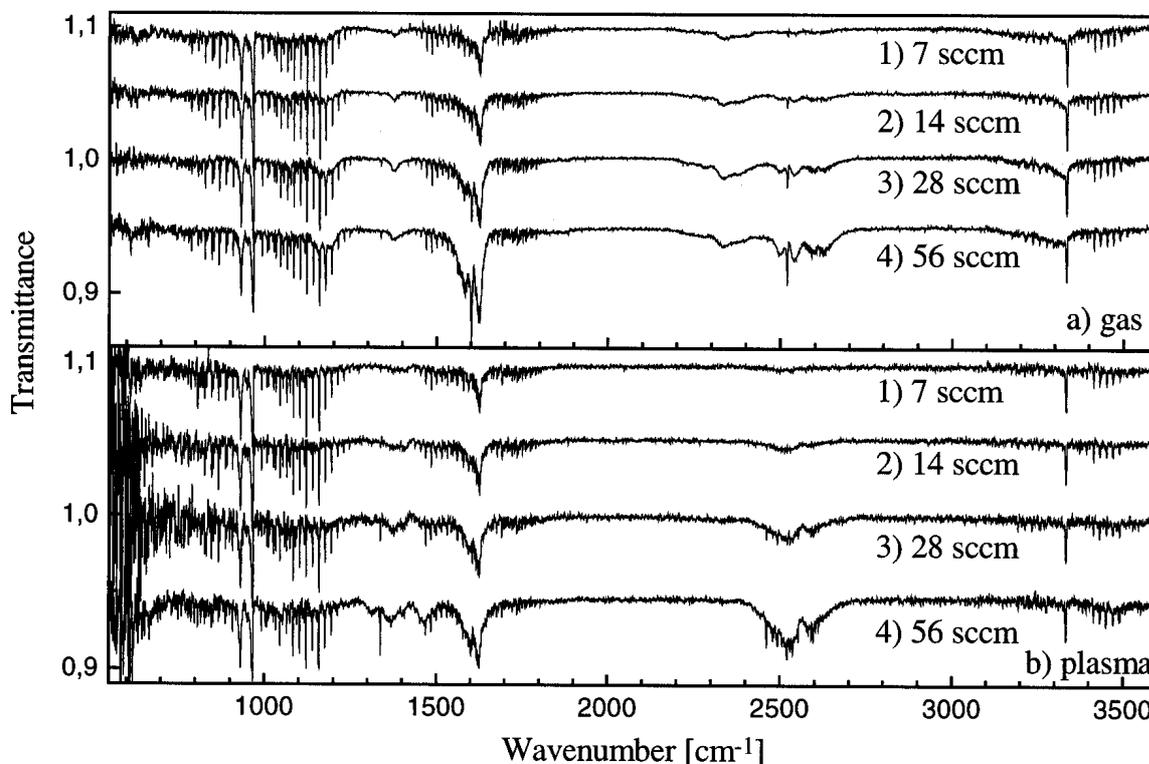


Figure IV.48: Spectres IR transmis pour un mélange de diborane/argon, d'argon et d'ammoniac à travers a) le gaz et b) le plasma pour différentes valeurs du flux du mélange diborane/argon. Les spectres sont décalés pour plus de clarté.

L'absorption IR d'un mélange diborane/azote en phase plasma.

En présence de plasma avec un mélange diborane/argon/azote (cf. Figure IV.44 b), on observe une forte diminution de toutes les bandes d'absorption du diborane (BH_x ($x=1,2$) et $B \cdot H \cdot B$). C'est la conséquence de la dissociation du diborane par impact électronique en phase plasma. En utilisant (IV.4), on peut approximer la déplétion de diborane à environ 70 %. Aucune espèce (BH_x , $x=1-4$) n'a été détectée dans les spectres IR. Cela peut être lié à la forte réactivité de ces radicaux avec les surfaces, entraînant une trop faible densité dans le plasma pour être détectée. De plus, dues aux mécanismes de dissociation, les températures rotationnelles et vibrationnelles peuvent être élevées ce qui diminue l'absorption depuis les états fondamentaux [KNI]. Finalement, il n'y a aucune indication de la présence de bandes d'absorption de liaisons B-N.

L'absorption IR d'un mélange diborane/ammoniac en phase plasma.

Dans le cas du mélange diborane/argon, argon et ammoniac en phase plasma, on observe d'importantes modifications du spectre (cf. Figure IV.46 b et Figure IV.49).

Les modifications peuvent se comprendre en tenant compte des trois phénomènes suivants:

- Dissociation du diborane et de l'ammoniac.
- Disparition du sel $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ créé en phase gazeuse.
- Création de nouvelles espèces avec des liaisons B-N tel que l'aminoborane.

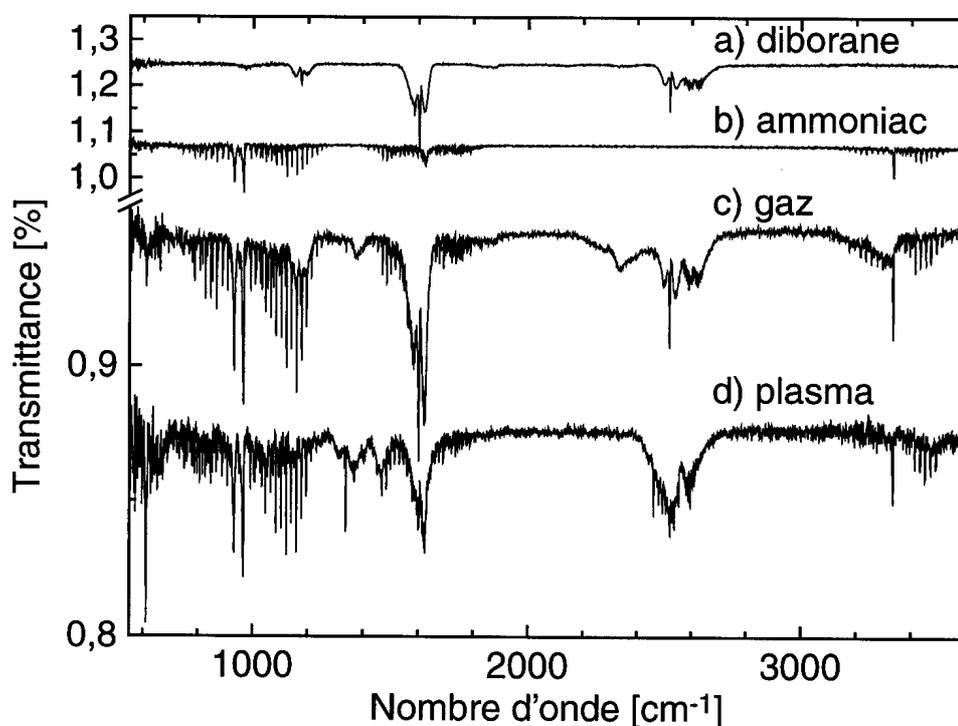


Figure IV.49: Spectre IR transmis à travers a) le mélange diborane/argon, b) de l'ammoniac pur. Les spectres c) et d) sont réalisés à travers un mélange diborane/argon et ammoniac (56 et 36 sccm à 400°C) à travers a) le gaz et b) le plasma. Les spectres sont décalés pour plus de clarté.

Les Figures IV.46, IV.48 et IV.49 sont similaires et aucune présence de $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$ n'est observée même à 200°C . Il faut relever qu'en présence de plasma, la température de l'électrode de masse ne semble pas jouer de rôle significatif au contraire du cas en phase gazeuse. Il n'y a plus d'évidence des bandes d'absorption du diborane dans les spectres IR due à la superposition de nouvelles bandes provenant de l'aminoborane, comme le montre la Figure IV.50.

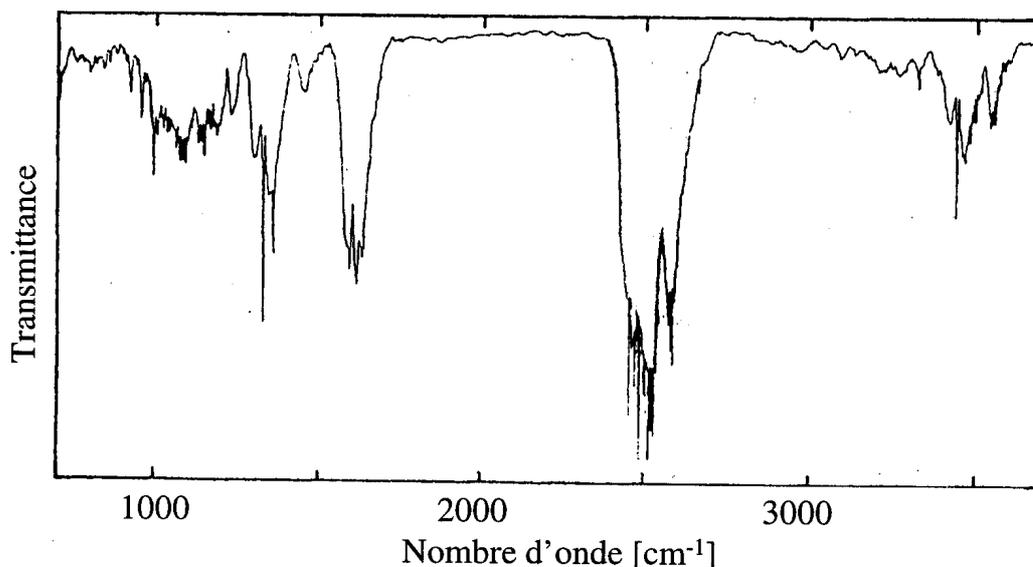


Figure IV.50: Spectre en transmission de l'aminoborane. L'absorption vers 1450 cm^{-1} ne provient pas de l'aminoborane, mais d'un solvant utilisé pour recristalliser ce composé, tiré de [GER].

Les spectres montrent une faible absorption dans la région $3400\text{-}3520\text{ cm}^{-1}$ qui peut être attribuée à une vibration NH (stretching) de l'aminoborane [GER], [CAR91]. La dissociation du diborane et de l'ammoniac et la création d'aminoborane dans le plasma entraîne une forte modification des bandes d'absorption dans la région $2740\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$, due aux modes de vibrations du BH (symmetric et antisymmetric bending) et entre 1500 et 1680 cm^{-1} , due à la vibration du NH_2 (symmetric bending) de l'aminoborane. Les bandes d'absorption à 608 cm^{-1} (BH_2 rock) et à 1338 cm^{-1} confirment l'augmentation de la densité d'aminoborane en phase plasma. Cette dernière bande est la plus représentative de l'aminoborane car elle ne se superpose avec aucune autre bande des réactants. L'origine de la bande d'absorption à 1450 cm^{-1} n'est pas claire mais, selon [GER], elle ne peut être attribuée à l'aminoborane. La gamme spectrale d'absorption des liaisons covalentes de composés B-N est dans la région $1550\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ de sorte que cette absorption vers 1450 cm^{-1} pourrait être liée à une vibration B-N. Le borazine a une forte absorption dans cette région (B=N stretching) [KAL] mais aucune autre bande d'absorption de cette espèce n'a pu être mise en évidence due à la superposition de ces bandes avec celles de l'aminoborane et des réactants.

Dans le mélange diborane/ammoniac, la présence de plasma permet la création d'espèces qui n'existent pas en phase gazeuse dans des conditions similaires. Ce phénomène est lié à l'adjonction d'énergie supplémentaire dans le système par le biais du plasma qui permet la création de radicaux hautement réactifs (BH_y , NH_z , $y \leq 4$, $z \leq 2$) induite par les collisions électroniques dans le plasma. Dans le cas du mélange diborane et azote, le taux de

dissociation de la liaison triple de l'azote par impact électronique direct est très faible due à l'énergie nécessaire pour réaliser cette réaction (24.3 eV) [ENG]. Dans notre gamme de paramètres, l'énergie électronique moyenne des électrons (T_e) est de quelques eV. En supposant une distribution Boltzmannienne de la fonction de distribution en énergie des électrons, seule une faible partie des électrons (environ 10 par million pour $T_e = 2$ eV) aura une énergie suffisante pour dissocier l'azote. De plus, l'azote moléculaire est très stable et ne réagit pas spontanément avec le diborane, de sorte que très peu de réactions chimiques peuvent avoir lieu dans ce type de plasma.

Résumé.

Lors de l'utilisation d'azote et de diborane comme précurseurs gazeux, aucune réaction n'a lieu dans la phase gazeuse entre ces deux composés. En présence de plasma et dans nos conditions, aucune espèce $B_xN_yH_z$ n'a pu être détectée par spectroscopie infrarouge d'absorption. Seule une diminution de la densité de diborane due à la dissociation de ce dernier est observée. Par contre, l'utilisation d'ammoniac et de diborane en tant que précurseurs gazeux aboutissent à de nombreuses réactions en phase gazeuse. Le diammoniate de diborane $[H_2B(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ et de l'aminoborane ($H_2B=NH_2$) sont produits. La présence de plasma aboutit à la disparition du premier composé avec une augmentation de la densité d'aminoborane.

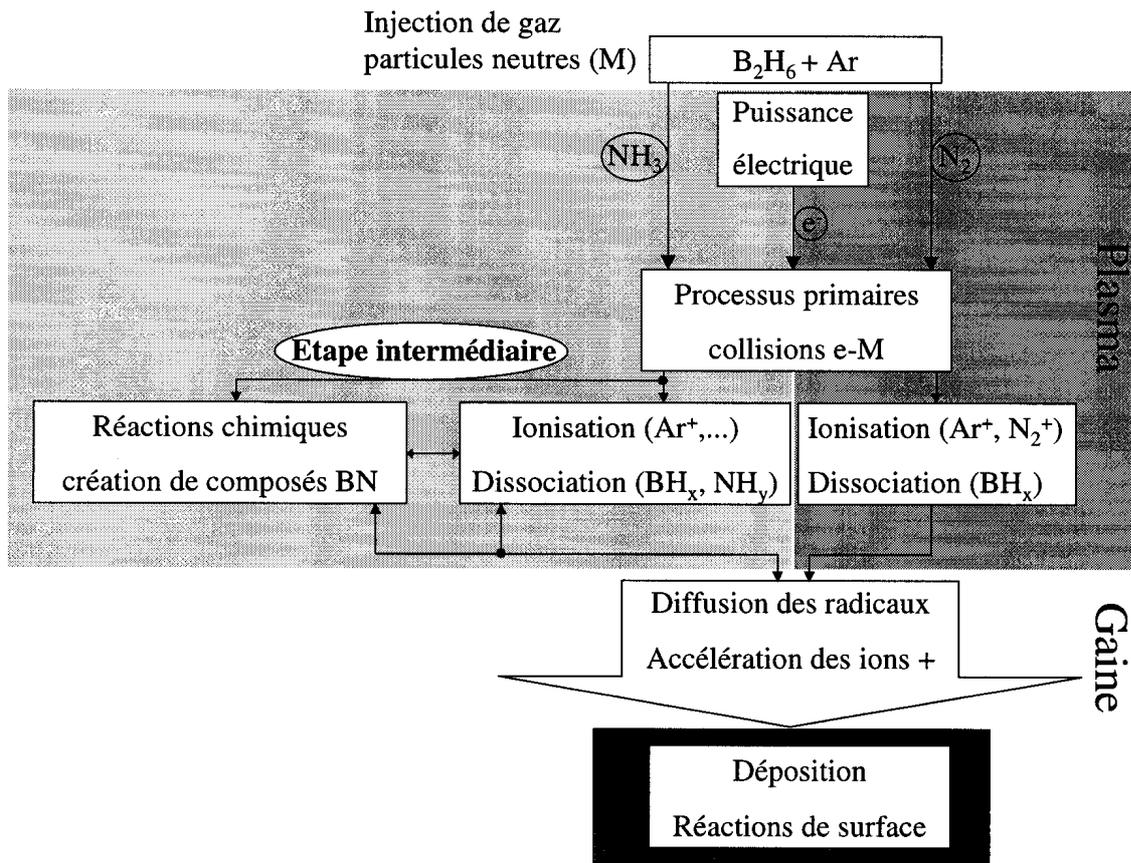


Figure IV.51: Représentation schématique des différents mécanismes de croissance avec des mélanges $Ar-N_2-B_2H_6$ et $Ar-NH_3-B_2H_6$.

L'utilisation d'azote comme précurseur gazeux ne donne naissance qu'à peu de réactions chimiques en phase plasma impliquant que les clefs nécessaires à la compréhension de la croissance de films de BN résident dans l'interaction plasma-surface, comme notamment le bombardement et la réactivité de la surface. Par contre, le mélange ammoniac-diborane, rajoute une étape intermédiaire dans la déposition, permettant la création de radicaux de nature différente selon les conditions (température, puissance plasma) contenant des liaisons B-N dans le plasma même qui peuvent avoir une influence sur la déposition des couches. Dans ce cas, la chimie du plasma doit être prise en considération pour la compréhension des mécanismes de déposition (cf. Figure IV.51).

IV.3.2 Propriétés des films de BN déposés dans PADEX.

Tous les films ont été déposés sur un substrat de silicium disposé sur l'électrode de masse chauffée à 400°C. Ils ont un aspect miroir et présentent une bonne adhérence, aucun des films n'a pelé. L'épaisseur des films varie de 90 à 190 nm. Lié avec le temps de déposition, leur épaisseur décroît avec l'augmentation du flux de diborane. La nature des films a été étudiée par spectroscopie infrarouge d'absorption *ex-situ*. La Figure IV.52 montre les spectres FTIR des différents films obtenus d'après les conditions de la Table X. Les bandes d'absorption dominantes sont les bandes d'absorption typiques de liaisons type sp^2 à 1380 cm^{-1} et à 780 cm^{-1} . Les spectres IR montrent aussi d'autres bandes d'absorption plus faibles confirmant la présence de liaisons B-H, N-H ainsi que des liaisons B-N type sp^3 (se référer à la Table IV).

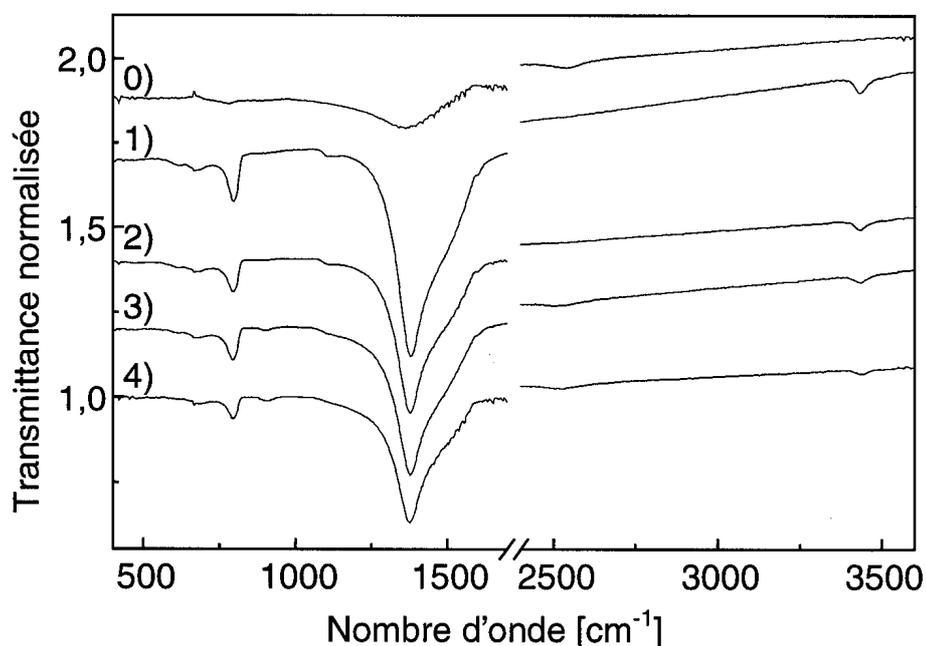


Figure IV.52: Spectres FTIR des films de BN déposés dans PADEX à 400°C pour différents flux de diborane/argon 1) 7, 2) 14, 3) 28, 4) 56 sccm avec de l'ammoniac. Le spectre 0) est celui du film déposé avec un flux d'azote. Les spectres sont décalés par clarté.

Dans nos conditions, il n'a pas été possible d'obtenir des films riches en liaisons B-N de type sp^3 ("cubique"). Ce n'est pas surprenant, car comme nous l'avons vu au chapitre I, le flux et la densité d'ions arrivant à la surface jouent un rôle central dans la stabilisation de la

phase cubique. Dans notre cas, le potentiel plasma est limité à environ 50 V ($[V_{rf}-V_{sb}]/2$, cf. Table X), mais suite aux collisions dans la gaine qui sont non négligeables à notre pression (0.5 [Torr]), l'énergie moyenne de bombardement des ions sur l'électrode à la masse est encore plus faible que 50 eV. Cette énergie n'est vraisemblablement pas assez élevée pour stabiliser les liaisons sp^3 . De plus, la puissance plasma était faible et aucun champ magnétique n'a été utilisé afin d'augmenter la densité des ions [DWO].

Les films déposés avec un mélange diborane/ammoniac ne présente la bande d'absorption du BH que lorsque le rapport diborane/ammoniac est élevé, alors que l'absorption NH est toujours visible. Ceci est probablement lié avec les espèces contenant des liaisons NH_x créés dans le plasma. Par contre l'absorption NH n'est pas observée dans le cas du mélange diborane/azote, ce qui est une conséquence du faible taux de réactions chimiques dans le plasma et de la faible concentration en hydrogène provenant uniquement du diborane.

La Figure IV.53 montre l'évolution de la vitesse de déposition et de rapport atomique B:N à la surface des films. Pour des flux de diborane/argon inférieurs à 30 sccm, on observe une augmentation linéaire de la vitesse de déposition alors que le rapport B:N reste constant à une valeur de 1. Dans cette région, le flux de diborane limite la vitesse de déposition du film. Pour des valeurs plus grandes du flux, la vitesse de déposition ainsi que le rapport B:N augmentent. Dans ce cas, le relatif bas flux d'ammoniac en comparaison à celui de diborane ne limite pas la déposition du film mais le manque d'espèces contenant de l'azote entraîne la déposition de films riches en bore. Ainsi, la modification du flux de diborane peut permettre le contrôle de couche à gradient de concentration. Par exemple, il est possible de déposer des films dont la couche à l'interface avec le substrat est riche en bore afin d'obtenir une meilleure adhérence [MUR], puis permettre la croissance d'une couche stœchiométrique en changeant graduellement le flux de diborane afin de remplir la condition nécessaire de stœchiométrie pour la croissance potentielle d'une couche cubique de BN [HAC].

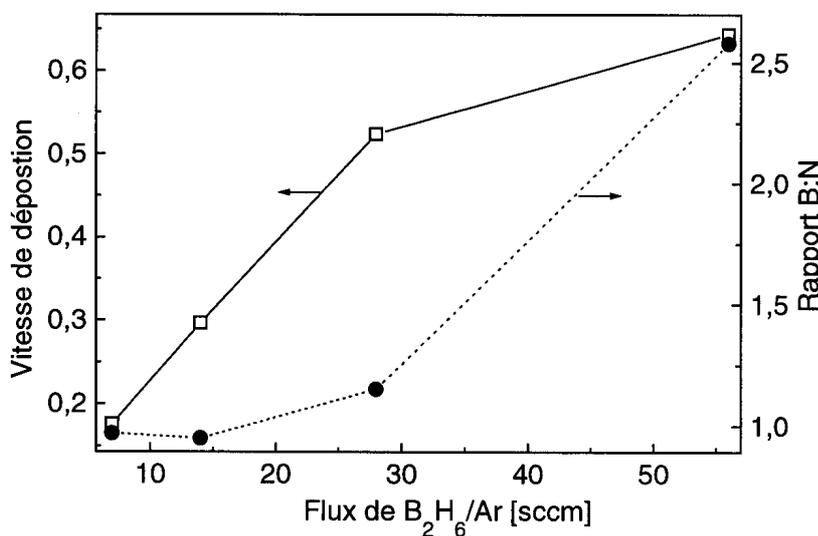


Figure IV.53: Evolution de la vitesse de déposition et du rapport chimique B/N pour les films de BN déposés selon les conditions de la Table X.

La conservation de tous les paramètres de déposition constants et le remplacement de l'ammoniac par de l'azote aboutit à une forte augmentation de la vitesse de déposition (un facteur 20 avec le flux le plus faible de diborane) avec une augmentation du rapport chimique B:N de 0,97 à 2,5 démontrant la nécessité d'une très faible dilution de diborane dans l'azote pour obtenir des couches stœchiométriques de BN. Lors de l'utilisation d'azote, l'incorporation d'atome d'azote dans le film est essentiellement due aux réactions de surface des ions d'azote moléculaire bombardant la surface, alors que dans le cas de l'ammoniac, des espèces contenant du bore et de l'azote sous forme atomique existent déjà. Lors du remplacement de

l'azote par l'ammoniac, la diminution de la vitesse de déposition est probablement liée à la création dans le plasma d'espèces contenant du bore et de l'azote (aminoborane). Avec l'azote, les radicaux créés (BH_y , $y \leq 4$) peuvent participer directement à la déposition, alors qu'avec l'ammoniac, une partie de ces radicaux réagissent dans le plasma pour créer des composés BN. Ainsi, une fraction de ces radicaux issus de la décomposition du diborane pourront toujours participer directement au dépôt, alors que le reste participera à la création de composés de BN qui peuvent soit continuer à réagir dans le plasma et finalement participer à la déposition sous forme de composés BN, soit disparaître dans le système de pompage.

IV.3.3 Synthèse.

La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) *in-situ* a été utilisée pour étudier les plasmas de déposition de nitrure de bore dans PADEX. Des informations concernant la chimie en phase gazeuse et plasma peuvent être déduites des spectres infrarouges. La création de diammoniate de diborane a été observée lors du mélange de diborane et d'ammoniac. L'augmentation de la température du réacteur diminue fortement sa création au profit d'autres composés de BN, comme l'aminoborane. La présence du plasma aboutit à une nouvelle chimie différente du cas en phase gazeuse. C'est la conséquence de la création de radicaux réactifs produits par impacts électroniques dans le plasma. La présence de plasma entraîne une augmentation de la production d'aminoborane alors que la production de diammoniate de diborane est supprimée. Le plasma joue un rôle semblable à l'augmentation de la température dans la création de composés de BN.

Tous les films déposés dans nos conditions étaient des films composés essentiellement de liaisons sp^2 et des liaisons dues au BH, NH ainsi que des liaisons sp^3 ont pu être détectées. Le remplacement de l'azote par l'ammoniac aboutit à différents processus dans le plasma influençant la déposition. En effet, l'utilisation d'ammoniac occasionne de nombreuses réactions chimiques dans le plasma dont il faut tenir compte pour expliquer la croissance du film, alors qu'avec de l'azote, l'interaction film-plasma domine la croissance du film due aux faibles réactions chimiques dans le plasma. Dans notre cas, malgré la formation de composés BN dans le plasma aucun film "cubique" n'a pu être déposé. L'utilisation de plasma (diborane/ammoniac) avec de fortes dilutions en hydrogène pourrait permettre une étude approfondie de l'effet de l'hydrogène dans la stabilisation de la phase cubique [KON]. Cependant dans le montage utilisé, l'ajout d'hydrogène était impossible.

Dans nos expériences, la puissance était limitée à 75 W. L'augmentation de cette puissance devrait s'avérer être utile afin de permettre une élimination plus importante de l'hydrogène pour les composés $B_xN_yH_z$ créés dans le plasma par réaction entre le diborane et l'ammoniac. Dans notre cas, à basse puissance rf, l'aminoborane ($H_2B=NH_2$) est produit et l'augmentation de cette puissance devrait permettre la création de borazine ($B_3N_3H_6$), puis de composés BNH et finalement d'espèces de BN sans hydrogène. Des études dans cette direction devraient permettre une meilleure compréhension de l'importance de cette étape intermédiaire et de l'influence de la chimie du plasma sur la déposition des films dans des procédés CVD de déposition de BN. De plus, l'utilisation de ce diagnostic, à la fois sur d'autres types de réacteurs et avec d'autres précurseurs de bore, comme le trichlorure de bore (BCl_3), le borazine ($B_3N_3H_6$) ou l'aminoborane (BH_3NH_3), dans des conditions permettant la déposition à la fois de la phase cubique et hexagonale devrait donner plus d'information sur l'importance de la chimie du plasma dans la stabilisation de la phase dure du BN.

IV.4 Conclusion.

Dans ce chapitre, l'influence des différents paramètres sur la déposition de nitrure de bore cubique a été étudiée dans HCDCA. Il ressort qu'il est possible de déposer des couches de BN avec une composition proche de la stœchiométrie (B:N ~ 1:1), mais que la stabilisation de la phase cubique s'est avérée impossible dans la gamme de paramètres explorée, ceci même en polarisant les substrats pour augmenter le bombardement par des ions positifs. La présence d'hydrogène atomique, permettant la stabilisation du diamant, n'influence pas la structure cristalline des dépôts de BN, mais augmente la rugosité de ces films. Ces résultats confirment la nature différente des mécanismes de stabilisation de la phase dure du BN et du carbone. La présence du bombardement par des ions positifs entraîne une densification des films et va dans une direction favorable à la croissance de couches mixtes (hexagonale et cubique). Cependant, l'énergie de bombardement est limitée par les collisions dans la gaine et n'est vraisemblablement pas suffisante pour stabiliser la phase dure du BN.

Les études réalisées par spectroscopie infrarouge d'absorption dans un plasma radiofréquence ont mis en évidence la chimie en phase gazeuse dans des plasmas de dépositions de BN. Elles ont montré la création d'espèces contenant des liaisons BN en phase gazeuse, notamment de l'aminoborane avec des mélanges diborane-ammoniac, alors que l'utilisation de mélanges azote-diborane ne montrent aucune création de nouvelles espèces. Les couches déposées sont similaires à celles déposées dans le plasma à arc et la stabilisation de la phase cubique s'est avérée impossible quels que soient les gaz utilisés.

Ces résultats suggèrent que les mécanismes dominants pour la croissance de nitrure de bore cubique résident non pas dans la chimie en phase plasma, mais plutôt dans l'interaction plasma-surface (bombardement) et les réactions de surface. La diminution de la pression de travail dans HCDCA irait dans cette direction et pourrait se révéler positive dans la déposition de couches cubiques.

Cette étude a montré l'importance de la spectroscopie infrarouge d'absorption. Bien que cette méthode n'autorise pas une détermination univoque de la phase cristalline des films, elle permet de cibler rapidement les procédés qui peuvent se révéler prometteurs vis-à-vis de la croissance de la phase cubique du BN. De plus, ce diagnostic est un outil efficace pour la compréhension des phénomènes chimiques qui ont lieu en phase plasma.

Chapitre V

V La déposition de silicium microcristallin hydrogéné.



Image MEB d'une poudre de silicium déposé sur une couche de 1.5 microns $\mu\text{-Si:H}$.

Ce chapitre présente les résultats obtenus quant à la déposition de silicium microcristallin hydrogéné, $\mu\text{c-Si:H}$, dans le réacteur HCDCA. Comme mentionné dans le premier chapitre, ce matériau possède des propriétés supérieures à celles du silicium amorphe, a-Si:H , notamment quant à sa stabilité. Le problème majeur réside dans la vitesse de déposition qui est généralement trop faible (quelques nm/s maximum). Nous présentons dans ce chapitre une nouvelle méthode de déposition permettant de déposer des couches de $\mu\text{c-Si:H}$ à des vitesses de déposition pouvant aller jusqu'à 100 Å/s. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Balzers AG³. Il faut signaler que dans la gamme de paramètres utilisés, tous les films obtenus étaient fortement microcristallin et qu'aucune évidence de phase amorphe n'a été détectée. Tous les résultats présentés par la suite qui concernent a-Si:H sont issus de films déposés dans un réacteur radiofréquence capacitif, le Kai1S [SAN].

Dans la première section, nous présentons les méthodes utilisées pour la caractérisation des couches obtenues. Les résultats obtenus dans le réacteur HCDCA sont présentés et discutés dans la section V.2. La sous-section V.2.1 présente brièvement les diagnostics utilisés pour la caractérisation du plasma et les sections V.2.2 à V.2.5 s'emploient à montrer les effets des différents paramètres sur la qualité de la couche. La sixième section présente une synthèse des résultats obtenus.

V.1 La caractérisation des couches de $\mu\text{c-Si:H}$.

V.1.1 La spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR) et la diffusion Raman.

Comme pour le cas du nitrure de bore, la spectroscopie infrarouge d'absorption (FTIR) a été utilisée comme "diagnostic-tri" permettant d'estimer rapidement si la couche déposée est cristalline ou non. Cependant, la méthode permettant de juger de la qualité de la couche est totalement différente. En effet, dans le cas du nitrure de bore, il est possible d'observer directement les liaisons B-N alors que dans le cas du silicium, il est impossible d'examiner les liaisons Si-Si, car elles sont inactives dans l'infrarouge. En effet, ce sont des liaisons homonucléaires qui ne possèdent par conséquent pas de moment dipolaire. Cependant, il est possible d'analyser de manière indirecte la cristallinité des couches en observant les liaisons SiH_x ($x \leq 3$). Les films de silicium hydrogéné possèdent différentes bandes d'absorption qui sont fonctions du type de liaison avec l'hydrogène. La Table IV résume ces différentes bandes d'absorption.

Table XV. Position et assignation des différentes bandes d'absorption des couches de silicium hydrogéné.

Groupe	Mode et position [cm^{-1}]		
	Stretching	Bending	Rocking
SiH	2000		630
SiH ₂	2090	880	630
(SiH ₂) _n	2090-2100	890, 845	630
SiH ₃	2140	905, 860	630

³ brevet n° CH 794/99

Les bandes d'absorption dominantes sont généralement à 630 cm^{-1} et dans la région $2000\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$, comme le montre la Figure V.1 pour une couche de silicium microcristallin. La résolution choisie pour cette étude est restée fixe à 5 cm^{-1} . La comparaison de spectres typiques de silicium amorphe et microcristallin hydrogéné dans ces régions permet de distinguer ces deux types de couches, comme le montre la Figure V.2. Tout d'abord, pour les couches microcristallines, on observe une diminution de l'absorption SiH_n ($n=1\text{-}3$) vers 630 cm^{-1} , signe d'une diminution de la concentration en hydrogène de la couche (cf. plus bas). En fait, cette diminution est attribuée au fait que dans le $\mu\text{-Si:H}$, l'emplacement des atomes d'hydrogène se limite aux bordures des grains diminuant ainsi la concentration en hydrogène de la couche [KRO], [SCH].

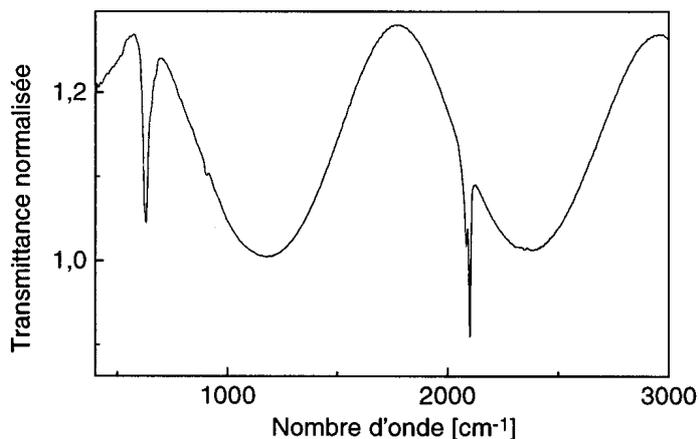


Figure V.1: Spectre IR typique d'une couche de $\mu\text{-Si:H}$ déposé dans HCDCA. On observe aussi les franges d'interférences liées à la différence d'indice de réfraction entre la couche et le substrat.

La différence la plus marquée est visible dans la région $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$. Les couches amorphes possèdent une large absorption vers 2000 cm^{-1} (SiH stretching) avec un épaulement plus ou moins prononcé dans la région 2090 cm^{-1} , signe de liaisons SiH_2 . Pour les couches microcristallines, on observe deux bandes d'absorption étroites vers 2085 et 2100 cm^{-1} . Ces modes de vibrations proviennent à nouveau de l'emplacement des atomes d'hydrogène en bordures des grains. Ils sont attribués à des liaisons stretching mono/dihydrure sur les surfaces (100) et (111) des cristallites de silicium [SAT], [KRO].

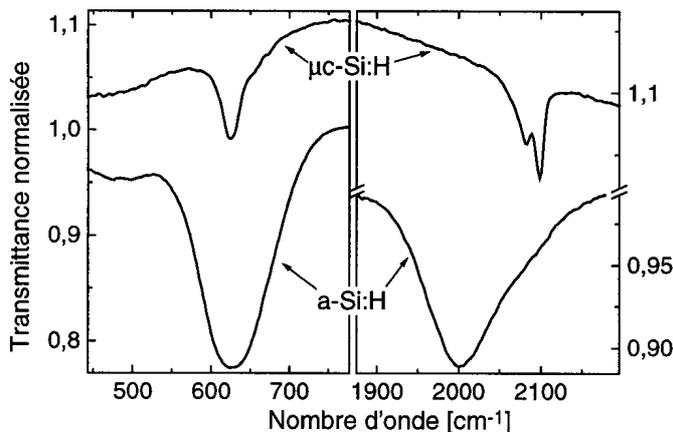


Figure V.2: Comparaison entre les spectres FTIR typiques d'un film de a-Si:H et de $\mu\text{-Si:H}$.

L'hydrogène joue un rôle crucial dans les propriétés structurales, optiques et électroniques des couches de silicium [TAN]. Pour cette raison, il est important de connaître sa concentration et sa dépendance en fonction des différents paramètres de déposition. Comme toutes les liaisons SiH_n ($n=1\text{-}3$) absorbent à 630 cm^{-1} , il est pratique d'utiliser cette

bande d'absorption pour le calcul de la concentration en hydrogène. L'absorption IR de ce mode est lié à la concentration d'hydrogène, C_H , au travers notamment de la force des oscillateurs [LAN]. La concentration C_H (en %) d'hydrogène dans la couche est proportionnelle à l'absorbance intégrée de cette bande. La constante de proportionnalité A varie comme l'inverse de la force de l'oscillateur:

$$A_i = \frac{cn\mu\omega_i}{2\pi^2 e_i^{*2}} \quad (\text{éq. V.1})$$

$$C_H = \frac{A_i}{N_{Si}} \int_i \frac{\alpha}{\omega} d\omega$$

où c est la vitesse de la lumière, n , l'indice de réfraction, μ la masse réduite, et e^* la force de l'oscillateur. $N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ est la densité atomique du silicium pur. α est le coefficient d'absorption, ω la fréquence en cm^{-1} et l'intégrale se fait sur toute la bande concernée. La valeur de la constante de proportionnalité A est calculée empiriquement en comparant les résultats obtenus par FTIR et ERDA ("elastic recoil detection analysis", méthode consistant à mesurer les spectres énergétiques des protons, i.e. des atomes d'hydrogène). La Table XVI donne des valeurs de A trouvées dans la littérature pour des films de a-Si:H. La valeur de cette constante peut varier substantiellement dans le cas du $\mu\text{-Si:H}$, mais la valeur de *Shanks et al.* [SHA] semble convenir aux films microcristallins [KRO]. Pour la technique d'intégration de cette bande d'absorption, il faut être prudent de supprimer la composante provenant de l'absorption du substrat en utilisant la méthode développée dans le chapitre III.2.2.

Table XVI. Valeurs pour la constante de proportionnalité A pour l'absorption à 630 cm^{-1} .

Valeurs de $A_{630} [\text{cm}^{-2}]$	Référence
$1.6 \cdot 10^{19}$	[SHA]
$2.0 \cdot 10^{19}$	[MAL]
$2.1 \cdot 10^{19}$	[LAN]

Contrairement au cas du BN avec les liaisons sp^2 et sp^3 , la spectroscopie infrarouge d'absorption ne permet pas de calculer le rapport de concentration volumique, entre la phase cristalline et amorphe des films de silicium hydrogéné. Ceci est dû au fait que l'étude de la cristallinité des films de silicium se fait de manière indirecte via les liaisons SiH_n ($n=1-3$). Différentes méthodes permettent, cependant, d'obtenir une idée de ce rapport. La première méthode est la diffusion Raman [BUS], [KAN]. Cette méthode permet non seulement de voir si les films sont microcristallins ou amorphes, mais permet aussi d'estimer la fraction cristalline de la couche. Cependant, pour notre étude, nous avons opté pour la spectroscopie infrarouge d'absorption, par souci de simplicité et de rapidité d'emploi. Pour nous donner une idée de la fraction cristalline de nos couches, nous avons fait un spectre Raman (cf. Figure V.3) sur une couche déposée dans les conditions "standards" (cf. Table XVII). Le spectre FTIR de ce film est semblable à celui de la Figure V.1 et ne montre aucune évidence de la phase amorphe, comme par exemple une absorption vers 2000 cm^{-1} . Le spectre Raman d'une couche de silicium microcristallin est composé de trois composantes [KAN], une centrée en 480 cm^{-1} provenant de la phase amorphe, et deux autres pour la composante cristalline. La

présence de ces deux composantes pour la phase cristalline (une centrée entre 510 et 520 cm^{-1} et l'autre vers 520 cm^{-1}) est liée à la taille nanométrique des nos cristallites. La fraction cristalline, X_c , est alors calculée en faisant le rapport [KAN]:

$$X_c = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + \sigma I_a} \quad (\text{éq. V.2})$$

où I_c , I_m , I_a sont respectivement les aires intégrées des gaussiennes obtenues pour les composantes cristalline (c,m) et amorphe (a) et σ est le rapport des sections efficaces Raman du silicium amorphe vis-à-vis du cristallin. Ce rapport est estimé à un dans ce modèle.

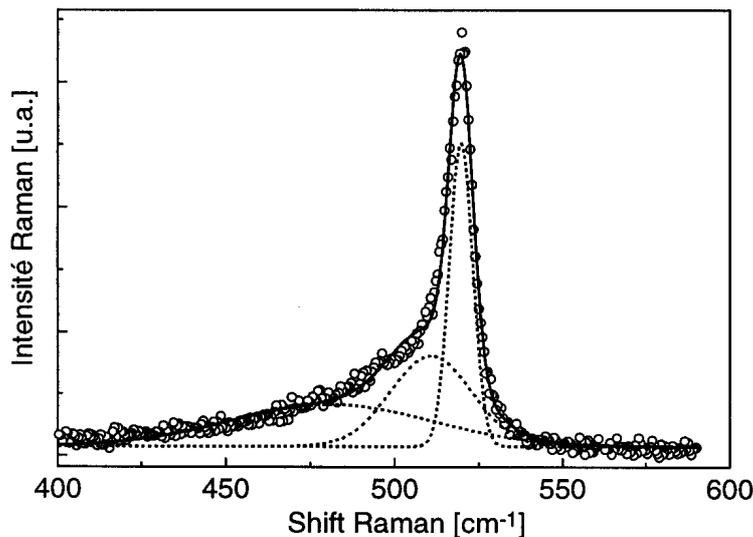


Figure V.3: Spectre Raman d'un film de $\mu\text{c-Si:H}$ déposé dans les conditions "standards" (O). Les courbes en traitillés sont les différentes composantes du film et la courbe en gras représente la somme des trois composantes.

L'utilisation de la relation (V.2) donne une fraction cristalline de 70% pour ce film. Ce résultat montre une bonne cristallisation des films, mais semble relativement faible par rapport aux résultats de XRD (cf. section V.1.3) et FTIR que l'on obtient avec ce type de film, car aucune composante amorphe n'est visible avec ces diagnostics. Il se peut que ce résultat provienne de la profondeur de pénétration limitée de la diffusion Raman, qui, contrairement aux deux autres méthodes, qui sont sensibles à toute l'épaisseur. En effet, la profondeur de pénétration du faisceau est fortement dépendante de la longueur d'onde utilisée due à l'absorption de la couche. Ainsi avec une longueur d'onde de l'ordre de 500 nm (typiquement en utilisant un laser à Ar^+ , comme dans notre cas à 488 nm) la profondeur de pénétration varie de $\sim 100\text{nm}$ pour le silicium amorphe à $\sim 300\text{nm}$ pour le polycristallin [RAT]. Ainsi, on ne voit pas toute la couche, mais on se limite à des zones relativement proches de la surface où la concentration en silicium amorphe peut être plus élevée si l'on considère un effet de gravure par l'hydrogène atomique inachevé à la surface. Il se peut aussi que la valeur σ soit plus faible que 1 dans notre cas, mais il faudrait une autre méthode de mesure de la fraction cristalline pour vérifier cette hypothèse. De plus, il faut préciser que des études récentes [OSS] remettent en question la validité de ce type de mesure de la fraction cristalline en faisant le rapport des aires des différentes contributions amorphe et cristalline. Cependant, on voit dans le spectre Raman que la composante amorphe centrée à 480 cm^{-1} n'est pas nulle impliquant que l'on a une certaine fraction de phase amorphe qui n'est pas détectée par l'étude du spectre IR du film. Ce résultat montre que l'absence de composante amorphe dans le spectre IR implique une bonne cristallisation de la couche, mais ne permet pas de conclure à une fraction cristalline très proche de 1.

Il existe d'autres diagnostics qui permettent aussi la caractérisation de ce type de couche, comme par exemple l'ellipsométrie spectroscopique. Elle permet, elle aussi, de se faire une idée de ce rapport, mais, comme nous le verrons dans la section suivante, ce diagnostic est extrêmement sensible à d'autres paramètres, notamment la rugosité de surface qui rend difficile l'interprétation des mesures.

V.1.2 L'ellipsométrie spectroscopique.

Cette méthode est couramment utilisée pour la caractérisation des couches de silicium hydrogéné aussi bien amorphe que microcristalline [ROC98], [JOB]. Elle permet à partir des constantes diélectriques ϵ ($\epsilon_1 + i\epsilon_2$) mesurées du film de modéliser la couche et de déterminer notamment la fraction cristalline. Afin de modéliser ces films constitués, de silicium amorphe, microcristallin et de lacunes (vide), on utilise l'approximation du milieu effectif qui stipule que la réponse diélectrique d'un matériel hétérogène peut être décrite à partir de la fonction diélectrique de ses constituants [SCH77]. La Figure V.4 montre l'évolution de la constante diélectrique (ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement la partie réelle et imaginaire) avec l'énergie des photons pour les différentes structures cristallines du silicium.

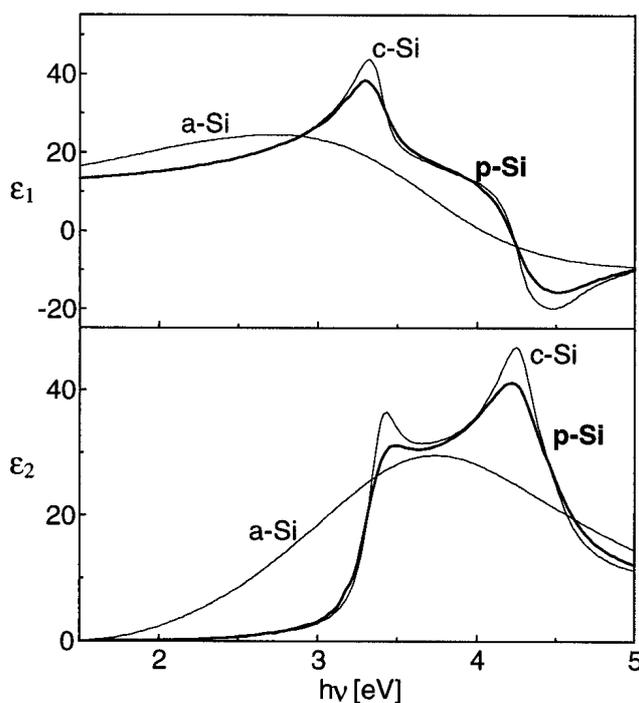


Figure V.4: Valeurs des ϵ_1 et ϵ_2 pour le silicium amorphe (a-Si), cristallin (c-Si) et polycristallin (p-Si), tiré de [JOB].

En fait, on ne trouve pas de valeurs tabulées pour le silicium microcristallin, mais uniquement pour le silicium polycristallin. Cela provient du fait qu'en fonction de la taille des grains, on observe une modification sensible du profil des ϵ . La position des 2 pics vers 3.5 eV et 4.2 eV pour ϵ_2 évolue peu, mais on observe une modification de leur forme, notamment un élargissement des pics avec la diminution en taille des grains. On observe ce même phénomène si l'on compare le silicium cristallin et polycristallin. En comparant les valeurs des ϵ expérimentaux (cf. Figure V.5) et celles tabulées, on observe que les valeurs expérimentales sont plus faibles. En fait, cet effet est lié à la grande sensibilité de ce diagnostic à la rugosité de surface [LAY]. Pour modéliser des films rugueux, nous avons utilisé le modèle décrit à la Figure V.6. La rugosité de surface est représentée par une couche d'épaisseur variable dont la composition évolue linéairement avec la profondeur. A l'interface avec le film, sa composition est égale à celle de la couche inférieure (la partie non rugueuse du film), puis on augmente la

concentration de lacunes (vides), liée à la rugosité, et, si nécessaire, on modifie la composition (fraction amorphe et microcristalline) lorsque l'on se rapproche de la surface. La Figure V.7 montre la diminution simulée des ϵ_2 (ϵ_1 suit la même tendance) en fonction de la rugosité de surface pour un film constitué uniquement de silicium polycristallin. Cette diminution du ϵ entraîne un affaissement du pic à 3.5 eV et pour des valeurs de ϵ_2 inférieures à 10, l'évolution de la constante diélectrique imaginaire est très similaire à celle observée pour nos couches (cf. Figure V.5).

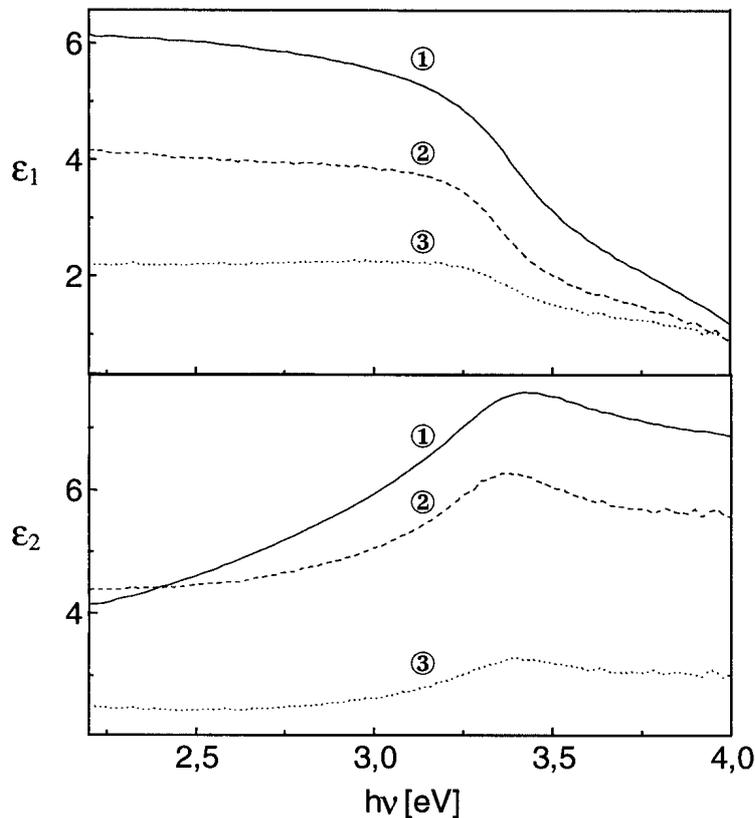


Figure V.5: Valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 pour différents dépôts dans HCDCA. La dépendance des ϵ avec l'énergie des photons est semblable, par contre la valeur ϵ_{max} des ϵ changent. Seules les valeurs différentes des conditions standards de la Table XVII sont indiquées: ① $I_{arc}=80$ [A], ② conditions standards, ③ flux $SiH_4=25$ sccm et flux $H_2=150$ sccm.

L'utilisation de ce modèle pour les couches déposées dans HCDCA ne permet pas d'obtenir de manière générale des résultats satisfaisants. La Figure V.8 montre le meilleur résultat obtenu. La qualité du modèle se dégrade fortement dès qu'on l'utilise pour des courbes avec des ϵ faibles ($Max[\epsilon_2 @ 3.5 \text{ eV}] < 5$). De plus, on observe avec le modèle des franges d'interférence jusqu'à 2.5 eV (pour une couche d'une épaisseur de 1 micron) que l'on n'a pas expérimentalement. La présence de ces franges provient des interfaces substrat-couche et couche-air. Par conséquent, la différence entre la courbe modélisée et expérimentale implique vraisemblablement que le type d'interface utilisée par le modèle ne correspond pas précisément à nos films. En fait, l'interface couche-air est fortement perturbée par la rugosité de la couche et notre modèle de rugosité n'est vraisemblablement pas suffisamment adapté à nos films. De plus, il est possible que l'interface substrat-couche soit aussi composée d'une couche à gradient dont on ne peut tenir compte avec notre modélisation qui n'accepte qu'une couche à gradient à la fois que nous avons utilisée pour la rugosité de surface. Si l'on néglige les problèmes aux interfaces, on peut supposer que l'absence de ces franges provient d'une absorption relativement forte à basse énergie. Cette absorption ne peut provenir du silicium qui est quasiment transparent à ces longueurs d'onde. Ceci peut donc laisser supposer que l'on a une présence d'impuretés qui participent à l'absorption dans cette zone. Néanmoins, cette hypothèse, dont ne tient pas compte le modèle, est fragile, car la forme générale des ϵ de nos couches est plutôt caractéristique de films rugueux de silicium microcristallin. Par

conséquent, l'utilisation de notre modèle nous permet de lier la faible valeur des ϵ à des effets de rugosité de surface, mais une interprétation plus complète notamment dans la direction d'une estimation fiable de la fraction cristalline est encore impossible et des études importantes dans la modélisation des couches fortement rugueuses (plus de quelques nanomètres) devront être effectuées ultérieurement si l'on veut utiliser ce diagnostic pour caractériser correctement ce type de couche.

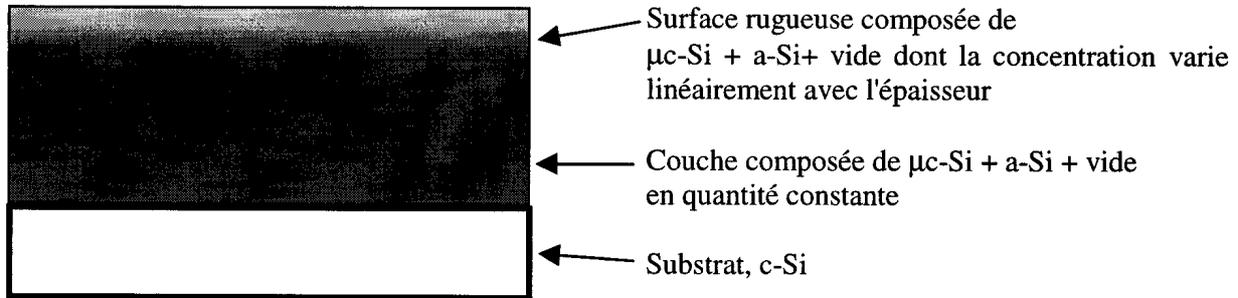


Figure V.6: Représentation schématique du modèle optique utilisé pour modéliser les couches en tenant compte des effets de rugosité de surface.

Cependant, on peut tout de même relever certains points concernant les résultats obtenus. On obtient un dépôt composé uniquement de silicium microcristallin et de vides (lacunes) avec une surface rugueuse composée d'un mélange des lacunes, de silicium amorphe et microcristallin. La présence de silicium amorphe en surface du film peut avoir deux causes. Premièrement, cette contribution peut provenir d'un artefact de modélisation lié à l'utilisation des fonctions diélectriques du silicium polycristallin. En effet, les spectres ellipsométriques de nos couches sont moins "piqués" à la fois pour la composante réelle et imaginaire, liée à la taille faible de nos grains. Par conséquent, cette présence amorphe peut permettre l'élargissement des pics des fonctions diélectriques du silicium polycristallin pour que la modélisation vérifie les mesures. Deuxièmement, comme nous l'avons vu à la section précédente, d'un point de vue croissance de la couche, il est fort possible que la surface de la couche soit amorphe due au fait que cette couche superficielle n'a pu être recristallisée avant l'extinction de la décharge. En effet, si l'on considère les différents modèles de croissance (cf. section I.4), cette présence amorphe de surface fait partie des phases de croissance du silicium microcristallin.

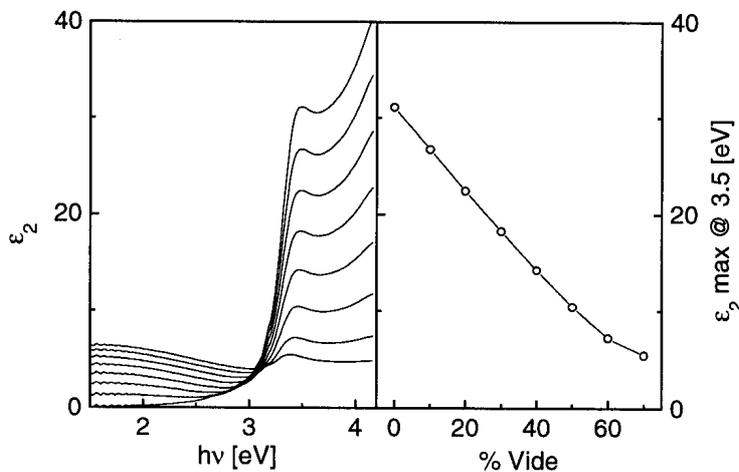


Figure V.7: Simulation de l'évolution de ϵ_2 d'un film de silicium polycristallin composé en surface d'une couche de 50nm avec une fraction variable de lacunes (vides) représentant une couche rugueuse.

Sans l'utilisation de modèles, il est malgré tout possible d'avoir une idée qualitative de la structure des films. En effet, comme le montre la Figure V.4, la forme de ϵ_1 et ϵ_2 est très différente pour le a-Si:H et $\mu\text{c-Si:H}$. La partie complexe de la fonction diélectrique (ϵ_2) du a-Si:H présente une forme de cloche relativement symétrique avec un maximum vers les 3.5 eV. Le silicium cristallin présente, quant à lui, 2 pics vers 3.5 et 4.2 eV. Dans le cas du silicium microcristallin, ces pics sont plus larges en raison de la taille finie des cristallites, mais la structure de ϵ_2 reste similaire. Ainsi l'observation de l'évolution de ϵ_2 entre 3 et 4 eV permet de se faire une idée de la cristallinité; si ϵ_2 présente une forme relativement plate et symétrique dans cette zone, la couche présente une forte proportion de la phase amorphe, alors que si l'on observe un profil relativement piqué et asymétrique, la couche est composée de cristallites prises dans une matrice amorphe. Néanmoins, il est impossible de déterminer le rapport entre les deux phases, à moins d'avoir des couches constituées essentiellement de l'une des deux phases.

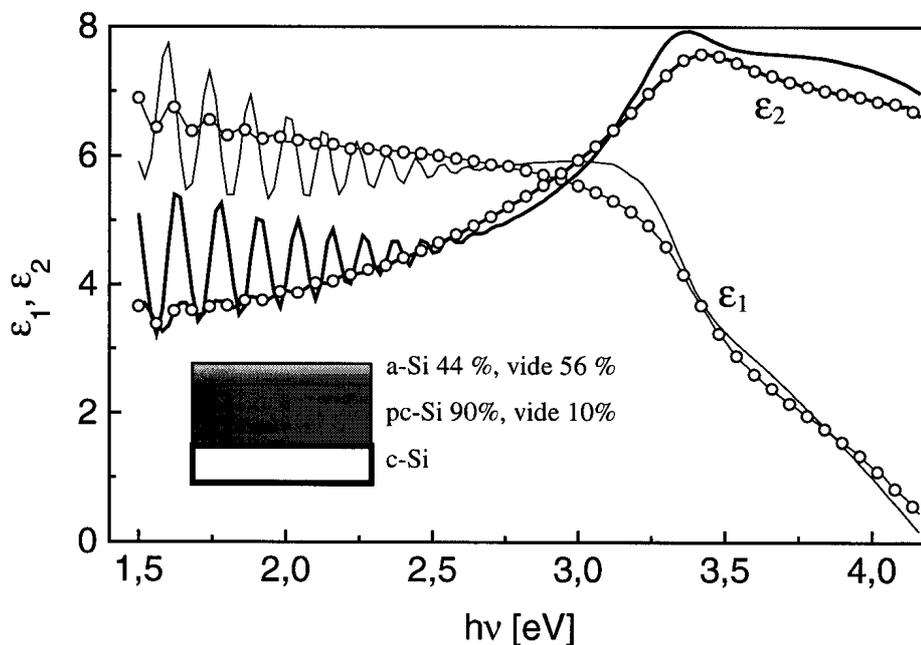


Figure V.8: comparaison des ϵ (en gras ϵ_2) expérimentaux (\circ , \triangle) et simulées en utilisant le modèle optique de la Figure V.6.⁴

V.1.3 La diffraction des rayons X.

Les films amorphes ne présentent pas de raies de diffraction autres que celles liées au substrat de silicium (100) à 68.8° . On observe deux épaulements entre $20-35^\circ$ et entre $40-60^\circ$ provenant de la diffusion des rayons X dans le matériau (cf. Figure V.9), c'est le seul signe tangible de la présence de la phase amorphe dans une couche.

Pour toutes nos dépositions dans HCDCA, aucun épaulement dû à la phase amorphe n'a été détecté et les raies dominantes de diffraction sont celles des orientations (111), (220) et (311) observées respectivement à 28.5 , 47.3 et 56.2° . En fait, cette méthode a été utilisée

⁴ N.B. La composition a-Si 44%, vide 56%, indique la composition du sommet de la couche rugueuse. La composition de cette couche évolue linéairement de ces valeurs vers p-Si 90%, vide 10% en se dirigeant vers l'intérieur de la couche.

pour confirmer les résultats IR obtenus, déterminer la texture des films et pour voir l'évolution de la taille des cristallites déterminées par la formule de Scherrer à partir de l'élargissement des raies (111) et (220) de diffraction en supposant que cet élargissement ne provient que de la taille finie des cristallites.

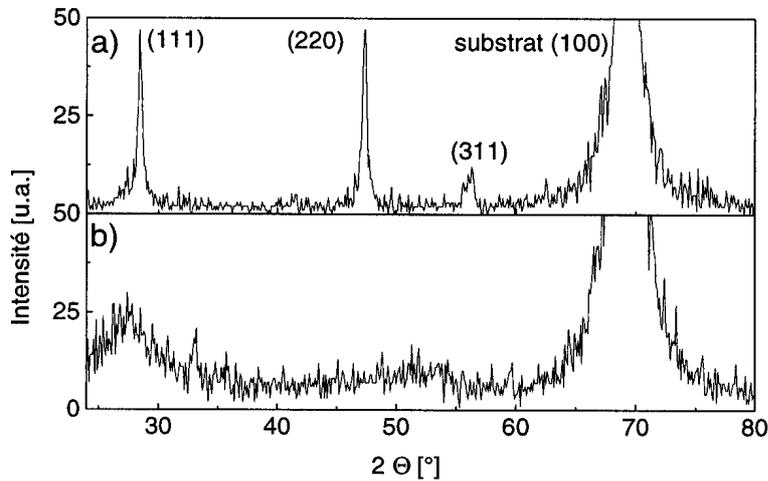


Figure V.9: Spectres de diffraction X typiques pour une couche de a) $\mu\text{c-Si:H}$ et b) a-Si:H déposés sur un substrat de silicium (100).

V.1.4 La microscopie électronique à balayage.

Ce diagnostic a été utilisé pour observer la surface et la coupe transversale du film. Dans le premier cas, le MEB permet de se faire une idée de la morphologie de la surface de la couche. Dans le second cas, il est possible d'observer l'interface substrat-couche ainsi que de voir le type de croissance de la couche (colonnaire, cf. Figure V.10). Ce diagnostic a essentiellement été utilisé à titre indicatif pour se faire une idée de l'apparence de la couche et de son mode de croissance.

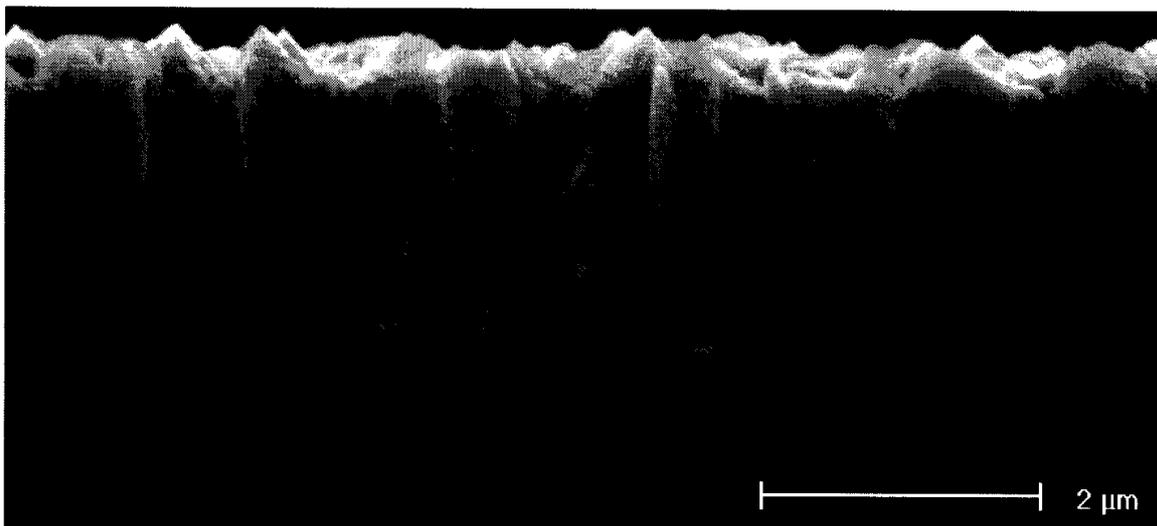


Figure V.10: Image MEB typique d'une coupe transversale d'une couche de $\mu\text{c-Si:H}$, montrant la croissance colonnaire du film et la rugosité de surface.

V.2 La déposition de silicium microcristallin dans HCDCA.

Dans cette section, nous allons présenter les divers résultats obtenus lors de la déposition de films minces de silicium hydrogéné. Une large gamme de paramètres a été étudiée et, comme nous le verrons plus tard, quelles que soient les conditions utilisées, aucun film déposé n'est amorphe. La Table XVII résume les fenêtres d'opération des divers paramètres. Les valeurs en gras représentent les valeurs "standards" utilisées pour les dépositions. Pour la suite, seules les valeurs expérimentales différentes de ces valeurs seront mentionnées. Dans notre étude, le seul précurseur de silicium utilisé a été le silane (SiH_4).

Table XVII: Valeurs des paramètres d'opération de HCDCA pour la déposition de $\mu\text{-Si:H}$.

Paramètre	fenêtre d'opération
Gaz utilisés	argon, hydrogène, silane
Flux de silane	20-100, 75 sccm
Flux d'hydrogène	0-150, 50 sccm
Flux d'argon	2700 sccm
Tension d'arc	40-50 V
Courant d'arc	120 A
Pression	1.5 mbar
Chauffage filament	250 A / 6 VAC
Champ magnétique	0-100 Gauss
Température du substrat	250-450 °C
Position du substrat	8-16, 13 cm du centre du plasma

Avant chaque déposition, il a été nécessaire de nettoyer les parois internes du réacteur à la main puis avec un plasma argon-hydrogène pour éviter tout problème de redéposition lors du procédé. Dans le cas de la déposition de silicium hydrogéné par plasma radiofréquence capacitif, le plasma de nettoyage utilisé pour éliminer le dépôt de silicium sur les parois consiste généralement en un mélange oxygène-hélium-hexafluorure de soufre (SF_6). Ce dernier gaz, n'est pas à proprement parler très écologique, car étant très stable, il ne se décompose qu'en haute altitude et a un impact négatif sur la couche d'ozone. L'utilisation d'autres gaz plus écologiques est un facteur important pour la mise au point d'un procédé industriel qui répondent aux normes de la protection de l'environnement. Dans le réacteur HCDCA, l'utilisation d'un plasma argon-hydrogène permet un nettoyage efficace des parois comme le montre la Figure V.11. Cette efficacité est liée à la génération suffisamment importante d'hydrogène atomique pour permettre le nettoyage des parois recouvertes de silicium amorphe. Le fait de placer un substrat dans le réacteur non nettoyé et d'enclencher une décharge dans les conditions standards (cf. Table XVII), sans ajout de silane, aboutit à une redéposition sur le substrat de couches de silicium; le silicium provenant de la gravure des parois par le plasma. La vitesse de déposition est alors de l'ordre de 0.5 [nm/s]. Cet effet de nettoyage des parois montre à quel point l'efficacité de gravure de la phase amorphe du silicium est effective dans notre réacteur.

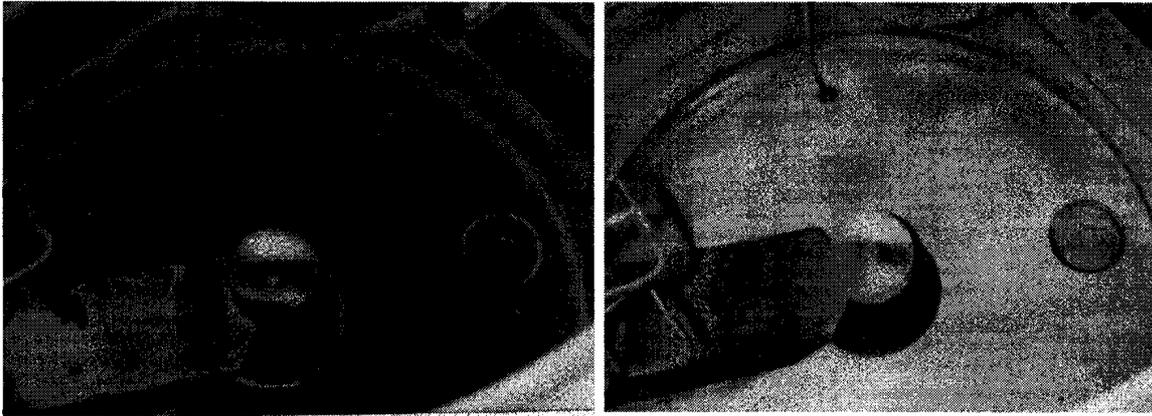


Figure V.11: *Vue de l'intérieur du réacteur avant (gauche) et après (droite) un plasma de nettoyage composé d'un mélange Ar-H₂ (2700/500). La couleur foncée (en réalité de couleur orange-jaune) de l'image de gauche provient d'un dépôt de silicium amorphe sur les parois.*

Pour les dépôts, nous avons utilisé des mélanges argon-hydrogène-silane. La procédure est un peu différente de celle décrite au chapitre III.1.1. En effet, avant la déposition, i.e. avant d'avoir un flux de silane non nul, on injecte un surplus d'hydrogène qui sera supprimé au début de déposition. Le but de cette adjonction supplémentaire d'hydrogène est de compenser la création d'hydrogène atomique par dissociation du silane et de ne pas avoir d'élévation substantielle de la température du substrat en début de déposition. La valeur du flux d'hydrogène ajouté est environ égale au double du flux de silane. Ainsi avant tout dépôt, même en silane pur (et argon), on a un flux d'hydrogène dans le réacteur, à la fois pour avoir la température désirée en tout début de déposition, mais aussi pour prévenir une éventuelle croissance de silicium amorphe par redéposition de silicium gravé des parois.

V.2.1 La caractérisation du plasma.

Comme nous l'avons vu pour la déposition de nitrure de bore, l'utilisation de diagnostics, telle que la spectroscopie optique d'émission ou la spectrométrie de masse des neutres, ne permettent pas de corréler l'influence du plasma sur le dépôt car les espèces composées de bore sont indétectables. Le cas de plasma de déposition de silicium est plus favorable, car il est possible de suivre l'évolution des espèces Si, SiH et H excités via leur émission dans le visible.

La spectroscopie optique d'émission: basse résolution.

Ce diagnostic est souvent utilisé pour caractériser ce type de déposition, car on peut observer différentes corrélations entre les raies ou bandes d'émission du plasma et la qualité du dépôt. Par exemple, on peut constater une dépendance entre la vitesse de déposition et l'émission de la bande SiH* ou Si* [PER82], [FRA], [MAT99] ou encore l'évolution de la cristallinité de la couche avec l'augmentation du rapport d'émission des raies H α /Si [HAM].

Le spectre en émission d'un plasma de déposition de silicium dans HCDCA est composé des raies d'émission de l'hydrogène atomique, du silicium et de l'argon. Les seules bandes moléculaires visibles sont celles du SiH excité et une faible contribution du Fulcher α ,

comme le montre la Figure V.12. La Table IX donne la position des ces différentes raies et bandes d'émissions.

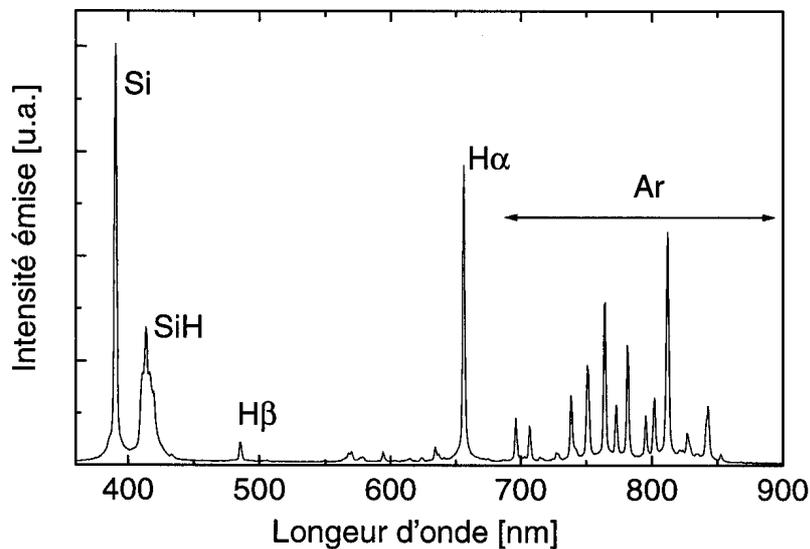


Figure V.12: Emission d'un plasma dans les conditions typiques de déposition ($Ar/H_2/SiH_4$ 2700/50/75). Le spectre n'est pas calibré en intensité en fonction de la longueur d'onde.

La présence des raies d'émission d'hydrogène excité provient des atomes excités produits par dissociation à la fois de l'hydrogène moléculaire et du silane. Comme nous le verrons par la suite, une décharge composée d'un mélange argon-silane présente encore des raies intenses d'hydrogène, signifiant que la dissociation du silane est très efficace et que même sans dilution en hydrogène, la présence d'hydrogène atomique provenant du silane est suffisamment importante pour assurer la croissance de silicium microcristallin.

Table XVIII. Positions des différentes raies et bandes d'émission dominantes pour les espèces excitées dans un plasma de déposition de silicium (sauf l'argon) [PEA], [REA].

Espèce excitée	Longueur d'onde [nm]
Si	390.5
SiH	414.2
H_α	656.3
H_β	486.1

La spectrométrie de masse des neutres.

La Figure V.13 montre la figure de fragmentation mesurée et tabulée du silane. Les ions de silicium hydrogéné créés dans le spectromètre de masse ont été détectés pour des masses allant de 28-33 uma ($Si^+ - Si^{29}H_4^+$). On observe aussi une très faible participation de la masse 15. La comparaison de ces deux spectres montre un bon accord (la masse 30 est normalisée à 100 %). Comme dans le cas du nitrure de bore, l'utilisation de ce diagnostic en phase plasma a révélé une disparition totale des pics 28-33, indiquant une déplétion totale du silane et aucun radical de silicium hydrogéné n'a été détecté. Cette absence de détection des radicaux peut être attribuée soit à un effet de collage, entre autres sur les parois et l'orifice du spectromètre, soit à cause d'un effet d'agglomération de ces derniers. On ne s'est pas intéressé

à la détection de ces agglomérats ou poudre de silicium hydrogéné (Si_xH_y , $x \gg 1$, $y \leq 2x+2$), cette étude sera faite ultérieurement.

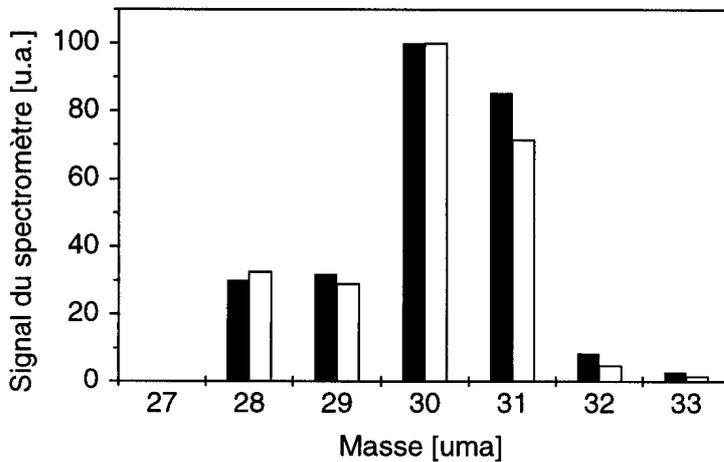


Figure V.13: figure de fragmentation du silane mesurée (blanc) et tabulée (noir) [NIST] normalisée à la masse 30.

La double sonde.

L'utilisation de ce diagnostic a été réalisée dans des conditions similaires à celles de la déposition de nitrure de bore. A nouveau, les caractéristiques du plasma ont été mesurées en l'absence du gaz de déposition afin d'éviter toute déposition d'une couche sur les sondes. Cela a pour effet de limiter fortement l'interprétation des résultats, notamment lorsque le gaz précurseur est électronégatif comme le silane. En effet, la présence d'un tel gaz va fortement affecter la densité électronique. Les molécules de gaz vont jouer le rôle de pompe pour les électrons (attachement électronique dissociatif) et la densité électronique va chuter de manière plus ou moins importante dépendant de l'affinité électronique de la molécule [STO]. La densité d'ions positifs, quant à elle, va varier de manière à assurer la neutralité du plasma, i.e. $n_+ = n_e + n^-$, où n_+ , n_e sont respectivement la densité d'ions positifs et électronique et n^- celle des ions négatifs. La variation de la température électronique dépendra, elle, non seulement de cet effet, mais sera aussi fonction de la dilution.

Cependant, des mesures ont été réalisées dans un mélange argon-hydrogène, afin de se donner une idée des températures et densité et notamment afin de voir l'influence du champ magnétique. Il est à noter que l'hydrogène est aussi un gaz électronégatif autorisant la création d'ions négatifs H^- . La Figure V.14 montre l'évolution de la température et la densité électronique en fonction du champ magnétique. On observe une augmentation importante de la densité électronique au centre de l'arc d'un ordre alors que la température électronique ne varie que peu. La contraction du diamètre de l'arc est similaire à celle observée à la Figure IV.16. Ce résultat suggère que, même avec du silane, la présence d'un champ magnétique va augmenter le taux de réaction au centre de l'arc, entraînant une augmentation locale de la densité des espèces réactives créées ainsi que des réactions secondaires entre ces dernières.

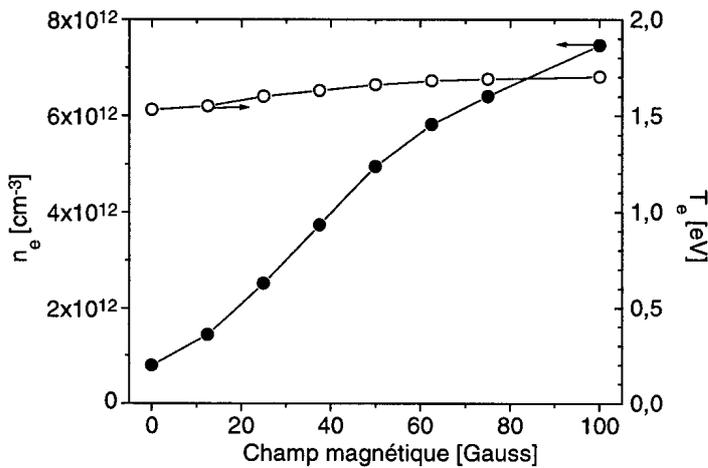


Figure V.14: Variation en fonction du champ magnétique de la densité et de la température électronique au centre de l'arc dans un plasma Ar-H₂ (2700/200).

V.2.2 Influence de la dilution en hydrogène.

Comme nous l'avons exposé au chapitre I, une présence importante d'hydrogène atomique vis-à-vis des radicaux de silicium est essentielle pour la déposition de silicium microcristallin. Ainsi, on considère généralement qu'il est nécessaire d'avoir une forte dilution de silane dans l'hydrogène (de l'ordre du pour-cent) pour permettre la transition de la phase amorphe à microcristalline. Cependant, certaines méthodes de déposition plasma, comme avec des sources micro-ondes [SCH] ou assistées par filament chauffé [BRO] permettent la croissance de $\mu\text{c-Si:H}$ sans adjonction d'hydrogène. Cette croissance est rendue possible grâce à un haut degré de dissociation du silane, permettant une présence suffisante d'hydrogène atomique durant la croissance de la couche. Dans le réacteur HCDCA, une forte dilution en hydrogène n'est *a priori* pas nécessaire pour générer une densité suffisante d'hydrogène atomique, car la dissociation des molécules présentes dans le plasma (SiH_4 et/ou H_2) est très effective dans ce réacteur [PED].

Les propriétés du plasma.

Pour mettre en évidence le rôle de la dilution en hydrogène du silane pour la déposition de $\mu\text{c-Si:H}$ dans HCDCA des couches de silicium hydrogéné ont été déposées à 350°C en faisant varier le flux de silane de 25 à 100 sccm et le flux d'hydrogène de 150 à 0 sccm. De manière à avoir une température équivalente durant les différentes dépositions, l'augmentation du flux de silane a été compensée par une diminution du flux d'hydrogène, pour finir avec un plasma composé uniquement d'un mélange argon-silane (2700/100 sccm). La Figure V.15 montre que pour maintenir la température constante (à $\pm 10^\circ\text{C}$) en fonction de la dilution, on doit compenser l'augmentation de silane en diminuant d'une quantité double le flux d'hydrogène, ainsi quelle que soit la dilution le flux total d'atomes d'hydrogène entrants (contenu dans le silane et l'hydrogène) reste constant vu que le SiH_4 comporte deux fois plus d'atomes d'hydrogène que le H_2 . Si l'on considère que la température des échantillons provient essentiellement de la recombinaison d'hydrogène atomique à la surface et que le taux de recombinaison à la surface du film ne change pas avec la dilution, cela signifie que le taux de création d'hydrogène atomique à partir du silane ou de l'hydrogène est semblable. Comme nous le verrons par la suite, toutes les couches déposées sont fortement microcristallines et ceci quelle que soit la dilution. Cet argument permet donc de supposer que dans le cas de

déposition de silicium microcristallin hydrogéné à température constante dans HCDCA, une dilution du silane dans l'hydrogène n'est pas nécessaire, car l'utilisation de silane seul génère un flux d'hydrogène atomique semblable à une dilution en hydrogène. Ainsi, vu que le flux d'hydrogène atomique reste constant, il est avantageux d'utiliser un mélange argon-silane sans hydrogène afin d'augmenter la vitesse de déposition sans détériorer la qualité cristalline de la couche. Cet argument n'est évidemment valable que dans la gamme de paramètre utilisée, car il se peut, notamment pour des dépositions à basse puissance, que la dissociation du silane ne soit pas suffisante et qu'une dilution importante en hydrogène soit tout de même nécessaire pour générer un flux d'hydrogène atomique suffisant vis-à-vis du flux de silicium hydrogéné pour permettre la cristallisation de la couche.

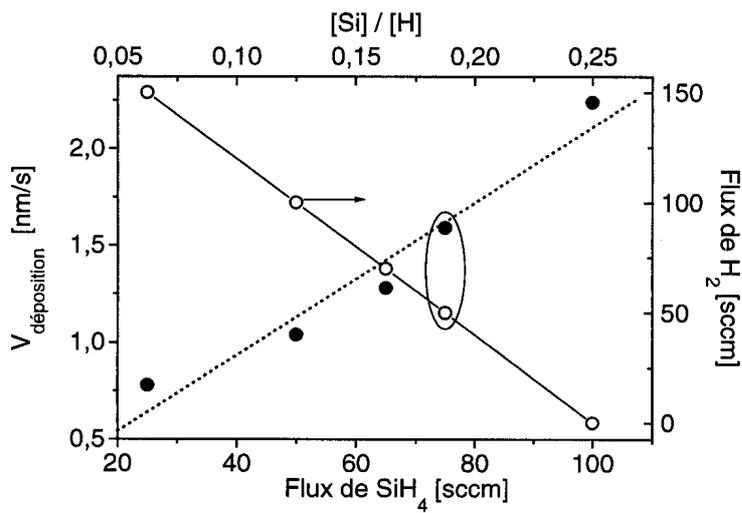


Figure V.15: Variation en fonction du flux de silane de la vitesse de déposition et du flux d'hydrogène nécessaire pour obtenir une température de déposition à 350°C. L'abscisse au sommet du graphe exprime le rapport atomique des espèces entrantes dans le réacteur.

L'évolution de l'émission du plasma en fonction de la dilution est montrée à la Figure V.16. Le premier point à remarquer est que même sans addition de silane, on observe la bande d'émission de SiH*, alors que celle du Si* est absente. Ce phénomène est lié à l'effet de gravure des parois par l'hydrogène fait lors des mesures d'émission du plasma dans un réacteur qui n'avait pas été nettoyé suffisamment pour permettre une déposition d'une couche sans redéposition du silicium gravé des parois sur le substrat.

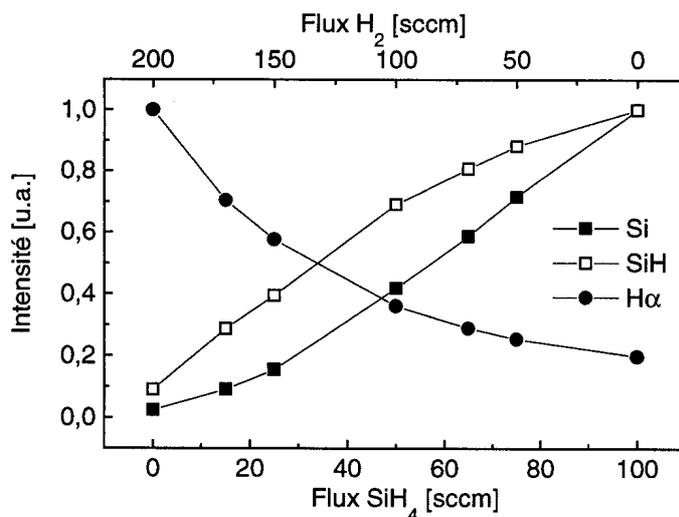


Figure V.16: Variation de l'émission des espèces excitées dans le plasma en fonction du flux de silane et d'hydrogène. Les valeurs sont normalisées par rapport à leur maxima.

Bien que la température des échantillons n'ait pas varié avec la dilution entraînant vraisemblablement un taux de recombinaison relativement constant d'hydrogène atomique à la surface des films, on observe une diminution de l'émission de H_α avec l'ajout de silane.

Différentes hypothèses peuvent expliquer cette évolution. Tout d'abord, il se peut qu'une partie des hydrogènes qui se retrouvent adsorbés à la surface du film et qui participent à la recombinaison proviennent de molécules de silicium hydrogéné produites par la dissociation du silane. Ces derniers contribuent donc au chauffage du substrat sans pour autant être des atomes d'hydrogène en phase gazeuse pouvant participer à l'émission optique du plasma. De plus, il est fort possible que les canaux de dissociation du silane aboutissent à un taux de création d'hydrogène atomique excité plus faible que dans le cas de l'hydrogène moléculaire.

L'émission des espèces excitées contenant du silicium ont une évolution relativement linéaire qui suit la même tendance que la vitesse de déposition. Par conséquent, ce résultat semble indiquer que les canaux de dissociation du silane ne changent pas drastiquement avec la dilution, l'augmentation du flux de silane entraînant à la fois une augmentation de la vitesse de déposition et de la concentration des espèces excitées Si^* et SiH^* . L'évolution relativement linéaire de la vitesse de déposition indique que l'efficacité de gravure de l'hydrogène atomique n'est pas modifiée en fonction de la dilution et que l'origine de ces atomes (H_2 ou SiH_4) ne semble pas jouer de rôle sur la cristallisation de la couche.

Ces expériences montrent qu'il est possible de déposer des couches de $\mu\text{c-Si:H}$ sans adjonction d'hydrogène. Il est légitime de se poser la question du rôle réel de la dilution en hydrogène dans notre cas. En fait, on ne peut considérer la dilution uniquement en terme de rapport des flux entrants dans le réacteur. En effet, dans le cas d'une décharge en argon-silane, le silane se dissocie totalement dans le plasma (cf. V.2.1). Les parois du réacteur, ainsi que le substrat vont jouer le rôle de pompe pour ces radicaux SiH_n ($n=0-3$) fortement réactifs, alors que l'hydrogène atomique créé ne se dépose quasiment pas et ne va être éliminé que par le pompage ou va encore se recombinaison sur les parois. Ainsi, le rapport des pressions partielles, qui est en fait la véritable valeur de la dilution, va tendre vers une dilution importante des espèces de silicium hydrogéné dans une "soupe" d'hydrogène atomique et moléculaire et d'argon. De cette manière, même avec une dilution apparemment nulle en hydrogène, on peut se retrouver dans une configuration favorable à la déposition de $\mu\text{c-Si:H}$, i.e. une présence suffisante d'hydrogène atomique pour permettre la cristallisation du film.

Les propriétés des films.

Les spectres FTIR obtenus en fonction de la dilution ne montrent pas d'évolution significative. On observe essentiellement les absorptions à 630, 2085 et 2100 cm^{-1} , signes d'une couche microcristalline, comme à la Figure V.1. La concentration en hydrogène des couches mesurée via les spectres FTIR est comprise entre 2 et 5 % et ne montre pas de tendance avec la dilution. Ces faibles valeurs sont semblables à celles trouvées dans la littérature pour des couches de $\mu\text{c-Si:H}$ [KRO], [BRO], [MID] et vont dans le sens de couches fortement cristallines. Les spectres XRD laissent apparaître une structure cristalline avec les raies de diffraction correspondant aux plans (111), (220) et (311) du silicium. Aucune composante amorphe n'est visible. On n'observe pas d'évolution de la taille des cristallites avec la dilution; les tailles obtenues à partir des raies (111) et (220) donnent des valeurs comprises entre 11 et 13 nm. Par contre, la texture (orientation cristallographique) des films change, comme le montre la Figure V.17. En effet, le rapport des intensités des raies de diffraction pour de la poudre de silicium cristallin aléatoirement orientée vaut: $I_{111}:I_{220}:I_{311}=1:0.55:0.30$ [YU]. Dans notre cas, le rapport d'intensité des deux premières raies varie indiquant que la texture du film passe d'une orientation préférentielle (220) à haute dilution en hydrogène à (111) dans le cas d'un mélange argon-silane.

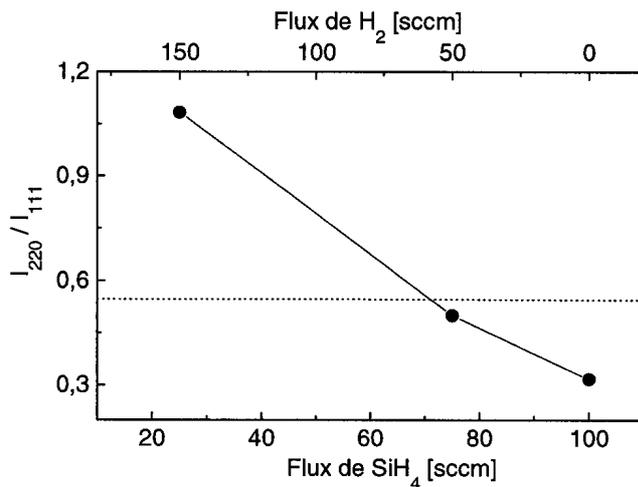


Figure V.17: Variation du rapport des raies de diffraction (220) et (110) en fonction du flux de silane et d'hydrogène. La ligne en pointillé indique le rapport d'intensité obtenu pour de la poudre de silicium cristallin aléatoirement orientée.

A l'instar de la cristallinité des couches, la croissance des films n'est pas affectée dans notre gamme de dilution; on observe pour chaque film une croissance colonnaire semblable à la Figure V.10. Ce type de croissance, généralement observé lors de la croissance de $\mu\text{-Si:H}$ [MID], [TSA], peut être expliqué comme provenant d'une croissance par nucléation. Dans la phase initiale de déposition, la surface du substrat n'est que partiellement recouverte d'agglomérats (cristallites). En fait, la compréhension de cette phase initiale de croissance via des agrégats n'est pas évidente. Néanmoins, on peut supposer qu'en tout début de croissance, les atomes arrivent isolés sur la surface, diffusent sur cette dernière, puis sont désorbés, à moins qu'ils ne rencontrent d'autres atomes auxquels ils vont se coller et aboutir ainsi à un début de croissance locale par agrégats. Puis, durant la croissance de la couche, les composés de silicium hydrogénés (atomes, radicaux ou agrégats) vont préférentiellement se fixer sur ces agglomérats [YAN] qui sont vraisemblablement des sites énergétiquement plus favorables ou ayant de meilleurs coefficients de collage que le substrat. Cela aura pour effet de faire croître ces germes dans une direction perpendiculaire au substrat avec une forme plus ou moins conique. A partir d'une certaine épaisseur du film, les cônes vont se chevaucher et entrer en compétition pour leur croissance.

L'utilisation de la réflectométrie laser aurait dû permettre d'observer ce phénomène de nucléation en début de déposition et aurait pu être comparé au modèle de diffusion de couches croissantes par nucléation décrit au chapitre III.3.1. Cependant, la vitesse de déposition très élevée (>1 nm/s) implique que l'on atteint le 1^{er} minima au mieux en moins de 30 secondes; ce temps s'est avéré trop court pour permettre un réglage fin du système (photodiode) pendant le déplacement du substrat lié au changement de température en début de déposition. Ce diagnostic a néanmoins permis d'étudier l'évolution de la rugosité de surface durant la croissance de la couche. La diminution linéaire du facteur de rugosité, C_r , montre (cf. relation III.5 et Figure V.18) effectivement que la rugosité augmente avec l'épaisseur. Cet effet est lié avec ce type de croissance colonnaire par nucléation. En fait, ce type de croissance implique que la surface garde la "mémoire" de la croissance initiale. Par conséquent, la rugosité de la surface va augmenter avec l'épaisseur du film si l'on exclut de nouvelles phases de nucléation durant la croissance, ce qui semble être effectivement le cas. Ainsi, avec cette gamme de paramètres, les films déposés présentent une rugosité de surface intrinsèque augmentant avec l'épaisseur qu'on ne peut éviter en modifiant par exemple la dilution des gaz.

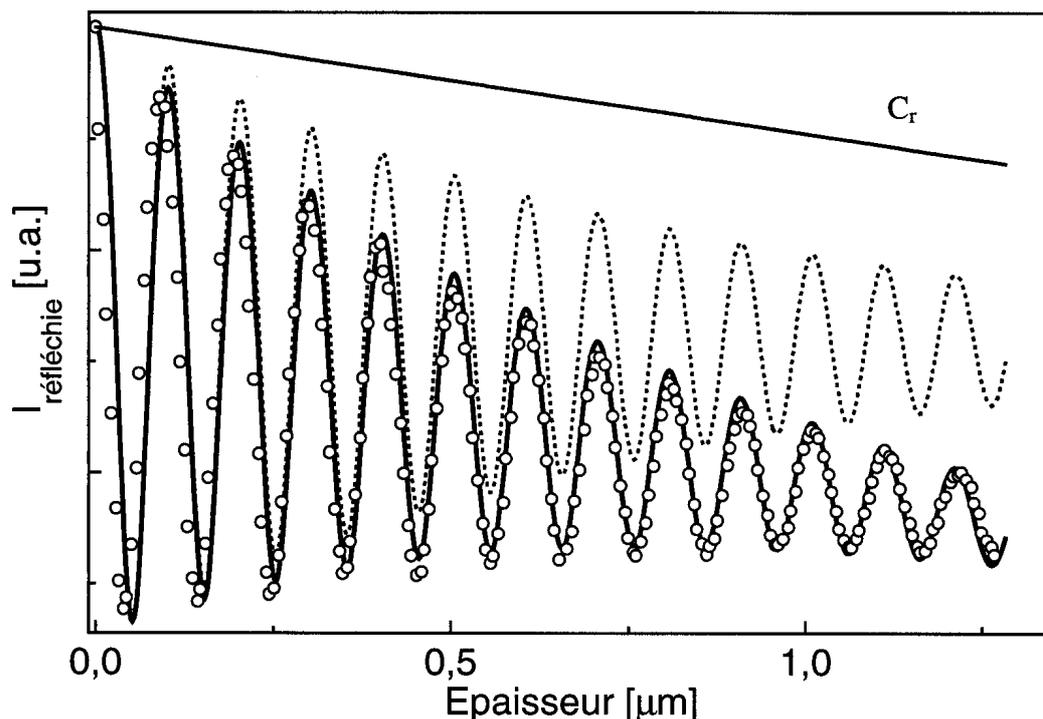


Figure V.18: Les cercles représentent un spectre de réflectométrie laser obtenu durant la croissance d'une couche de $\mu\text{c-Si:H}$ dans les conditions "standards". La courbe en traitillés représente un modèle d'évolution du signal d'une couche lisse absorbante ($n=3-i\cdot 0.06$) et la courbe en gras tient compte de l'effet de rugosité de surface (cf. III.2.1) et permet de déterminer l'évolution de C_r pour ce film.

Il existe différents modèles qui permettent de reproduire ce type de croissance colonnaire. On peut considérer une répartition aléatoire de germes à la surface du substrat et l'on suppose que chaque germe croît en forme de cône d'équation $y = kx^n$ ("power-law cone") [YAN], où la probabilité pour chaque germe d'avoir une valeur n (largeur du cône) est gaussienne avec une valeur moyenne $n=n_0$ ($p(n)=(2\pi\sigma^2)^{-1/2}\exp[-(n-n_0)^2/2\sigma^2]$). Lorsque deux cônes entrent en contact, les cônes les plus larges (n plus faible) sont favorisés. Le résultat obtenu avec ce type de modèle (cf. Figure V.19) est similaire au type de croissance observé dans HCDCA.

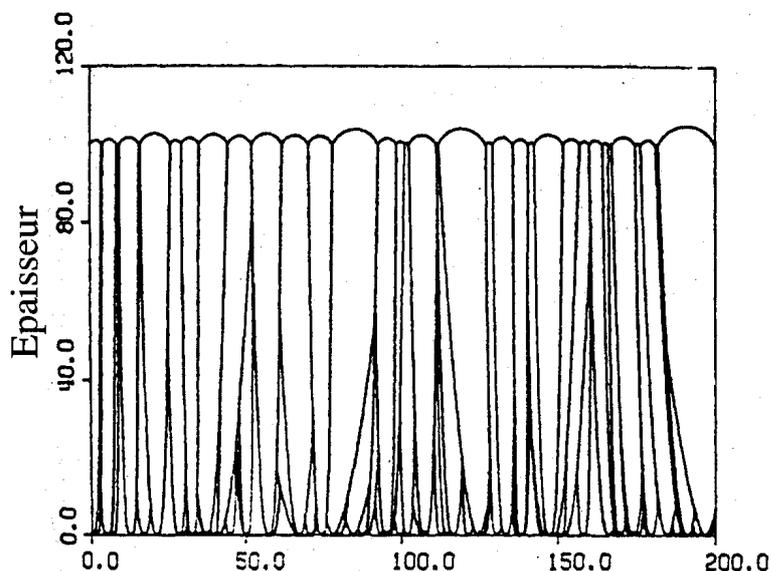


Figure V.19: Modèle de croissance colonnaire par nucléation de films à partir de [YAN] avec 100 sites de nucléation, $\sigma=1$, $n_0=3$ (cf. ci-dessus).

Pour tous nos films, l'observation des couches par microscopie électronique à balayage montre que la croissance colonnaire du $\mu\text{-Si:H}$ commence directement à l'interface avec le substrat et on observe aucune couche amorphe de silicium en début de croissance. Dans la littérature, les films déposés présentent généralement [MID], [RAT] une couche de 50 à 100 nm à l'interface composée soit de silicium amorphe pur soit de cristallites piégées dans une matrice amorphe. Il n'est pas évident de conclure dans notre cas, que nos films soient totalement dépourvus de cette couche intermédiaire à l'interface, car la résolution de ce diagnostic n'est pas suffisante, mais aux vues des images MEB de nos couches, il est cependant vraisemblable que l'épaisseur de cette interface amorphe soit très faible voire nulle. L'unique moyen de confirmer cette hypothèse aurait été de faire de la diffusion Raman non pas depuis la surface de la couche, mais depuis l'arrière d'un substrat en verre [RAT].

Contrairement à la croissance, la morphologie de la surface des films est modifiée par la dilution, comme le montre la Figure V.20. Avec un mélange argon-silane, on observe une structure en "chou-fleur" qui se modifie avec la dilution en hydrogène pour donner naissance à une structure "à facettes" secondaire qui est vraisemblablement la manifestation de faces cristallines du silicium.

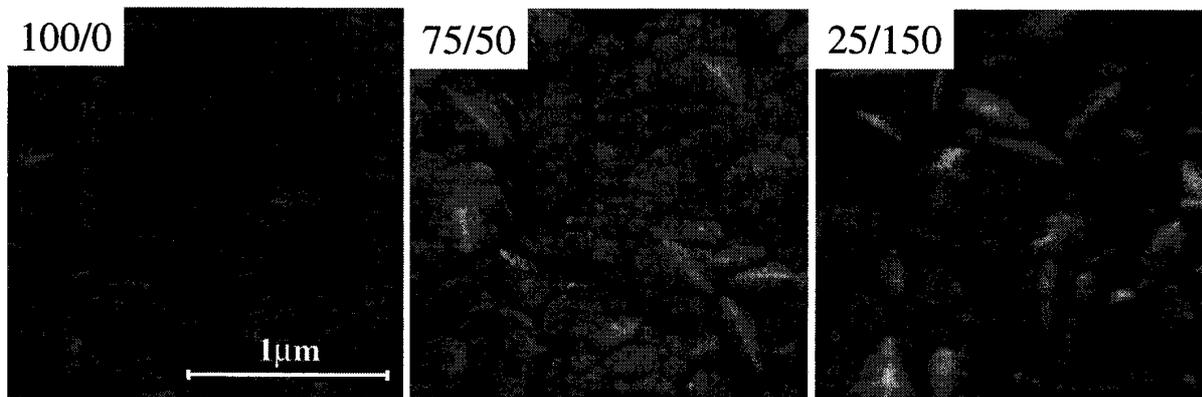


Figure V.20: Evolution de la surface vue par MEB (même échelle) des couches de $\mu\text{c-SiH}$ obtenus avec un plasma $\text{Ar-SiH}_4\text{-H}_2$. Les flux de SiH_4 et H_2 sont respectivement, 100/0, 75/50, 25/150 sccm.

Il est intéressant de noter que la modification de la morphologie observée dans notre cas est similaire à celle observée avec les modèles de structure de zone décrit par Movchan et Demchishin [MOV] en 1962 ou Thornton [THO] en 1977. Ces modèles relient la croissance de la couche au niveau atomique et la microstructure résultante avec notamment la température de déposition, comme le montre la Figure V.21. Même si ces modèles décrivent la déposition de couches minces généralement métalliques (Ti, Ni, W) par évaporation ou pulvérisation, ils nous donnent des clés pour la compréhension de nos phénomènes.

Pour comprendre la modification de la morphologie en fonction des différents paramètres de dépôt, il est utile de considérer les trois différentes étapes de la déposition, schématisées à la Figure V.22. La première étape inclut le transport des espèces vers la surface. La seconde étape comprend l'adsorption de ces espèces à la surface, leur diffusion et finalement les réactions chimiques de surface, tel que l'incorporation dans le film, leur désorption ou leur recombinaison avec d'autres espèces. La dernière étape inclut le déplacement des atomes vers leur position finale à l'intérieur même de la couche par des phénomènes de diffusion dans le "volume" (en opposition à surface) et de réactions chimiques.

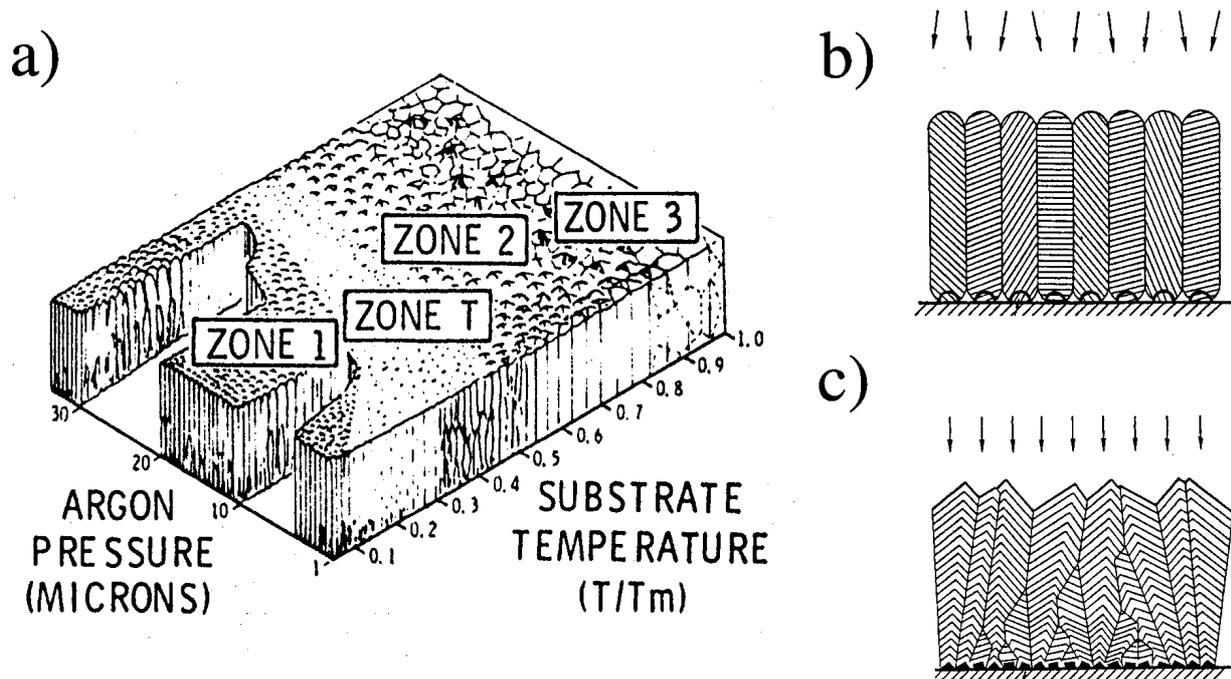


Figure V.21: a) Modèles de structure de zone pour la croissance de films [THO]. T_m est la température de fusion du matériau, b) croissance colonnaire par nucléation dans la zone 1 (ou 1), c) croissance colonnaire par nucléation dans la zone 2).

Les modèles de structure de zone suivent ces étapes. A suffisamment basse température, i.e. avec une longueur de diffusion à la surface limitée, les atomes se collent essentiellement près de leur point d'impact, la croissance du film va être dominée par les effets de transport des espèces responsables du dépôt vers le substrat et en particulier par leur angle d'incidence. La faible mobilité va entraîner un effet d'ombrage qui va laisser des vides dans la structure, particulièrement si l'on a une croissance colonnaire avec une composante oblique importante. C'est le cas dans la zone 1. Dans la zone 2, avec l'augmentation de la température, la longueur de diffusion de surface s'allonge permettant une croissance plus dense et une meilleure cristallisation de surface. Dans la zone 3, pour des températures suffisamment élevées, la diffusion des espèces dans le "volume" devient dominante pour permettre une recristallisation en "volume". La comparaison entre les Figures V.20 et V.21 semblent donc indiquer que l'on aurait un passage de la zone 1 (ou T) vers un début de zone 2 en augmentant le flux d'hydrogène.

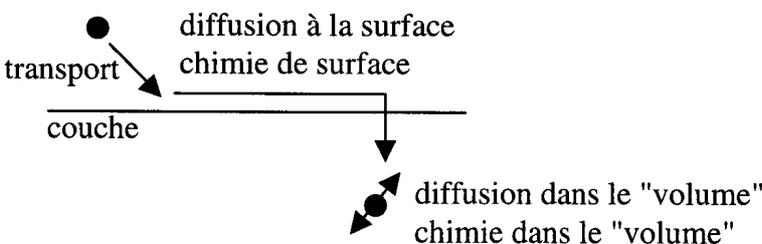


Figure V.22: Illustration schématique des étapes de la déposition, tiré de [THO87].

Cette modification qui s'assimile à une meilleure recristallisation de surface ne peut s'expliquer dans notre cas en terme d'augmentation de température, mais plutôt en terme d'augmentation de la longueur de diffusion. Cette augmentation peut provenir d'une modification du recouvrement de la surface en hydrogène ou encore un changement des

espèces SiH_n ($n=0-3$) se déposant. Il est possible qu'avec une plus forte dilution en hydrogène, le recouvrement de la surface avec des hydrogènes soit plus effective permettant une amélioration de la diffusion des espèces à la surface [MAT99] et par conséquent une meilleure cristallisation. Les espèces SiH_n ($n=0-3$) participant au dépôt jouent aussi un rôle essentiel dans la cristallisation et plus généralement dans la qualité de la couche. En effet, le SiH_3 possède un coefficient de collage plus faible que le SiH_2 et le Si et par conséquent une meilleure mobilité de surface [YU], [MAT]. Ainsi, il se peut qu'en augmentant le flux de silane, les espèces responsables du dépôt soient des atomes de silicium pauvrement hydrogénés à mobilité réduite, aboutissant par conséquent à une moins bonne cristallisation de surface.

Une plus forte dilution en hydrogène aurait pu conforter la validité du modèle de structure de zone dans le cas de la croissance de $\mu\text{-Si:H}$ dans HCDCA. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que le but de cette étude était de voir sous quelles conditions il était possible de faire croître ces couches à très haute vitesse de déposition. Comme dans HCDCA, les films étaient microcristallins sans ajout d'hydrogène, nous n'avons pas procédé à des dépositions à forte dilution en hydrogène.

V.2.3 Influence de la position.

Nous avons vu à la section précédente que la dilution en hydrogène ne joue pas de rôle sur la cristallisation des films dans HCDCA. Cependant, bien que les vitesses de déposition obtenues dans la section précédente soient relativement élevées (maximum 23 Å/s) par rapport à des méthodes classiques de déposition (typiquement quelques Å/s), il existe de nombreuses méthodes pour améliorer encore cette vitesse dans HCDCA. La méthode exposée dans cette section consiste simplement à rapprocher l'échantillon du centre de la décharge, de manière à augmenter le flux de radicaux arrivant à la surface. En effet, on peut considérer notre décharge comme une colonne plasma centrale, source des radicaux et les parois, comme puits pour ces derniers. La concentration de ces radicaux peut alors être modélisée par un équilibre source-puits où le seul mécanisme de transport est la diffusion liée aux gradients de concentration. L'application de ce modèle dans une configuration cylindrique aboutit à une relation entre la concentration radiale, $C(r)$ des radicaux et le rayon [PED] du type $C(R)=\ln(b/r)$ où b est le rayon du réacteur. Ce modèle néglige notamment le rôle de puits du substrat semblable à celui des parois, mais permet de se faire une idée de la variation de la concentration des espèces en fonction du rayon. Ainsi, le rapprochement du substrat vers le centre de la décharge va aboutir à une augmentation du flux de radicaux SiH_n ($n=0-3$) à la surface, mais aussi du flux d'hydrogène atomique entraînant une augmentation de la température. Cet effet est une conséquence indésirable dans l'optimisation de la vitesse de déposition. En effet, la température de déposition est à la fois limitée par le type du substrat utilisé (par exemple pour du verre classique $T_{\text{max.}} \sim 400^\circ\text{C}$) mais aussi par la diffusion des espèces dopantes (bore, phosphore) qui devient importante dans la couche à des températures supérieures à $300-350^\circ\text{C}$ et qui dégrade la qualité électronique (jonction entre les couches dopées p, n et intrinsèque) du film. Par conséquent, il faudrait trouver une configuration où il est possible d'augmenter la vitesse de déposition et ainsi de manière indirecte le flux de radicaux SiH_n ($n=0-3$), sans pour autant que la température et le flux d'hydrogène atomique n'augmente (effet de température et de gravure). Le rapprochement des échantillons n'est pas une méthode allant dans cette direction. Cependant, ces expériences montrent quelles peuvent être les vitesses de déposition que l'on peut espérer pour des couches microcristallines dans HCDCA et aussi voir l'influence de la température sur la qualité et la morphologie des couches.

La Figure V.23 montre l'évolution de la vitesse de déposition et de la température en fonction de la position pour des couches déposées dans les conditions "standards".

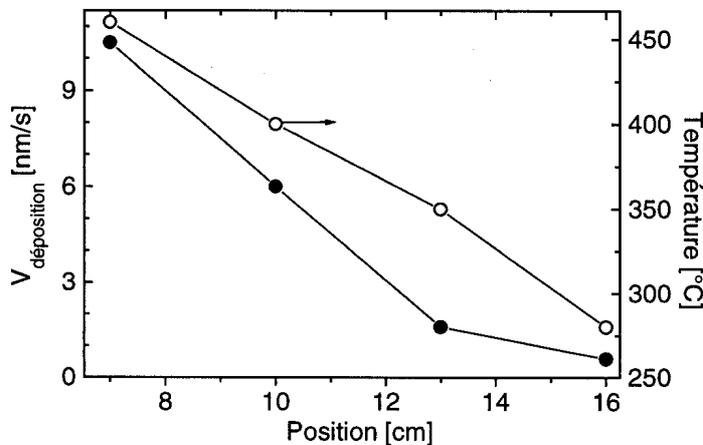


Figure V.23: Variation de la vitesse de déposition et de la température en fonction de la position.

La première chose à remarquer est la vitesse de déposition extrêmement élevée (10,5 nm/s) à faible distance avec une température de l'ordre de 450°C. Dans ces conditions, la déposition d'une couche de 10 microns prendrait un temps très court, de l'ordre d'un quart d'heure, ce qui est plus de dix fois plus rapide que les méthodes assistées par plasma radiofréquence capacitif. Si l'on considère à nouveau que la température résulte de l'équilibre entre la radiation thermique et la recombinaison de surface de l'hydrogène atomique, en utilisant la relation (IV.1), l'augmentation du flux d'hydrogène atomique arrivant à la surface pour les deux distances extrêmes est de l'ordre de 340%, alors que la vitesse de déposition croît par un facteur 6.5. En fait, si l'on considère que le taux de recombinaison ne change que peu pour ces couches, cette augmentation plus rapide de la vitesse de déposition que du flux d'hydrogène atomique peut être attribuée soit à un effet de gravure par l'hydrogène qui diminue lié à la forte vitesse de déposition ou encore un effet de température améliorant l'intégration de radicaux de silicium hydrogéné dans la couche. Nous verrons par la suite qu'effectivement la température joue un rôle crucial dans la cristallisation de la couche.

L'évolution de la cristallinité de ces couches en fonction de la distance est très semblable à celle obtenue en fonction de la dilution en hydrogène. En effet, les spectres FTIR obtenus ne montrent pas d'évolution significative. On observe essentiellement les absorptions à 630, 2085 et 2100 cm^{-1} signes d'une couche microcristalline. La concentration en hydrogène des couches reste comprise entre 2 et 5 % sans montrer de tendance. Les spectres XRD laissent apparaître une structure cristalline avec les raies (111), (220) et (311) de diffraction du silicium. Aucune composante amorphe n'est visible. On n'observe pas d'évolution significative de la taille des cristallites avec la dilution; les tailles obtenues à partir des raies (111) et (220) donnent des valeurs comprises entre 11 et 13 nm. Comme dans le cas de la dilution en hydrogène, la texture des films change et passe d'une orientation préférentielle (111) à (220) avec l'augmentation de la température, comme le montre la Figure V.24.

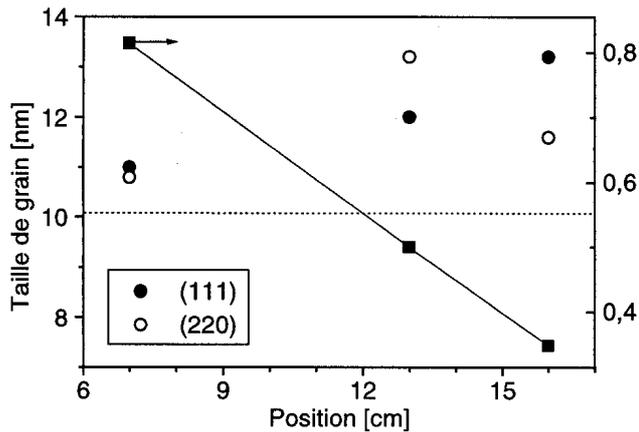


Figure V.24: Variation de la taille de grain et du rapport des raies de diffraction (220) et (110) en fonction de la position. La ligne en pointillé indique le rapport d'intensité obtenu pour de la poudre de silicium cristallin aléatoirement orientée.

A l'instar de la dilution en hydrogène, la croissance de la couche reste colonnaire, mais la morphologie de la surface des films est modifiée avec la température, comme le montre la Figure V.25. On observe avec l'élévation de la température une transition marquée d'une structure en "chou-fleur" à une structure totalement "à facettes". Les modèles de structure de zone exposés à la section précédente permettent d'expliquer cette modification de la morphologie de la couche. L'augmentation de la température, liée à une recombinaison d'hydrogène atomique plus importante, entraîne une augmentation de la mobilité de surface et facilite une meilleure cristallisation de la couche aboutissant à la déposition de cristallites de plus grande taille. A faible température, on se trouve typiquement dans la zone T (ou 1), puis on observe sur l'image centrale une transition pour terminer dans la zone 2. Dans notre cas, la taille maximale des arêtes des ces cristallites allongées peut être estimée à quelques centaines de nanomètre de long. Il est à noter que la taille estimée des grains à partir des images MEB est généralement plus élevée (jusqu'à 2 ordres de grandeur) que celle déterminée par XRD. Ce phénomène est lié à la présence d'une sous structure dans la couche que l'on ne peut que deviner par MEB, alors que la diffraction X y est sensible [BAR].

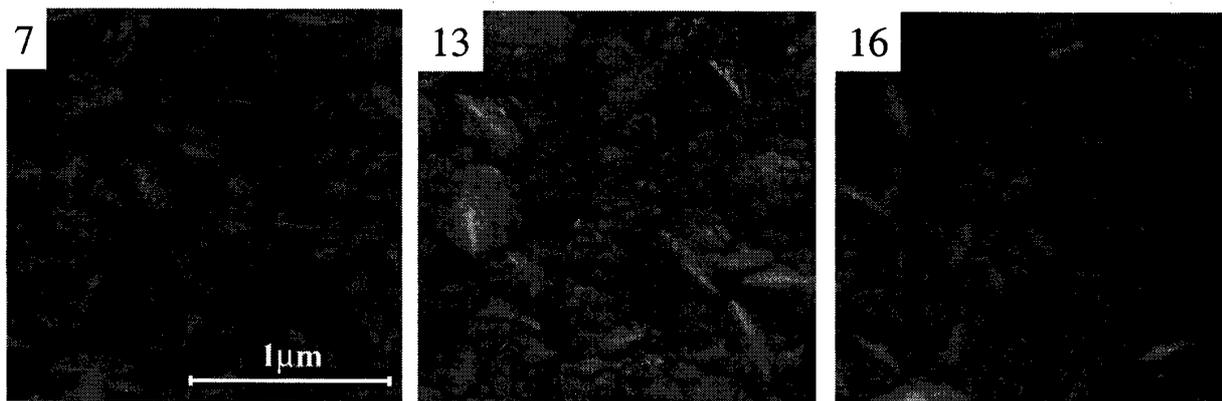


Figure V.25: Evolution de la surface vue par MEB (même échelle) des couches de $\mu\text{c-SiH}$ obtenus avec un plasma $\text{Ar-SiH}_4\text{-H}_2$ (2700/75/50). La position varie de 7 à 16 cm.

Ces résultats montrent que l'effet de la dilution en hydrogène et de la température jouent un rôle semblable sur la croissance de la couche. Leur influence sur la croissance des films peut être comprise en terme d'augmentation de la mobilité de surface des radicaux de silicium hydrogéné se déposant. En effet, dans les deux cas on observe la même transition de la zone T à 2 et aussi la même modification de la texture des films. En fait, ceci confirme

l'hypothèse du modèle de diffusion de surface [MAT99] du $\mu\text{-Si:H}$ qui met en évidence l'importance d'un recouvrement total de la couche en croissance par des atomes d'hydrogène afin d'augmenter la mobilité des espèces se déposant et de permettre la cristallisation de la couche.

V.2.4 Influence du champ magnétique.

Dans le cas des expériences précédentes, on a toujours supposé que la déposition se fait par croissance de radicaux de silicium hydrogéné sur la surface de la couche. Cependant, on trouve de nombreux exemples dans la littérature [DOR], [ROC98] qui mettent en évidence une agglomération de ces radicaux déjà en phase gazeuse, aboutissant à une déposition composée à la fois de radicaux et de particules. La taille de ces particules peut varier de quelques nanomètres à plusieurs microns. La Figure V.26 montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage, d'une poudre de silicium piégée dans un film de $\mu\text{-Si:H}$. Cette image laisse apparaître une sous structure composée d'agrégats plus petits (quelques nanomètres) qui se sont vraisemblablement agglomérés pour former finalement une particule de taille micrométrique [ROC98].

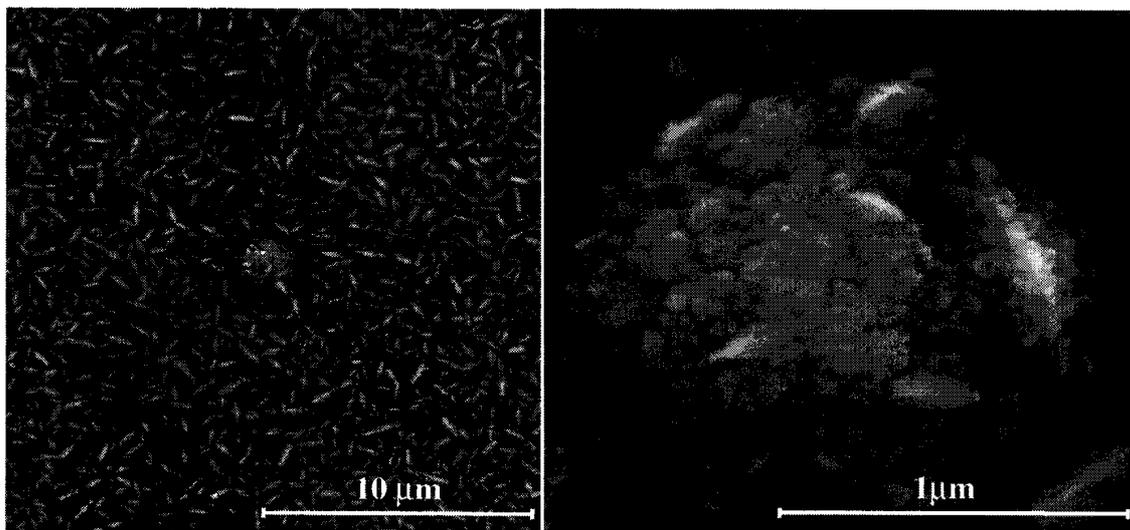


Figure V.26: Image MEB, d'une particule de silicium hydrogéné d'une taille de 1 micron piégée dans une couche de $\mu\text{-Si:H}$.

La Figure V.27 montre une représentation schématique de la genèse d'une poudre de silicium. Ce modèle représente les différentes étapes qui aboutissent à la croissance d'une poudre dans un plasma radiofréquence capacitif, mais il peut raisonnablement être adapté à notre arc. La croissance de particules comprend plusieurs phases. Dans un premier temps, la dissociation du silane dans le plasma, génère des radicaux. Puis, en supposant que les réactions secondaires des radicaux de silicium hydrogéné entre eux ou avec le silane sont suffisantes, il va y avoir création de molécules composées de plusieurs atomes de silicium et d'hydrogène. Ces molécules peuvent croître pour former des agrégats de taille nanométrique, si les taux de réactions et leur temps de résidence sont suffisants. Dans le cas d'un plasma radiofréquence, les précurseurs de la croissance des poudres sont les ions négatifs (Si_nH_m^-) [HOW93], qui de par leur charge négative, sont confinés dans le plasma. Pour l'arc, l'identification des précurseurs de la croissance des poudres n'est pas évident car les forces et mécanismes en jeu sont d'origines différentes. Avec les connaissances actuelles de l'arc, il

n'est pas possible de savoir si ce sont les ions négatifs, positifs ou encore les neutres qui sont les précurseurs dominants de la croissance des particules de silicium.

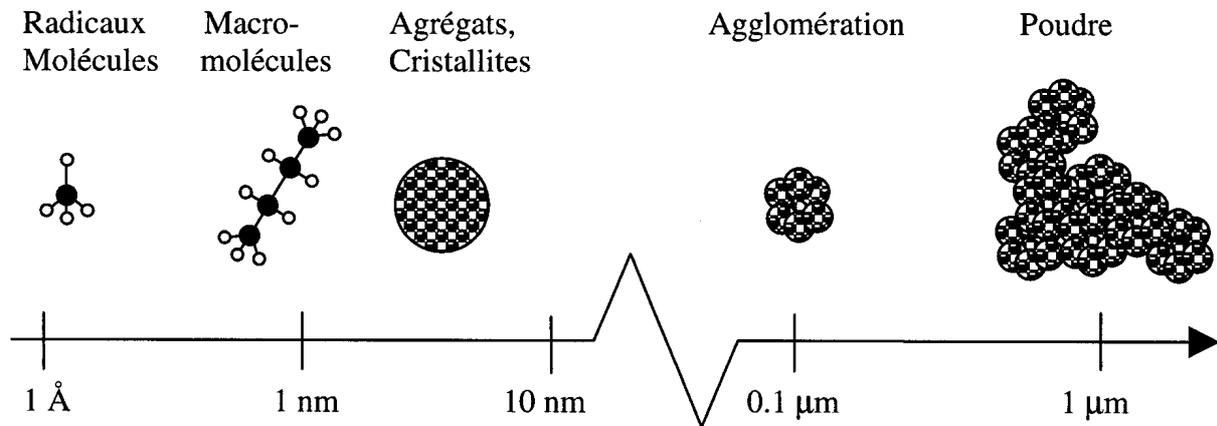


Figure V.27: Représentation schématique de la genèse de formation de poudre de silicium, tiré de [HOW].

Comme nous le verrons par la suite, la création de particules dans le plasma est influencée par le champ magnétique. La présence de ce dernier va avoir tendance à augmenter la densité locale du plasma (cf. Figure V.14). Cet accroissement va entraîner une élévation du taux de réactions secondaires (collisions entre les différentes espèces) qui peut aboutir à la croissance de macromolécules ou encore d'agrégats de silicium hydrogéné.

Plus les molécules ou particules seront grosses, plus elles vont se comporter comme un corps flottant dans le plasma et vont par conséquent se charger négativement [CHA]. Pour des particules de taille nanométrique leur charge va fluctuer en raison d'une variation statistique du flux électrons/ions à leur surface [CUI]. Par conséquent, certaines de ces particules pourront se coller entre elles sans subir de répulsion coulombienne. Dans le cas d'un plasma radiofréquence, si l'on dépasse un seuil critique de densité et de taille des espèces de silicium [COU], ces agrégats vont s'agglomérer pour former des poudres de taille submicrométrique et donner naissance à des poudres de silicium hydrogéné. Un effet semblable peut avoir lieu au centre de l'arc en présence de champ magnétique.

D'un point de vue qualité de la couche, la présence isolée de particules dans cette dernière peut avoir un rôle néfaste dans la qualité du film en faisant apparaître localement des singularités et perturbant les propriétés électroniques locales du matériau. D'autres résultats [ROC98] ont montré le rôle positif que pouvait avoir la déposition des cristallites nanométriques. En effet, la déposition de couches de "silicium polymorphe" composées de nanocristallites formées dans le plasma, puis piégées dans une matrice amorphe aboutit à des films dont la qualité est améliorée par rapport à une couche de a-Si:H.

Dans les expériences précédentes, bien qu'il n'y ait pas d'évidence de présence d'agrégats en phase plasma, on ne peut, pour autant, conclure que la déposition se limite à la présence de radicaux de silicium hydrogéné. L'observation en microscopie électronique à balayage des couches, révèle une sous-structure fine (quelques dizaines de nanomètres), mais aux vus des résultats précédents, il est impossible de savoir si elle provient de la déposition de cristallites directement ou si cette structure est une conséquence de la déposition de radicaux et de la cristallisation de la couche. Une méthode qui pourrait permettre la détection de nanoparticules de silicium hydrogéné dans la phase gazeuse serait l'utilisation de la spectrométrie de masse de neutres à de hautes masses (jusqu'à plusieurs centaines de amu) permettant la détection d'espèces stables d'agrégats de Si_xH_y ($x \gg 1$, $y \leq 2x+2$) [KES98].

Cette étude n'a pas été réalisée dans le cadre de cette thèse, mais sera entreprise ultérieurement.

Dans cette section, nous avons fait varier le champ magnétique dans le but d'observer la création de particules de silicium hydrogéné en phase plasma dans HCDCA. En effet, comme nous l'avons mentionné précédemment, la présence d'un champ magnétique confine le plasma et la densité de création de radicaux de silicium hydrogéné se trouve augmentée au centre de l'arc autorisant la création d'agrégats. Comme diagnostic de détection des particules en phase gazeuse, la diffusion de Mie est la méthode la plus fréquemment employée [DOR], [ROC]. On observe soit la diffusion généralement à 90° ou l'extinction due aux particules d'un faisceau laser traversant la décharge. Cette méthode ne permet l'observation de ces particules que si elles ont une taille (de l'ordre de 40 nm si l'on observe avec un laser He-Ne) et surtout une densité suffisante pour produire un signal détectable. Dans nos conditions de déposition, l'observation de l'extinction ou de la diffusion d'un faisceau laser traversant la décharge ne nous a pas permis de détecter la présence de ces agrégats en phase plasma. Cependant, l'observation par microscopie électronique des films nous a permis d'analyser les modifications de la croissance liée au champ magnétique ainsi que la présence d'agrégats dans ces couches.

Nous avons procédé à la déposition de films dans les conditions "standards" en faisant varier le champ magnétique de 0 à 100 Gauss. La température des substrats a peu varié à ces différentes conditions et est restée à une valeur de 340 ± 10 °C. La Figure V.28 montre l'évolution en forme de cloche de la vitesse de déposition en fonction du champ magnétique.

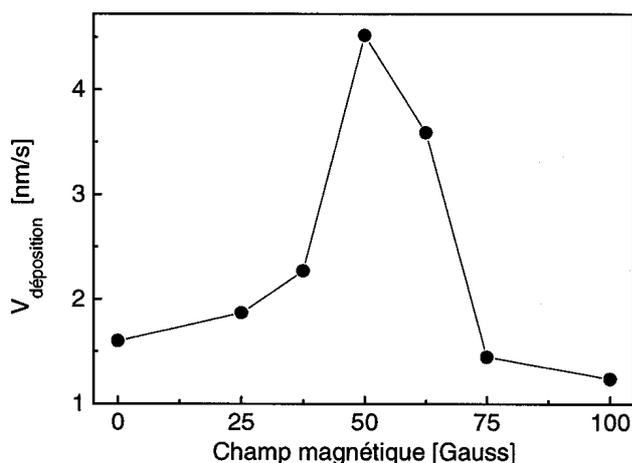


Figure V.28: variation de la vitesse de déposition en fonction du champ magnétique.

Le premier point à noter est que contrairement à la section précédente, il est possible d'influencer la vitesse de déposition sans pour autant modifier la température. Cependant, on ne peut conclure que la stabilité de la température avec le champ magnétique implique un flux constant d'hydrogène atomique arrivant à la surface des échantillons. En effet, comme nous le verrons plus tard, la surface des films déposés est fortement modifiée avec le champ magnétique pouvant influencer de manière significative le taux de recombinaison et l'émissivité des films. Ainsi la très faible variation de la température en fonction du champ magnétique ne peut être attribuée uniquement à un effet du flux d'hydrogène atomique, mais il faut considérer la somme de toutes les variations mentionnées précédemment.

Comme nous l'avons vu à la section V.2.1, quelles que soient les conditions de déposition, on n'observe pas d'évolution de la déplétion du silane qui aurait pu participer à la variation de la vitesse de déposition. Dans notre cas, l'évolution de la vitesse de déposition n'est pas donc pas directement liée au flux de radicaux de silicium hydrogéné arrivant à la surface comme en rapprochant les substrats du centre de la colonne mais elle peut être comprise en terme de modification de la nature des précurseurs de silicium participant au

dépôt. L'observation en microscopie électronique à balayage (cf. Figure V.29) des films déposés en fonction du champ magnétique confirme cette hypothèse.

En effet, à faible champ magnétique, la croissance colonnaire peut se comprendre en terme de déposition de radicaux et de mobilité de ces derniers comme nous l'avons vu précédemment. Par contre à fort champ magnétique, on observe une déposition de type "granuleuse" qui pourrait être la signature d'une déposition non plus de radicaux aboutissant à une croissance "continue" mais plutôt de particules de silicium hydrogéné de taille nanométrique. Ainsi l'évolution de la morphologie des couches semble indiquer que l'on passe effectivement d'une croissance de radicaux à celle d'agrégats dont la taille augmente avec le champ magnétique. Cette augmentation de la taille des précurseurs du dépôt avec le champ magnétique peut se comprendre en terme d'accroissement du taux de réactions secondaires dans la colonne plasma lié à l'augmentation de la densité au centre.

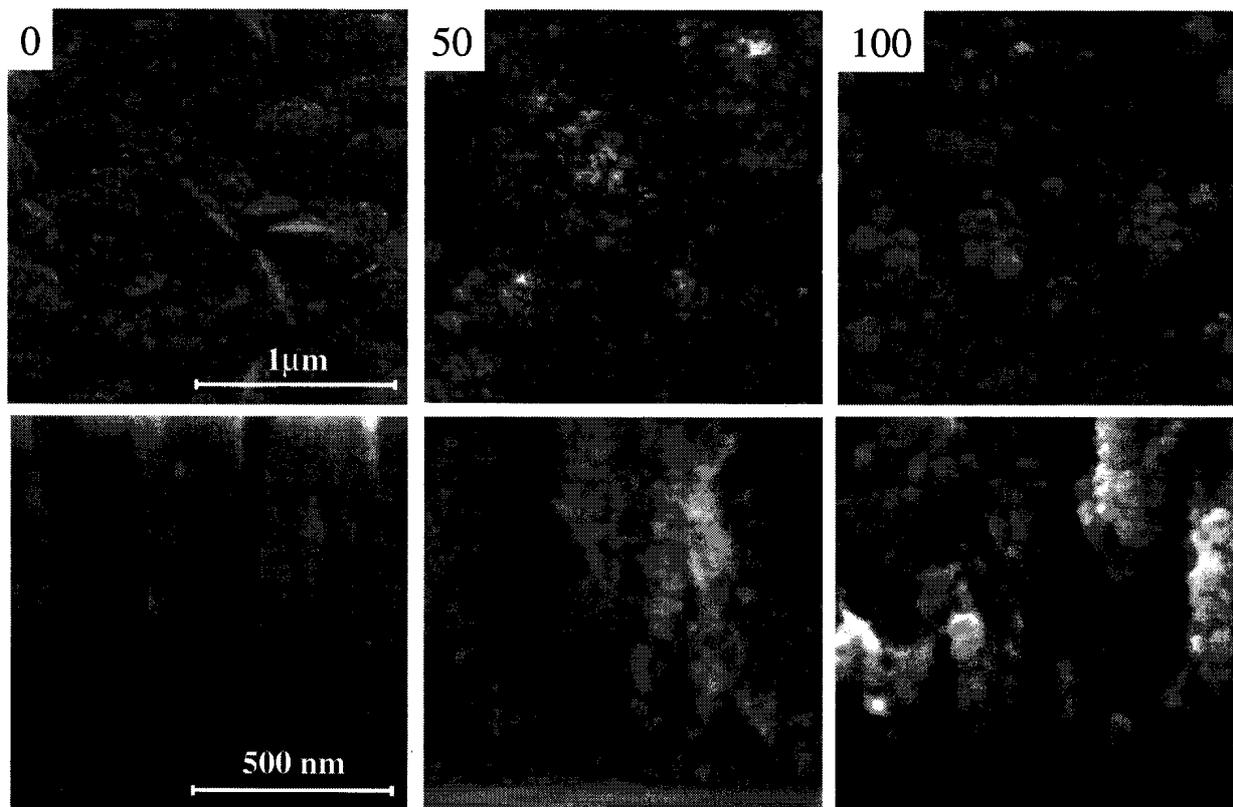


Figure V.29: *Haut*, évolution de la surface vue par MEB (même échelle) et *bas*, d'une coupe transverse (même échelle) des couches de $\mu\text{c-SiH}$ obtenus avec un plasma $\text{Ar-SiH}_4\text{-H}_2$ (2700/75/50). Le champ magnétique est respectivement 0, 50 et 100 Gauss.

L'observation de la coupe transverse du film déposé à 100 Gauss par microscopie électronique à balayage laisse supposer que la taille maximum des particules participant au dépôt est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette taille, trop faible pour être détectée avec un laser à He-Ne, ne permet pas d'affirmer qu'au centre de la colonne plasma, on n'ait pas de particules de taille plus grosses, mais elles restent en quantité trop faible pour être détectées efficacement. L'utilisation d'un diagnostic plus sensible que la diffusion de Mie, tel que le "cavity ring down" [GRA], devrait permettre une meilleure caractérisation de notre plasma quant à la création de particules en phase plasma.

La Figure V.30 montre schématiquement l'influence du champ magnétique sur les différents mécanismes en jeu et la nature des espèces participant à la déposition. Il faut

préciser que les particules de silicium hydrogéné produites au cœur de l'arc peuvent encore réagir durant leur diffusion vers le substrat. Au centre de l'arc, ces particules, à partir de quelques nanomètres, seront chargées négativement et subiront une répulsion coulombienne entre elles. Leur croissance, ne pourra se faire que par des collisions avec des espèces neutres ou de charge positive. Par contre, hors du centre de l'arc dans la zone de diffusion, il est possible d'envisager une coalescence entre ces particules. En effet, le potentiel plasma (et le potentiel flottant) est quasiment nul impliquant que les particules ne se chargent pas et peuvent s'agglomérer sans subir de répulsion coulombienne.

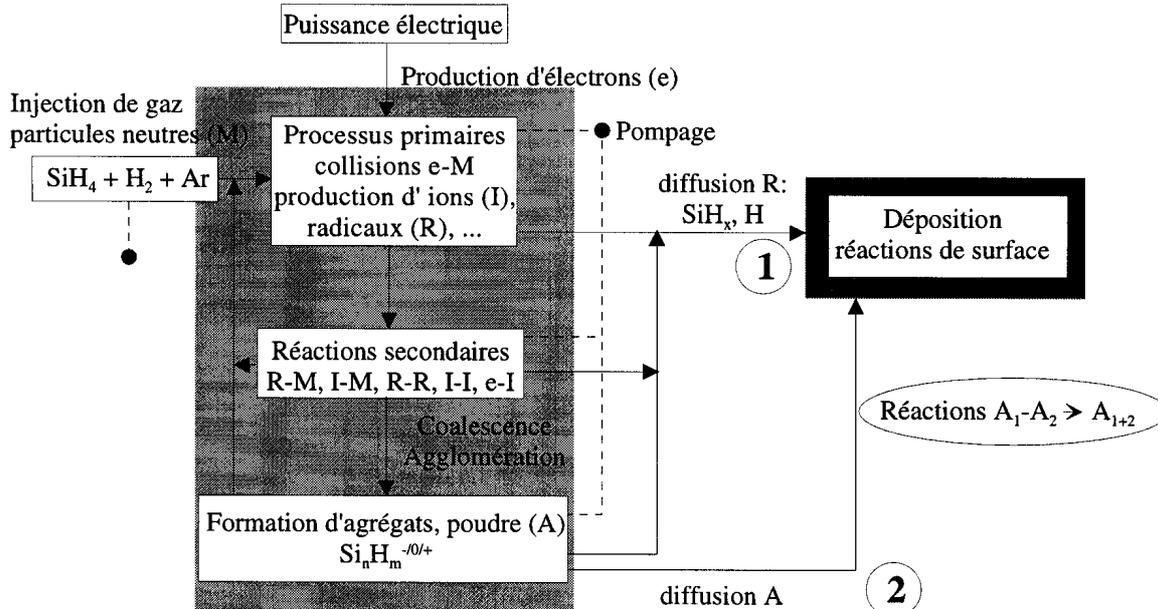


Figure V.30: Représentation schématique des différents processus possibles en phase gazeuse aboutissant à la déposition. Avec l'augmentation du champ magnétique, le canal dominant de déposition passe de ① à ②.

La dépendance de la vitesse de déposition avec le champ magnétique est complexe et résulte à la fois de phénomènes qui ont lieu en phase plasma et à la surface du substrat. Néanmoins, il est probable que la variation de cette vitesse est dominée par la modification des processus de déposition liée au changement de la nature des espèces se déposant (réactivité de surface, effet de l'hydrogène, coefficient de collage,...). Le fait de passer d'une déposition dominée par des radicaux à une déposition de cristallites prédominantes, dont la taille augmente avec le champ magnétique influence probablement de manière significative les mécanismes (vitesse) de déposition.

La Figure V.31 montre la variation de l'émission du plasma en fonction du champ magnétique. L'accroissement de l'émission H_α provient de l'augmentation de la densité du plasma en fonction du champ magnétique. Par contre, les émissions des radicaux Si^* et SiH^* ont une tendance différente. La forte décroissance du rapport $\text{Si}/\text{H}_\alpha$ ou $\text{SiH}/\text{H}_\alpha$ indique que ces espèces ne suivent pas le comportement de l'hydrogène et qu'il y a un effet qui tend à diminuer ces processus d'excitation ou encore leur densité vis-à-vis de l'hydrogène atomique excité. L'agrégation des espèces de silicium hydrogéné avec le champ magnétique peut en être la cause. En effet, si l'on considère que la coalescence de ces espèces et la présence de ces particules jouent le rôle de pompe pour les espèces Si et SiH, il va résulter une diminution importante de leur densité en phase gazeuse, qui va avoir pour effet de diminuer l'émission de

ces espèces. Cette tendance va à nouveau dans la direction d'une modification des précurseurs du dépôt comme nous l'avons vu précédemment.

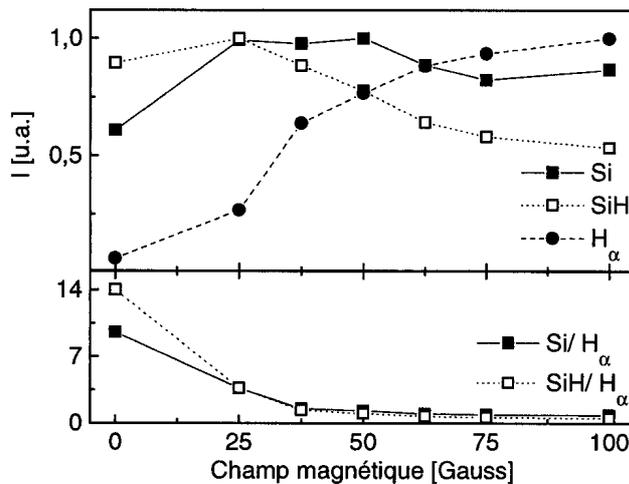


Figure V.31: Variation de l'émission des espèces excitées dans le plasma en fonction du champ magnétique. Les valeurs sont normalisées par rapport à leur maxima.

Malgré la modification de la morphologie des films déposés, la caractérisation des spectres par FTIR montre que les couches sont toujours microcristallines. On observe essentiellement les absorptions à 630, 2085 et 2100 cm^{-1} , sans composante visible à 2000 cm^{-1} comme à la Figure V.1. La concentration en hydrogène ne montre pas non plus de tendance et reste comprise entre 2 et 5%. Dans le cas d'un faible champ magnétique, la cristallinité de la couche provient d'effets liés à la croissance même de la couche, comme les effets de l'hydrogène (gravure, recouvrement de la surface pour augmenter la mobilité des espèces,...). Par contre, à plus fort champ magnétique, on a vraisemblablement la déposition d'agrégats qui sont déjà cristallins dans la phase gazeuse avant même la déposition. Les résultats de diffraction X montrent des films fortement cristallins sans composante amorphe. La taille de grain varie en forme de cloche inversée avec une taille minimum à 50 Gauss, comme le montre la Figure V.32.

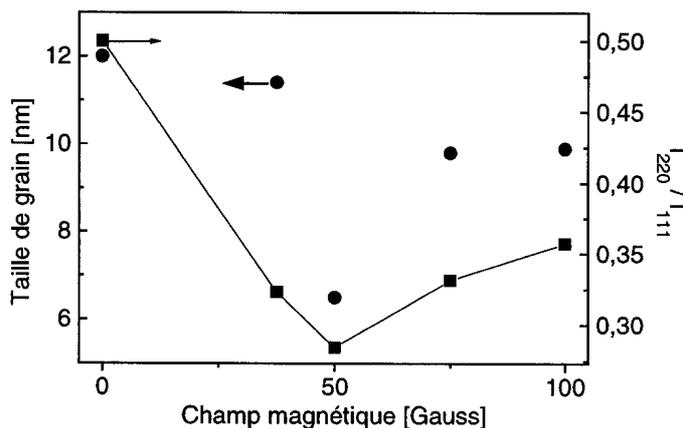


Figure V.32: Variation en fonction du champ magnétique de la taille de grain et du rapport des raies de diffraction (220) et (110).

A nouveau, on peut supposer qu'en présence de champ magnétique, la taille des cristallites provient non pas de la cristallisation du film lui-même mais plutôt des agrégats se déposant. Le passage d'un champ magnétique nul à 50 Gauss entraîne une diminution de cette taille provenant d'une transition d'un dépôt par radicaux à celui de cristallites de taille nanométrique. Puis la taille des cristallites se déposant accompagne l'augmentation du champ magnétique comme nous l'avons vu précédemment. L'évolution de la texture est moins marquée que dans les expériences précédentes et les films ont une orientation préférentielle

dans la direction $\langle 111 \rangle$. Il est intéressant de constater que le passage à une croissance préférentielle (220) est toujours accompagné par une transition de la zone T (ou 1) à 2. Dans cette gamme de paramètres, l'utilisation des modèles de structure de zone n'est pas possible, car on sort de son domaine de validité. En effet, on a un changement drastique dans la nature des précurseurs du dépôt qui domine les effets de modification de mobilité des radicaux auxquelles sont apparentés le modèle.

En résumé, le champ magnétique permet de modifier la nature des espèces se déposant et, indirectement, la morphologie. Il est vraisemblable que les propriétés de couches déposées soient aussi modifiées. Malgré ces changements, les couches restent fortement cristallines, signifiant que les agrégats formés dans le plasma sont déjà cristallins. De plus, il est vraisemblable qu'en utilisant des décharges de silane à relativement faible dilution en argon, à haute puissance et avec le champ magnétique adéquat, on puisse obtenir une production importante de poudre de silicium faiblement hydrogénée.

V.3 Conclusion.

L'influence de différents paramètres sur la déposition de $\mu\text{-Si:H}$ a été étudiée dans le réacteur HCDCA. Il ressort que quelles que soient les conditions de déposition, on obtient une déplétion totale du silane. Les couches obtenues présentent une croissance colonnaire et sont fortement cristallines dès le début de la croissance sans présenter de signature amorphe, aussi bien en spectroscopie infrarouge d'absorption qu'en diffraction X. La concentration en hydrogène des films est représentative des couches microcristallines et reste comprise entre 2 et 5%. La vitesse de déposition dépend des paramètres expérimentaux et peut atteindre des valeurs supérieures à 10 nm/s. La relation néfaste entre l'augmentation de la vitesse de déposition et la température, limitant les vitesses de déposition pour des températures de déposition données, a été mise en évidence. Ce problème peut être contourné de différentes manières, mais le point crucial consiste à conserver une densité de précurseurs du dépôt de silicium hydrogéné élevé pour garantir la vitesse de déposition et une densité d'hydrogène atomique suffisante pour permettre la cristallisation de la couche, mais pas trop élevée pour limiter la température provenant de la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface du film. Pour atteindre ces objectifs, on peut procéder à des dépositions sans dilution en hydrogène, le taux d'hydrogène produit par dissociation du silane étant suffisant dans notre gamme de paramètre pour permettre la cristallisation. Le remplacement du silane (SiH_4) par du disilane (Si_2H_6), faisant passer le rapport H/Si de 4 à 3, devrait permettre d'augmenter le flux de radicaux pour la déposition tout en limitant l'accroissement de la température liée au flux d'hydrogène atomique se recombinant à la surface.

L'application des modèles de structure de zone a montré que l'hydrogène et la température jouent un rôle semblable pour la croissance et la morphologie des films. Une augmentation de la température ou de la dilution en hydrogène aboutit à une augmentation de la mobilité des radicaux entraînant une modification de la croissance de la zone T (ou 1) à la zone 2. Cette transition est marquée par un changement de texture, passant d'une croissance privilégiée selon la direction $\langle 111 \rangle$ à $\langle 220 \rangle$. La morphologie de la surface passe d'une structure en "chou-fleur" à "facettes", signe d'une meilleure recristallisation de surface. Cependant, la taille de grain mesurée par XRD ne varie que peu et reste comprise entre 10 et 13 nm. En fait, ce diagnostic est sensible à une sous-structure qui ne peut être observée par microscopie électronique à balayage.

De plus, il est possible d'agir sur la nature des espèces participant à la déposition en faisant varier le champ magnétique. On passe d'une déposition dominée par des radicaux à faible champ magnétique, à une déposition dominée par des cristallites nanométriques dont la

taille croît avec le champ magnétique. La variation du champ magnétique permet l'accroissement de la vitesse de déposition par un facteur quatre sans augmentation de la température ni modification de la cristallinité de la couche.

Bien que nos couches soient *a priori* intéressantes vu leur forte cristallinité, il n'a pas été procédé à des mesures de qualité électroniques de nos films. C'est en fait uniquement ce type de mesure qui permettra de juger de la qualité réelle du procédé et ceci bien plus que la vitesse de déposition ou la cristallinité. La raison pour laquelle aucune caractérisation de ce type n'a pas été réalisée provient du fait que pour obtenir des couches de qualité électronique, il est nécessaire de limiter fortement la présence d'impuretés durant le procédé, ces dernières pouvant même à très faible concentration condamner la qualité de la couche. Ceci n'a pas été possible dans notre réacteur pour deux raisons. Premièrement, le système de pompage uniquement constitué d'une pompe root suivie d'une primaire permet au mieux d'atteindre une pression de base de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, pression qui n'est pas suffisamment basse pour garantir un procédé "propre". Il aurait fallu disposer d'une pompe turbomoléculaire pour descendre à des pressions de l'ordre de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. De plus, le réacteur ayant servi à la déposition de diamant et de nitrure de bore, il y a dans le réacteur un taux d'impuretés de C, de B et de N, bien trop important pour permettre, une déposition d'une couche de qualité électronique.

Cependant, cette première étude de la faisabilité de films $\mu\text{c-Si:H}$ est encourageante et nous permet de comparer cette méthode à la déposition plus classique de silicium hydrogéné par plasma radiofréquence capacitif. Les avantages de cette nouvelle méthode sont nombreux :

- le nettoyage de HCDCA peut se faire sans l'utilisation d'autres gaz (SF_6 , NF_3 , He, O_2) que ceux utilisés durant le procédé. L'utilisation d'un plasma argon-hydrogène suffit.
- Une forte dilution en hydrogène n'est pas nécessaire. Cela permet entre autres d'atteindre des vitesses de déposition élevée jusqu'à 10 fois supérieures aux méthodes classiques de déposition.
- La cristallinité des films est très importante et on n'observe pas de couche amorphe intermédiaire entre le substrat et la couche microcristalline.
- Le bombardement des couches par des ions énergétiques est faible, supprimant ainsi l'apparition possible de stress résiduel dans la couche, liée à ce bombardement.
- Le problème de l'homogénéité des couches est relatif. En effet, un design adéquat, avec par exemple l'utilisation de plusieurs arc en série, devrait permettre la déposition de silicium microcristallin sur des substrats défilant perpendiculairement à l'arc.

Ce procédé de déposition, très différent de celui par plasma radiofréquence capacitif, se rapproche des techniques de déposition assistées par filament chauffé. En effet, par analogie, on peut considérer l'arc comme étant le filament servant à chauffer, à dissocier et ioniser les différentes espèces. Ce plasma possède les avantages de la forte dissociation et les hautes vitesses de déposition du filament chauffé. De plus, le chauffage du gaz est plus important (jusqu'à 5000 K) car il n'est pas limité par les propriétés physiques du filament (C , W , $T_{\text{filament}} < 2000$ K) et la présence d'impuretés dans la couche liées à la décomposition du filament est fortement réduite.

En fait, la question cruciale, qui tranchera sur la qualité de ce procédé, réside dans la qualité électronique de nos couches. Ce type de mesure ne pourra être réalisé qu'avec des couches déposées dans un réacteur spécialement conçu, respectant les normes de propretés pour un tel procédé.

Chapitre VI

VI Conclusions générales.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la déposition de nitrure de bore cubique et de silicium microcristallin hydrogéné dans un réacteur à arc (HCDCA).

Les films de nitrure de bore déposés possèdent une composition proche de la stœchiométrie et sont essentiellement composés de liaisons sp^2 , signe d'une structure amorphe ou hexagonale. La déposition de couches minces de nitrure de bore cubique s'est avérée impossible dans la gamme de paramètres explorée. La nature différente des mécanismes de croissance du c-BN et du diamant a été mise en évidence. En effet, il ressort que la présence d'hydrogène atomique, permettant la stabilisation du diamant, n'influence pas la stabilisation de la phase cubique du BN, mais augmente la rugosité des films.

Le rôle du bombardement durant la croissance de la couche par des ions positifs a été étudié. Aux vues des méthodes de déposition présentées dans la littérature, ce bombardement aurait pu participer à la stabilisation de la phase cubique du BN. Une polarisation des échantillons à des tensions négatives maximales de -450 V a permis d'obtenir une densification de nos couches, sans pour autant permettre la croissance de c-BN. Néanmoins, la modification des spectres IR des films avec le bombardement suggère que l'intensification du bombardement, soit en augmentant la polarisation, soit en diminuant la pression de travail, pourrait permettre la croissance de ce matériau.

Une direction future à suivre pour la déposition de c-BN dans HCDCA serait de diminuer la pression lors des dépositions afin de favoriser, non pas la physico-chimie en phase plasma, mais plutôt le bombardement par des espèces ionisées et les réactions de surface.

Dans le but d'étudier la chimie en phase gazeuse dans un plasma de déposition de nitrure de bore, une étude par spectroscopie infrarouge d'absorption dans un plasma radiofréquence a été réalisée. Pour des mélanges diborane-ammoniac, il a été mis en évidence la création de nouvelles espèces contenant des liaisons BN en phase gazeuse, tel que l'aminoborane, alors qu'avec des mélanges diborane-azote, aucune espèce nouvelle n'a été détectée. Les couches déposées avec ces différents mélanges sont similaires à celles déposées dans HCDCA et sont composées essentiellement de liaisons sp^2 .

Concernant la déposition de silicium microcristallin hydrogéné, il a été montré qu'il est possible de déposer des films présentant une bonne cristallinité sans évidence de phase amorphe à des vitesses de déposition atteignant les 100 Å/s. Les contraintes de température imposées par le type de substrat et par la déposition de couches dopées sont le facteur limitant de la vitesse de déposition.

Ce procédé de déposition, très différent de celui assisté par plasma radiofréquence capacitif, se rapproche de la technique de déposition assistée par filament chauffé. L'arc possède à la fois les avantages de la forte dissociation et les hautes vitesses de déposition du

filament chauffé, tout en réduisant ses inconvénients, comme la limitation de la température de chauffage du gaz et la contamination de la couche par le filament.

Cette technique de déposition possède d'autres avantages tels qu'un nettoyage effectif des parois par un plasma d'argon-hydrogène sans nécessiter l'utilisation d'autres gaz, comme l'hexafluorure de soufre, l'oxygène et l'hélium. De plus, le bombardement des couches est faible, limitant la présence potentielle de stress résiduel dans les couches. Finalement, sous certaines conditions, il est possible de déposer ces films sans adjonction d'hydrogène supplémentaire, l'hydrogène atomique nécessaire à la cristallisation provenant de la dissociation du silane lui-même.

Le rôle de la dilution en hydrogène dans notre réacteur, en plus de la stabilisation de la phase cristalline, est similaire à l'effet de la température et peut être compris en terme d'augmentation de la mobilité de surface des radicaux aboutissant à une modification de la morphologie des couches. En cas de mobilité réduite de ces derniers, par exemple à basse température, les films présentent une croissance colonnaire avec une surface présentant des dômes semblables à un "chou-fleur". L'augmentation de cette mobilité, qui ne modifie pas la croissance, aboutit à une structure de surface montrant des "facettes", signe d'une meilleure cristallisation de surface.

De plus, la variation du champ magnétique permet de modifier la nature des espèces se déposant, passant d'une déposition dominée par des radicaux à faible champ magnétique, à une déposition dominée par des cristallites nanométriques dont la taille croît avec le champ. Aux vues de ces résultats, il semble intéressant de réaliser dans le futur une étude concernant la caractérisation des particules de silicium hydrogéné créées dans le plasma. L'utilisation de diagnostics tels que la spectrométrie de masse [KES98] et le "cavity ring down" [GRA], devrait permettre une meilleure caractérisation de leur taille, de leur composition (notamment en hydrogène) et de leurs mécanismes de formation.

Cependant, bien que ce procédé semble très prometteur, il sera nécessaire dans le futur de procéder à des caractérisations électroniques des couches afin de confirmer le potentiel de cette nouvelle méthode de déposition rapide de silicium microcristallin hydrogéné.

Divers diagnostics ont été mis au point et utilisés durant cette étude. Il a été montré que la réflectométrie laser permet une caractérisation *in situ* de la couche bien plus complète que la simple vitesse de déposition. Des informations quant aux mécanismes initiaux de la croissance (nucléation), ou encore de l'indice de réfraction de la couche, sa porosité ainsi que la rugosité de surface peuvent être obtenues. La spectroscopie infrarouge d'absorption se révèle être un diagnostic pratique afin de caractériser avec rapidité les films possédant des propriétés intéressantes. Cependant, le recours à d'autres méthodes de caractérisation est nécessaire pour lever les ambiguïtés liées à ce diagnostic et permettre de tirer des conclusions sur la qualité de la couche. De plus, cette spectroscopie se révèle être un puissant instrument de caractérisation de la chimie en phase gazeuse, dans la mesure où les espèces étudiées sont actives dans l'infrarouge et présentes en quantité suffisantes pour être détectées.

La grande efficacité de dissociation des espèces moléculaires dans l'arc au travers notamment de canaux d'excitations vibrationnelles fait *a priori* de HCDCA, un réacteur intéressant pour tous les procédés qui nécessitent une présence importante de radicaux ou d'espèces atomiques, sans pour autant exiger de bombardement ionique. La déposition de films minces de diamant, de silicium hydrogéné microcristallin ou de nitrure de bore dans ce réacteur en sont un bon exemple. D'autres types de procédés, comme le traitement de surface de céramiques (cémentation en carbone ou en azote), se sont avérés très prometteurs dans ce réacteur et une recherche active dans cette direction a déjà été entreprise. Les performances de HCDCA, ainsi que le grand choix de gaz disponible dans notre laboratoire (par exemple des

précurseurs pour le C, Si, B, N, F, O), devrait permettre dans le futur la mise au point de nouveaux procédés permettant la déposition de matériaux d'aujourd'hui et du futur, comme le carbure de bore, les nitrures de carbone ou de silicium, l'oxyde de silicium ou encore le diamant nanocristallin.

Bibliographie.

A

[ALL] M. D. Allendorf, C. F. Melius, T. H. Osterheld, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **410**, 459, (1996)

B

[BAL] Ballal *et al.*, *Thin solid films* **224**, 46, (1993)

[BAL84] Operating instruction QMS 311, Balzers, (1984)

[BAR] E. Bardet *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 867, (1996)

[BEC] P. Beckmann and A. Spizzichino, *The Scattering of electromagnetic Waves from rough Surfaces*, Pergamon, New York, (1963)

[BOH] C. F. Bohren and D. R. Huffmann, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, (1983)

[BOU] A.M. Bouchoux *et al.*, *JQSQT* **16**, 451, (1976)

[BOR] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford, (1970)

[BRO] M.H. Brodsky, *Physical Review B* **16**, 3556, (1977)

[BUS] E. Bustarret, M. A. Hachicha and M. Brunel, *Appl. Phys.Lett* **52** (20), 1675, (1988)

C

[CAP77] M. Capitelli, M. Dilonardo, *Chemical Physics* **24**, 417, (1977)

[CAP80] M. Capitelli, E. Molinari, *Topics in Current Chemistry: Plasma Chemistry II*, volume **90**, chapitre 2, Springer-Verlag, Berlin, (1980)

[CAP86] M. Capitelli, ed. *Nonequilibrium vibrational kinetics*, Springer-Verlag, Berlin, 1986

[CAR91] D. Carpenter and B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **95**, 3502, (1991)

[CAR92] D. Carpenter and B. S. Ault, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 171, (1992)

[CHA] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley and Sons, New York, (1980)

[CLE] T. A. Cleland and D. W. Hess, *J. Appl. Phys.* **64**, 1068, (1988)

[COH] C. Cohen-Tannoudji, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris, (1977)

[COU] C. Courteille *et al.*, *Journal of Applied Phys.* **80**, 2069, (1996)

[COU98] C. Courteille *et al.*, 41st Annual Technical Conference Proc. of the Soc. of Vacuum Coaters, Boston, 327, (1998)

D

[DAV] C. A. Davis, *Thin Solid Films* **226**, 30 (1996)

[DEM] G. Demazeau, L. Vel and V. Gonnet, *High Pressure Research* **9**, 292, (1992)

[DOR] J.-L. Dorier, *Travail de Thèse*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1996)

[DWO] W. Dworschak, K. Jung and H. Erhardt, *Thin Solid Films* **254**, 65, (1995)

E

[EME] A. R. Emery and R. C. Taylor, *J. Phys. Chem.* **28**, 1029, (1958)

[ENG] A. von Engel, *Electric Plasmas : their nature & uses*, Taylor and Francis Ltd, London, (1983)

[EDD] C. R. Eddy and B. D. Sartwell, *J. Vac. Sci. Technol.* A13(4), 2018, (1995)

F

[FRA] D. Franz, *Travail de diplôme*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1995)

[FIV] M. Fivaz *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 373, (1995)

G

[GAR] A. Garscadden and R. Nagpal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, 268, (1995)

[GEI] R Geick, C. H. Perry and G. Rupprecht, *Phys. Rev.* 146(2), 543 (1966)

[GER] M. C. L. Gerry, W. Lewis-Bevan, A. J. Merer, N. P. C. Westwood,

J. Mol. Spectrosc. **110**, 153, (1985)

[GOM] C. Gomez-Aleixandre, J. Phys. Chem, 97, 11043, (1993)

[CUI] C. Cui, J. Goree, IEEE Transactions on Plasma Science **22** 151,(1994)

[GRA] F. Grangeon *et al.*, *accepté pour publication* dans Plasma Sources Sci. Technol.

H

[HAC] L.B. Hackenberger, L. J. Pilipone, and R. Messier, *Science and Technology of Thin films*, World scientific, Singapore, 121, (1995)

[HAC94] L.B. Hackenberger, L. J. Pilipone, R. Messier and G.P. Lamaze, J. Vac. Sci. Technol. **A12(4)**, 1569, (1994)

[HAM] T. Hamasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **37**, 1084, (1980)

[HAV] M. Haverlag, F.J. de Hoog, G. M. V. Kroesen, J. Vac. Sci. Technol. **A9(2)**, 327, (1991)

[HEI] M. Heintze, W. Westlake and P.V. Santos, J. Non-cryst. Solids **164-166**, 985 (1993)

[HER] Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Compagny, (1950)

[HIN] R. H. Hines, *The Review of Scientific Instruments* vol **37**, 10, (1966)

[HOL] C. Hollenstein *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics **31**, 74, (1988)

[HOW] A. A. Howling, *communication privée*

[HOW93] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier and C. Hollenstein, J. Appl. Phys. **75**, 1340, (1993)

[HUD] R. H. Huddleston and L. L. Stanley, *Plasma Diagnostics Techniques*, Academic Press, New York, (1965)

[HUL] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, (1970)

[HUT] I. H. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987

J

[JAG] S. Jäger, K. Bewilogua and C.-P. Klages, Thin solid films **245**, 50, (1994)

[JOB] Jobin-Yvon/SPEX, "Guide for spectroscopy", Instrument S.A. ed., (1994)

K

[KAL] Kaldor, A.; Porter, R. F., Inorganic Chemistry, **1971**, 10(4), 775

[KAN] T. Kaneko *et al.*, Jap. Journal of Applied Physics **32**, 4907, (1993)

[KAR] M. Z. Karim *et al.*, Surf. and Coat. Technol. **49**, 416, (1991)

[KAR92] M. Z. Karim *et al.*, Materials and Designs **13**, 207 (1992)

[KAR94] M. Z. Karim, D. C. Cameron et M. S. J. Hashmi, Diamond and related materials **3**, 551 (1994)

[KER] J. Keradec, Travail de thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1973)

[KES] D. J. Kester and R. Messier, J. Appl. Phys. **72**, 504 (1992)

[KES94] D. J. Kester, K. S. Ailey and R. F. Davis, Diamond and related Materials **3**, 332 (1994)

[KES98] E. W. M Kessels, M. C. M. van de Sanden and D. C. Schram, Appl. Phys.Lett **72** (19), 2397, (1988)

[KNI] J. C. Knights, J. Schmitt, J. Perrin and G. Guelachvili, J. Phys. Chem. **76**, 3414, (1982)

[KON] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, (1992)

[KONY] I. Konyashin, *et al.*, Thin Solid Films. **308-309**, 101 (1997)

[KRO] U. Kroll *et al.*, J. Appl. Phys. **80** (1996), 4971

L

[LAN] A. A Langford *et al.*, Physical Review B **45(23)**, 13367, (1992)

[LAY] N. Layadi *et al.*, Thin Solid films **233**, 281 (1993)

[LIE] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley and Sons, New York, (1994)

[LIF] Y. Lifschitz *et al.*, Phys. Rev. B **41**, 10468 (1990)

[LON] R. S. Longhurst, *Geometrical and Physical Optics*, Longman, New York, (1973)

[LOU] J. Loureiro, A. Ricard, J. Phys. D **26**, 163, (1993)

M

[MAL] N. Maley *et al.*, J. of Vac. Sci. Technol. A **7**, 1267 (1989)

[MAT] A. Matsuda and T. Goto, Mater. Res. Soc. Proc. **164**, 3 (1990)

- [MAT99] A. Matsuda, *Thin solid films* **337**, 1 (1999)
[MID] A. R. Middy *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp.* 377, 119 (1995)
[MOV] B.A. Movchan and A.V. Demchishin, *Phys. Met. Metallorg.* **28**, 83 (1969)
[MUR] M. Murakawa and S. Watanabe, *Surf. and Coat. Technol.* **43/44**, 145 (1990)

N

- [NAG] R. Nagpal, A. Garscadden, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 211, (1994)
[NAK] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th ed.*, Wiley-Interscience, New York, (1986)
[NAK95] K. Nakamura *et al.*, *Jpn J. Appl. Phys.* **34**, 442 (1995)
[NEU] W. Neumann, *Progress in Plasmas and Gas Electronics*, vol. **1**, R. Rompe and M. Steenbeck, Akademie-Verlag, Berlin, (1975)
[NIS] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/>
[NGU] S. V. Nguyen *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1633, (1994)
[NRL] D. L. Book, *NRL Plasma Formulary*, Naval research Laboratory, Washington DC, (1987)

O

- [OSS] Ch. Ossadnik, S. Veprek, I. Gregora, *Thin Solid Films* **337**, 148, (1999)

P

- [PAI] M. J. Paisley and R. F. Davis, *Mat. Sci. and Eng.* **B18**, 275, (1993)
[PAL] E. D. Palik, *Handbook of optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando, (1985)
[PEA] R. Pearse and A. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, John Wiley and Sons, New York, 1950
[PED] M. Pedrazzini, *Travail de Thèse*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1996)
[PER] J. Perrin, *Cours sur les procédés plasma*, Institut de Microtechnique, Université de Neuchâtel, (1992)
[PER82] J. Perrin, J. Schmitt, *Chem. Phys.* **67**, 167 (1982)

R

- [RAN] M. J. Rand and J. F. Roberts, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 423, (1968)
[RAT] J.K Rath, H Meiling; R.E:I Schropp, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5436
[REA] J. Reader and C. Corliss, *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions*, NSRDS-NBS 68, Washington, 1980
[REI] S. Reinke *et al.*, *Diamond and Related Materials* **4**, 272 (1995)
[RIC95] A. Ricard, *Plasmas réactifs*, Société Française du Vide, Paris, (1995)
[RIC] J. Richter, *Plasma Diagnostics*, Lochte-Holtgreven, Amsterdam, (1968)
[ROC] P. Roca i Cabarrocas, P. Gay, Hadjadj A., *J. of Vac. Sci. Technol.* **A14**, 655, (1996)
[ROC98] Pere Roca i Cabarrocas, *MRS Symposium Proceedings* **507**, 855 (1998)
[ROM] R. Rompe and M. Steenbeck, *Progress in Plasmas and Gas Electronics*, vol. **1**, Akademie-Verlag, (1975)

S

- [SAN] L. Sansonnens, *Travail de Thèse*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1998)
[SAN98] L. Sansonnens, A. A. Howling, C. Hollenstein, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 114, (1998)
[SAI] H. Saitoh and W. A. Yarborough, *Diamond and Related Materials* **3**, 137 (1992)
[SAT] T. Satoh and A. Hikari, *Jap. Journal of Applied Physics* **24**(7), L491, (1985)
[SAX] N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials* (5^{ème} édition), VNB, New York, 1979
[SCH] M. Scheib, B. Schröder and H. Oechsner, *J. Non-cryst. Solids* **198-200**, 895 (1996)
[SCH77] O. F. Schriener, V. Wittwer, G. Baur and G. Brandt, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 749, (1977)
[SHA] H. Shanks *et al.*, *Phys. Status Solidi* **B 110**, 43 (1980)
[SIE] R. Siegel and J. R. Howell, *Thermal radiation Heat Transfer*, Hemisphere publishing corporation, 3rd edition, 1992
[SIM] J. A. Simpson, *Rev. Sci. Inst.* **32**(12), 1283, (1961)
[SMO] A. A. Smolin, *Diamond films and Technology* vol. **3**, N° 1 (1993)
[SOC] G. Socrates, *Infrared Characteristics Group Frequencies*, Wiley, (1997)
[SPE] W.E. Spear and P.G. LeComber, *Solid State Commun.* **17**, (1975), 1193
[STO] E. Stoffels *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A123**(4), 2051, (1995)

[SWA] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., vol **16** (1983)

[SWA84] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., vol **17** (1984)

T

[TAN] K. Tanaka, *Glow-Discharge Hydrogenated Amorphous Silicon*, KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1989

[TAN97] K. Tanaka, Mat.Res. Soc. Symp. proc. **452** (1983), 1

[TAY] C. A. Taylor and Roy Clarke, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **423**, (1996), 265

[THO] J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 239, (1977)

[THO87] J.A. Thornton, SPIE Vol. 821 Modeling of Optical Thin Films (1987) 95

[TSA] C.C. Tsai et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **118**, (1988), 49

V

[VEP] S. Veprek *et al.*, K. Tanaka, J. Vac. Sci. Tech.. **A7**, (1989), 2614

W

[WAN] W. L. Wang, K. J. Liao and J. Y. Gao, phys stat. sol. (a) **139**, K25, (1993)

[WAD] T. Wada, and N. Yamashita, J. Vac. Sci. technol. A , (1992)

[WAD86] J. M. Wadehra, dans [CAP86], Springer-Verlag, Berlin ,(1986)

[WEN] R. H. Wentorf, Jr., Chem. Phys.**29**, (1957)

[WEI] C. Weissmantel *et al.*, Thin Solid Films **72**, 19 (1980)

[WIL] C. Wild *et al.*, *Applications of Diamond Films and Related Materials*, Elsevier Science publishers, B.V.(1991)

[WU] C.-H. Wu *et al.*, J. Applied Physics **73** (6), (1993)

Y

[YAN] B. Yang, B.L. Walden, R. Messier et W.B. White, SPIE Proceedings Series **821**, 68,(1987)

[YU] S. Yu, S. Deshpande, E. Gulari and J. Kanicki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **337**, 69, (1995)

Z

[ZHA] F. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **65**, 971(1994)

[ZUI] C. D. Zuiker, D. M. Green, A. R. Krauss, Electrochem. Soc. Porc. 95-4, 449, (1995)

Remerciements.

Cette partie a été une des plus agréables que j'ai eu à rédiger car elle me donne finalement l'occasion de remercier les gens qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

En premier lieu, je tiens à signifier ma profonde reconnaissance au Dr Christoph Hollenstein, sans qui, rien de ce que j'ai fait durant cette thèse n'aurait eu de sens. Il m'a accepté dans son groupe des plasmas industriels du CRPP les bras grands ouverts et a fait de cette période un moment inoubliable. Ce *petit homme au regard malicieux* (dixit le journal de Bussigny du 25.10.1996) restera pour moi le modèle de référence du chercheur, un alchimiste qui manipule avec grâce le cœur et l'esprit.

Je tiens à remercier tous les membres du groupe qui m'ont accompagné durant mon labeur et qui ont donné une âme à ces laboratoires. Merci à toi, Jean-Luc Dorier "el Doctor Juanito" pour tes conseils avisés et surtout tous les autres petits riens qui m'ont mille fois sorti du pétrin.

C'est avec le sourire aux lèvres que je remercie David "de la Sierra" Magni et Frédéric Grangeon dit "le Marseillais" pour tous les moments extraordinaires que nous avons passés ensemble, à la fois le week-end au labo et sur les falaises.

Je tiens à remercier Thierry "Titi" Delachaux qui s'est dévoué corps et âme au travail et qui, malgré quelques maladresses, a grandement participé aux résultats contenus dans cette thèse.

Un grand merci à Catherine Courteille pour sa touche féminine qui a toujours su avec élégance me dispenser des conseils judicieux. Merci aussi à Béatrice Michel, qui avec ses bracelets de montre m'a permis de synthétiser l'or dur.

Je remercie aussi le Dr Alan Howling, Christian Deschenaux et Herbet Müller les autres membres du groupe pour leur disponibilité de tous les instants et leurs coups de pouce.

Je suis reconnaissant aux Professeurs Francis Troyon et Minh Quang Tran, respectivement ancien et actuel directeur du CRPP, d'avoir accepté de m'employer ainsi que de l'intérêt et du soutien qu'ils apportent à notre groupe.

L'équipe technique du CRPP, techniciens, mécaniciens, électriciens et électroniciens m'ont éberlué par leurs compétences dans leurs domaines respectifs et je tiens vivement à les remercier de leur incroyable disponibilité et patience. J'adresse spécialement ma reconnaissance à l'équipe des mécaniciens qui sont une sacrée bande de fanfarons aux doigts de fée. Merci à vous tous.

Un grand merci aussi à Edith Grüter, Raymonde Vincent, Paula Halter et Elizabeth Braham pour leur assistance et leur dévouement dans les tâches administratives.

Un grand merci à tous les gens de Balzers AG, Wear protection division, pour m'avoir activement aidé et m'avoir donné ma chance. Merci au Dr Mauro Pedrazzini pour m'avoir initié aux joies du réacteur et au Dr Hans Karner pour m'avoir fait confiance.

Le projet PPM a regroupé des gens de différents horizons et je tiens à remercier toutes ces personnes, notamment Peter Hones et Omid Shojaei.

Je remercie le Professeur Francis Lévy, chef du projet PPM, le Professeur André Ricard, ainsi que le Dr Mauro Pedrazzini pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury.

Un merci éternel à Régis Gauderon, qui a su me prouver que la longueur de cohérence de l'amitié peut dépasser largement les 20'00 kilomètres qui nous séparaient. Merci aussi à Renaud Gauderon qui a toujours su m'épauler et m'apporter son amitié si précieuse.

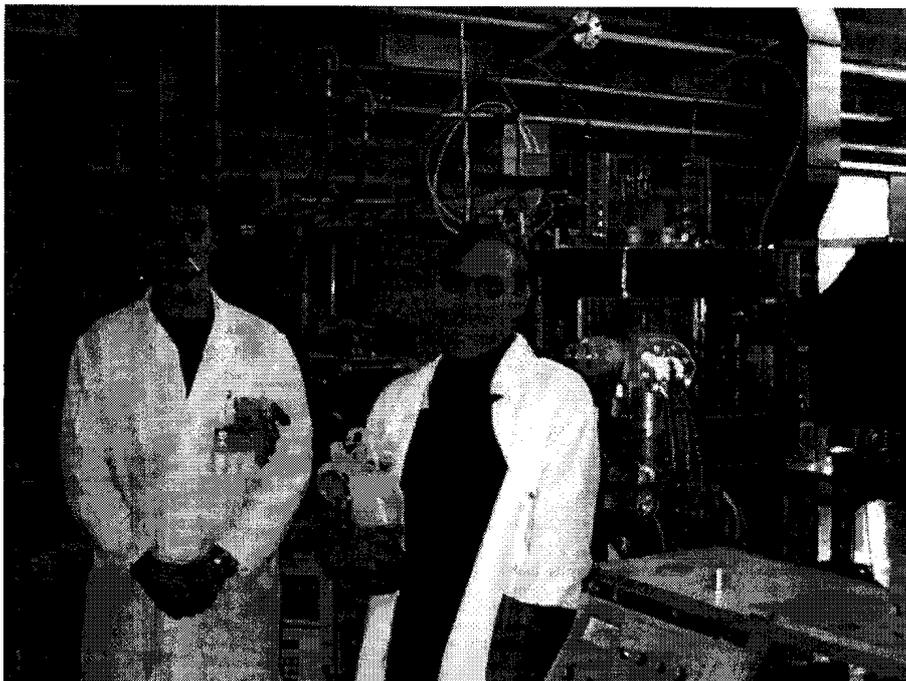
Je remercie du fond du cœur mes parents et ma famille qui m'ont rendu la vie si facile durant toutes ces années et qui m'ont soutenu financièrement et affectivement.

Enfin, je tiens à remercier Gabrielle Schmidt, ma fleur de lotus, qui grâce à sa palette de couleurs me peint la vie en rose.

Curriculum Vitae.

D@vid Stéphane Franz

- 12.10.1971** **Né à Lausanne (Suisse)**
 fils de Irno et Dominique Franz
- 1982-1987** **Certificat d'études secondaires C**
 Collège du Belvédère à Lausanne
- 1987-1990** **Maturité fédérale C (maths-physique)**
 Gymnase du Bugnon à Lausanne
- 1990-1995** **Diplôme d'ingénieur EPF en Physique**
 Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)
- 1995-1999** **Travail de doctorat**
 Centre de Recherches en Physique des Plasmas (CRPP)
 à l'EPFL



Dr. Ch. Hollenstein (droite) et D. Franz, avec au second plan, le réacteur HCDC du laboratoire.