



*Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions
Fluides Réactifs Matériaux (GéPIFRÉM EA 3571)*

THESE

(N°)

Présentée par :

Sami ABOU RICH

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de LILLE I
Spécialité : Sciences des Matériaux

**Films polymères organosiliciés multifonctionnels déposés et
modifiés dans un réacteur duplex en post décharge
d'un plasma micro-onde**

Le 10 décembre 2008

Directeur de thèse : Prof. Philippe SUPIOT
Co-encadrant de thèse : Dr. Céline VIVIEN

Composition du jury :

PASCAL BRAULT, Directeur de Recherche, Université d'Orléans (Président)

PATRICE RAYNAUD, Chargé de Recherche (HDR) Université de Toulouse (Rapporteur)

RONY SNYDERS, Professeur, Université de Mons-Hainaut, Belgique (Rapporteur)

BERTRAND BOCQUET, Professeur, Université de Lille I (Examineur)

PHILIPPE SUPIOT, Professeur, Université de Lille I (Examineur)

*A Marie,
Ma goutte de mer*

REMERCIEMENTS

Les Travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été effectués au laboratoire de Génie des Procédés d'Interaction Fluides Réactifs-Matériaux de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) au sein de l'équipe de recherche de *M. Philippe SUPIOT*.

Je ne saurais oublier *M. Philippe SUPIOT*, Professeur et directeur du laboratoire. Je lui suis très reconnaissant des conseils qu'il m'a prodigués et de la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de cette étude. Je salue tout particulièrement sa générosité à dispenser son expérience et tout le temps qu'il a consacré l'élaboration de ce travail. J'ai grandement apprécié sa clairvoyance, ses conseils précieux et sa disponibilité l'amenant parfois à travailler avec moi au laboratoire le week-end.

J'adresse mes respectueux remerciements à *Mme. Céline VIVIEN*, co-directrice de cette thèse, sa grande sympathie, pour ses conseils, et son attention qu'elle a portée à la réalisation de cette recherche ainsi qu'à la relecture de ce mémoire.

Tous mes remerciements s'adressent aux lecteurs attentifs de ce manuscrit, *M. Patrice RAYNAUD*, chargé de recherche CNRS et *M. Rony SNYDERS*, professeur, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à remercier les autres membres du jury : *M. Pascal BRAULT*, directeur de recherche, et *M. Bertrand BOCQUET*, Professeur.

J'exprime mes sincères remerciements au personnel de l'équipe GÉPIFRÉM : *M. Christian DUPRET*, *Mme Corinne FOISSAC*, *Mme Brigitte MUTEL*, *Mlle Julie DUPONT*, et *Mlle Audrey GHESQUIERE*. Ils ont montré une gentillesse remarquable tout le long des trois ans de thèse.

J'exprime aussi ma gratitude à mes amis *M. Christian MALAS*, notre technicien, et à *M. Marius RAYAR*, ancien doctorant, pour leur gentillesse, leur aide de tous les instants et leur ingéniosité.

Je remercie également l'équipe Bio-MEMS de l'ITEMN sous la direction de *M. Bertrand BOCQUET* : *M. Nour BOURZGUI*, *M. Vianney MILLE*, *Mme Carine VANOVERSCHELDE*, et *M. Anthony TREIZEBRE*.

Je profite de cet instant pour souhaiter bon courage et bonne chance à *M. Abdennour ABBAS* (Le vice-président) et *M. Adil ESSAKHI* pour la suite de leur travail.

Je remercie également toutes personnes du bâtiment de chimie (C5) pour leur gentillesse et leur sympathie surtout *Mme Malika SOLTANE*, *M. Jean-Pierre VERWAERDE*, *M. Jean-Noël STAELENS* et *M. Marc MARTEL*.

Je remercie avec toute ma reconnaissance *M. Mazen FAOUR*, *M. Mahdi ATTALAH*, *M. Ihab ALAM*, *M. Antoine EL KHOURY*, *M. Abbas AYOUB*, *M. Ali MADI*, *M. Houssam FAKIH* et *M. Mohamed EL HAJJ* (Bash), mes amis lillois qui pour leur encouragement m'ont beaucoup aidé à franchir les périodes difficiles.

Je remercie également mes amis poitevins : *M. Khodor TERRO*, *M. Stefano CASCIATO*, et *M. Alexandre CHARMOT* qui même à distance m'ont soutenu.

Il est important pour moi de remercier mes parents *Amal* et *Majed*, mes frères (*Momo*, *Fadi-Siddna* et *Wassim*), ma petite sœur *Hiba* et ma tante *Wafaa* et toute ma grande famille au Liban pour leur soutien sans faille durant ces quatre années en France.

Je tiens à remercier également ma belle Mère *Petra*, mon beau père *Ali* (Hakim), mon beau frère *Marcel* (mini Hakim) et toute la famille à Stribro (République Tchèque), tout particulièrement *Fina*, *Honza*, *Ema*, *Hana*, et *Stepanka*, qui ont montré leur gentillesse et qui m'ont traité comme leur propre fils lors de chaque visite.

Je remercie également mes amis que ce soit au Liban (*Dr. Hajj*, *Abou Aisha*, *Ali Chawkat*, *M. Seiffdine*, *Bou Arab*, *Abad kafa*, ...) en Allemagne (*Dr Ali Mroué*) ou en Arabie Saoudite (*Mahmoud Chebbo- un vrai ami*).

Je remercie aussi tous les libanais qui m'ont exprimé un jour ou l'autre leur sympathie au cours de mes études et dont, j'aurais, malgré moi, omis de citer leurs noms.

Je remercie tous ceux qui prennent le temps de lire les remerciements qu'on trouve au début d'une thèse.

Enfin, Je rends hommage à mon petit frère Youssef

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I. Etat de l'art des dépôts organosiliciés</i>	5
<i>I.1. Micro et nanotechnologies</i>	6
<i>I.1.1. MEMS et ses spécialités</i>	8
<i>I.1.1.1. Qu'est ce qu'un biocapteur?</i>	9
<i>I.1.1.2. Composant microfluidique</i>	10
<i>I.1.1.3. Ondes électromagnétiques THz</i>	12
<i>I.2. Matériaux pour la technologie Bio-MEMS</i>	13
<i>I.3. Polymères organosiliciés déposés par procédés plasma</i>	19
<i>I.3.1. Rappels concernant les plasmas</i>	20
<i>I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	23
<i>I.3.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma</i>	25
<i>I.3.3.1. Description du procédé</i>	25
<i>I.3.3.2. Paramètre de Yasuda W/FM</i>	29
<i>I.3.3.3. Type de réacteurs PECVD et RPECVD</i>	30
<i>I.3.3.4. Procédé RPECVD développé au GéPIFRéM</i>	32
<i>I.3.4. Chimie et mécanismes</i>	33
<i>I.3.4.1. Généralités</i>	33
<i>I.3.4.2. RPECVD d'azote et mécanismes relatifs au ppTMDSO développés au GéPIFRéM</i>	35
<i>I.3.4.2.1. Caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement</i>	35
<i>I.3.4.2.2. Mécanismes de polymérisation du pp TMDSO dans une PDL d'azote</i>	37
<i>I.4. Traitement des surfaces</i>	40
<i>I.4.1. Généralités</i>	40
<i>I.4.2. Traitement des couches minces organosiliciées par plasma</i>	44
<i>I.5. Conclusion</i>	47
<i>Bibliographie</i>	48
<i>Chapitre II. Procédé Expérimental et techniques d'analyse</i>	57
<i>II.1 Description expérimentale</i>	57
<i>II.1.1. Procédé MIRA</i>	57
<i>II.1.2. Procédé de gravure</i>	62

II.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation des matériaux	65
II.2.1. Interférométrie laser	65
II.2.1.1. Phase de dépôt	65
II.2.1.2. Phase de gravure	68
II.2.2. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier IRTF	69
II.2.3. Mesures ellipsométriques	72
II.2.4. Spectroscopie à Photons X (XPS)	75
II.2.5. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol	77
II.2.6. RBS – ERDA	78
II.2.6.1. RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)	78
II.2.6.2. ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)	79
II.2.7. Angle de goutte, énergie de surface	80
II.2.8. Microscopie à Force Atomique (MFA)	83
II.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	85
II.2.10. Profilométrie	86
Bibliographie	88
Chapitre III. Films de ppTMDSO : caractérisation et croissance	91
III.1. Caractéristiques infrarouge générales des dépôts	92
III.2. Etude paramétrée des couches minces déposées	101
III.2.1. Influence de l'ajout d'oxygène et de la puissance micro-onde	101
III.2.1.1. Vitesse de dépôt	102
III.2.1.2. Structure chimique des dépôts	105
III.2.1.3. Caractérisation optique (Ellipsométrie)	114
III.2.1.4. Analyse de surface par MFA et par tensiométrie	116
III.2.1.5. Conclusion	120
III.2.3. Films déposés en fonction de débit du monomère TMDSO	121
III.2.3.1. Suivi de la croissance par interférométrie	122
III.2.3.2. Etude de la présence de la poudre polymérique	125
III.2.3.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge	127
III.2.3.4. Conclusion	135
III.3. Interprétation mécanistique de la décomposition du TMDSO	136
III.3.1. Transport et diffusion	136
III.3.1.1. Lisière du cône	136
III.3.1.2. Modèle de diffusion du monomère	138
III.3.1.3. Aspect spectroscopique	146
III.3.2. Mécanisme réactionnel	148
III.3.3. Conclusion	153

III.4. Du film mince au film épais	155
III.4.1. Films déposés pour différents temps	155
III.4.1.1. Suivi de la croissance par interférométrie	155
III.4.1.2. Caractérisation optique et mesure d'épaisseur	156
III.4.1.3 Analyse physico-chimique	159
III.4.1.4 Analyse de morphologie par MFA	164
III.4.1.5. Conclusion	167
III.5. Films ppTMDSO épais	168
III.5.1 Suivi de croissance par interférométrie	168
III.5.2 Analyse de la morphologie par MFA	173
III.6. Conclusion	176
Bibilographie	179
Chapitre IV. Transformation in situ des films ppTMDSO dans une PDL d'un plasma N₂/O₂	183
IV.1. Caractérisation des films post – traités	185
IV.1.1. Analyse par Spectroscopie IRTF	185
IV.1.2. Analyse XPS	191
IV.1.3. Analyse par spectrométrie ToF SIMS	196
IV.1.4. Analyse MFA	197
IV.1.5. Analyse par profilométrie	198
IV.2. Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium par gravure	201
IV.2.1. Principe	201
IV.2.2. Résultats	202
IV.3. Modélisation de l'évolution de la couche de SiO₂	207
IV.4. Conclusion	213
Bibliographie	215
Conclusion générale	217
Annexes	222

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis cinquante ans, la réduction de la taille des composants et des systèmes a été le véritable moteur de la révolution dans le traitement de l'information. En effet, cette intégration de plus en plus poussée a permis d'améliorer sans cesse la performance des circuits intégrés. La miniaturisation ne peut se restreindre à une discipline scientifique ou technique : de par sa nature elle nécessite la prise en compte de nombreux facteurs physiques et technologiques ; et du fait de la diversité et de la complexité des problèmes rencontrés, c'est actuellement un domaine d'avenir de la recherche tant théorique qu'expérimentale.

Les miniaturisations, qui sont généralement destinées à l'application des techniques, se répartissent comme suit : 33% infrastructures, 20% industrie de consommation, 19 % automobile, 9% médical, 7% métrologie, 6% environnement, 6% le reste (*données 1998*).

Ces domaines faisant le plus appel à la miniaturisation, ou du moins, étant confrontés à des problèmes liés aux micro-technologies sont : l'informatique, les téléphones (portables, satellites, les câblages et relais...), les capteurs, la médecine, et la robotique, le micro-outillage....

Enfin, il existe des raisons plus spécifiques du développement des micro- et nano-technologies. Par exemple certaines propriétés très particulières recherchées ne peuvent avoir lieu qu'à l'échelle microscopique : c'est le cas de nombreux effets quantiques comme l'effet tunnel utilisé en micro-électronique. Pour la fabrication des MEMS¹ ou Bio-MEMS², composantes de systèmes de propagations hyperfréquences (GHz-THz), la conception fait appel à des matériaux de très grande pureté et délicats à fabriquer. Ces matériaux-molécules seraient de quelque sorte les briques naturelles et ultimes à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux utilisés pour l'élaboration de tels systèmes nous citons le PDMS³, SU8⁴, BCB⁵, etc. Ces matériaux présentent certaines difficultés lors de leur manipulation.

Les travaux élaborés à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies de l'université de Lille I au sein du l'équipe Bio-MEMS ont montré l'efficacité d'utiliser un matériau organosilicié synthétisé par l'équipe de P. Supiot, directeur du

¹ Micro Electro Mechanical Systems

² Biological Micro Electro Mechanical Systems

³ PolyDiMéthylSiloxane, élastomère

⁴ Résine époxy photosensible

⁵ BenzoCycloButène, résine

laboratoire GÉPIFRÉM. Nous parlons du polymère plasma ppTMDSO (TétraMéthyDiSiloxane).

Ce polymère (ppTMDSO), différent de polymères-couches minces synthétisés à partir de HMDSO (HexaMéthylDiSiloxane) et TEOS (TétraEthOxySilane) ou de polymère-couches épaisse PDMS, a un caractère hybride (multifonctionnel). Ce polymère, moins riche en carbone, est capable de produire des couches épaisses, adéquates pour la réalisation des lignes d'hyperfréquences THz (TéraHertz).

Mon travail de thèse a été consacré plus particulièrement à l'étude du procédé de dépôt de ce polymère dans un réacteur plasma micro-onde. Plusieurs articles et études effectués au sein de notre laboratoire ont mis évidence certaines caractéristiques du polymère. Nous nous intéressons à réaliser des films polymères à l'échelle micrométrique afin de pouvoir mesurer la qualité du diélectrique au travers de la mesure de la permittivité et des pertes diélectriques et la visualisation de son interface avec le métal. Afin de trouver les meilleures conditions de dépôts et les meilleures qualités diélectriques, nous avons effectué l'étude de plusieurs paramètres influant sur les propriétés physico-chimiques, la structure chimique, la morphologie de surface, et les propriétés optiques du matériau.

De manière succincte, ce manuscrit est composé d'un premier chapitre consacré à l'état de l'art des MEMS, Bio-MEMS, Biocapteur, ondes hyperfréquences, les matériaux utilisés pour la fabrication de ces systèmes, les procédés plasmas, les matériaux diélectriques et finalement le traitement de surface des couches minces assisté par plasma.

Le deuxième chapitre comporte une explication du dispositif expérimental, ainsi que les différentes techniques d'analyse et de caractérisation des films polymères déposés et traités.

Le troisième chapitre s'articule autour des paramètres influant sur les propriétés et les caractéristiques du matériau. Nous proposons dans ce chapitre les différents mécanismes qui peuvent avoir lieu lors de la polymérisation en fonction de la variation des paramètres. L'influence de la puissance micro-onde transmise, les débits des gaz (transport ou précurseur) sur les propriétés des films fins (nanométriques) est également abordée.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la modification d'un film polymère lors de son traitement dans une post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 . Nous étudierons la différence des caractéristiques entre un film organosilicié et

un autre traité par plasma. Ainsi, nous proposons un modèle qui permet d'évaluer l'épaisseur de la couche de silice (SiO_x) formée à la surface d'un film traité en fonction du temps de traitement dans la post-décharge du plasma.

Dans une partie annexe, nous adjoignons un article consacré à une étude non mentionnée dans ce manuscrit. Celle-ci concerne la réalisation d'un film polymère ultra-mince de l'ordre de 10 nm. La réponse en résonance des plasmons de surface (SPR : Surface Plasmon Resonance) de la couche de ppTMDSO déposée sur un substrat Verre/Ti/Au (Verre/titanium/or) est étudiée. La stabilité de ce substrat-polymère a été suivie dans des solutions basiques et acides (pH 1 à 14).

CHAPITRE I

Chapitre I. Etat de l'art des dépôts organosiliciés

Afin d'aider le lecteur à comprendre le contexte de ce travail, il est nécessaire de procéder à quelques rappels bibliographiques concernant les micro- et les nanotechnologies qui englobent largement celui des biocapteurs. Nous introduisons les différentes notions permettant de comprendre comment un biocapteur peut être conçu, notamment pour réaliser les fonctions de microfluidique, d'analyse hyperfréquence (une autre fonction non abordée dans ce mémoire est l'immobilisation de biomolécules^a).

Un type de biocapteur qui nous intéresse plus particulièrement possède une partie transducteur que l'on peut résumer par les schémas suivants (Figure 1) :

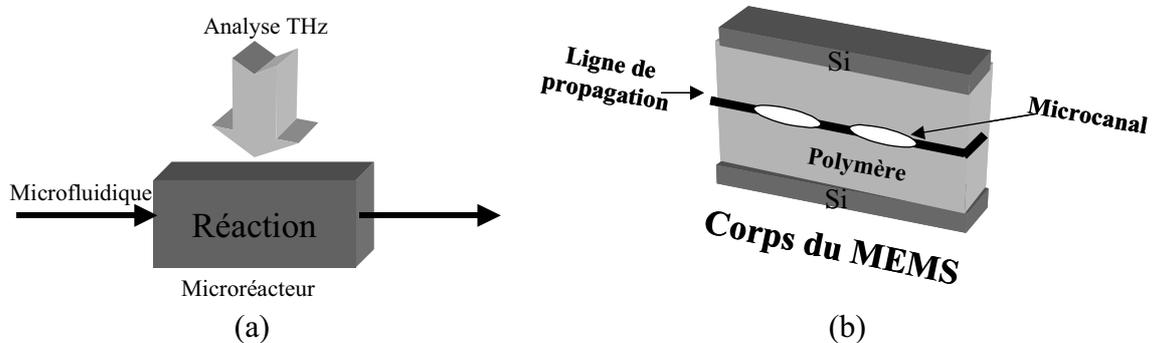


Figure 1 : Schéma descriptif d'un microréacteur (a) et d'un MEMS (b).

Après ces notions assez générales, nous nous intéresserons aux matériaux permettant de réaliser de tels systèmes et présenterons une synthèse centrée sur les matériaux polymères organosiliciés qui possèdent un potentiel intéressant pour satisfaire les contraintes liées à cette fonction et ont l'avantage de permettre une production de masse.

Puis, nous développerons les éléments bibliographiques concernant les techniques de dépôt de ces matériaux s'appuyant sur des procédés plasma et celles permettant de les modifier.

^a Une biomolécule est une molécule qui participe au processus métabolique et à l'entretien d'un organisme vivant, par exemple les glucides, les lipides, les protéines, l'eau et les acides nucléiques.

1.1. Micro et nanotechnologies

La miniaturisation des systèmes est depuis des décennies un sujet de la recherche contemporaine. Cette tendance permet, entre autres, de fournir de nouveaux systèmes aidant à la compréhension de certains mécanismes ou certaines réactions qui se déroulent dans la nature, dans les êtres vivants (homme, animal, plante...) et dans certains cas *in vivo*.

La réduction de la taille des systèmes électromécaniques vers des dimensions submicroniques est prometteuse et a connue un essor considérable. Dans les domaines de la chimie et de la biologie, il est évident qu'une réduction en taille des systèmes utilisés va de pair avec une réduction de volume de l'échantillon analysé. Par ailleurs, une réduction en taille des systèmes mécaniques vers des dimensions micro ou nanométriques s'accompagne, d'un point de vue électromagnétique, d'une augmentation de leur fréquence de résonance (plusieurs centaines de MHz voire quelques GHz) qui peut correspondre à des modes vibrationnels rendant possible d'autres modes de détection de molécules d'intérêt biologiques.

Une telle réduction permet d'atteindre des fréquences de résonance électromagnétique très élevées avec une sensibilité de détection exaltée.

A cela s'ajoute une réduction de la puissance consommée qui va de pair avec une réduction des dimensions et la possibilité d'utiliser avantageusement des non-linéarités sans avoir recours à des excitations externes de fortes amplitudes.

Toutefois, l'énumération de ces avantages, inhérents à une réduction en taille des microsystèmes, fait apparaître très clairement plusieurs difficultés. La première concerne les technologies qu'il faut mettre en œuvre pour fabriquer de tels systèmes. La seconde a trait à la taille extrêmement réduite de ces systèmes par rapport aux circuits de commande et de mesure qui conduisent à faire face à de véritables goulots d'étranglement au niveau des interfaces électroniques et des connectiques associées. La même difficulté se posera pour les connectiques fluidiques. La troisième difficulté est liée au rapport surface/volume qui tend à s'accroître avec la réduction des systèmes, ce qui génère une prédominance des effets de surface par rapport aux effets de volume sur les réponses mécaniques, qu'ils soient intrinsèques (dissipation d'énergie par exemple) ou extrinsèques au système (phénomènes de surface comme la capillarité, par exemple, ou encore l'adsorption et la désorption de molécules). Enfin, la dernière difficulté concerne les caractéristiques opératoires non conventionnelles (fréquences de fonctionnement extrêmement élevées, bandes-passantes fortement réduites, larges dynamiques de mesure, rapports signal/bruit très faibles...) qu'il faut parfaitement maîtriser.

Si l'on veut s'affranchir de ces difficultés, des transducteurs ultrasensibles avec des fréquences de fonctionnement extrêmement élevées et des dynamiques de mesure étendues sont nécessaires. Il faut d'autre part un contrôle parfait de la qualité de la surface de ces systèmes mécaniques réduits en taille en ayant recours éventuellement à des couches auto-assemblées ou adsorbées (physisorption, chimisorption...) qui permettront de fonctionnaliser leur surface en vue d'une interaction ultérieure dans des conditions optimales avec un milieu à analyser. Des modes d'actionnement efficaces à l'échelle du micromètre doivent être également envisagés. De nouvelles approches de microfabrication (usinages de surface et de volume) permettant de fabriquer ces microsystèmes mécaniques de manière simple, robuste et parfaitement reproductible doivent être développées. Enfin, pour tous ces aspects, hormis peut-être pour l'aspect technologique, il faudra avoir recours à des outils de modélisation et de simulation.

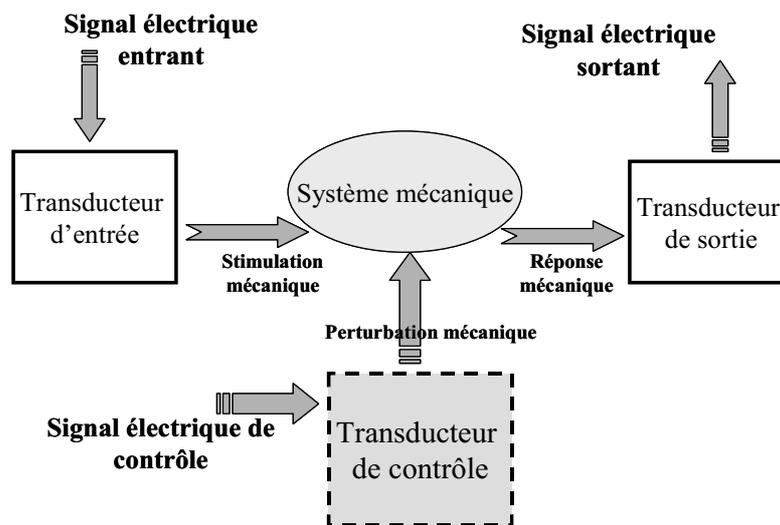


Figure 2 : Représentation schématique d'un système électromécanique comprenant un signal d'entrée, un signal de sortie et une modulation mécanique^[1].

Un schéma de principe d'un système électromécanique est présenté sur la Figure 2. Il comprend un étage d'entrée qui permet de traduire un signal électrique en une variation mécanique, un étage de sortie qui assure la fonction inverse, puisqu'il permet de traduire une variation mécanique en un signal électrique et enfin une modulation électromécanique. Cette modulation permet de générer des perturbations électriques quasi-statiques ou variant dans le temps qui sont converties en perturbations mécaniques via une transduction électromécanique. On retrouve ici le schéma de principe d'un transistor, où la partie électronique (canal) est

remplacée par une partie mécanique. On notera, qu'excepté la perturbation mécanique contrôlée qui apparaît sur ce schéma de principe, les perturbations extérieures non contrôlées qui modifient la réponse statique et/ou dynamique du système mécanique ne sont pas représentées. Cette perturbation peut être indésirable (interactions parasites, variation de température, modification de la viscosité...) ou désirée dans le cas où le système mécanique est utilisé comme capteur (pression, accélération, adsorption de molécules en phase liquide ou gazeuse...).

La fonction d'un micro- ou nanosystème électromécanique étant d'agir en tant que capteur ou actionneur, son fonctionnement repose sur un principe de transduction électromécanique. Les transducteurs sont des dispositifs qui transforment une forme d'énergie en une autre forme. Dans le cas des systèmes électromécaniques, c'est l'énergie électrique qui est transformée en énergie mécanique (ou acoustique) et vice-versa ^[2].

I.1.1. MEMS et ses spécialités

Issus de la microtechnologie et de la microélectronique, les micro-dispositifs électromécaniques ou plus couramment MEMS, en anglais « *Micro Electro Mechanical Systems* », sont des microsystèmes qui sont dédiés principalement aux mesures physiques ou chimiques et permettent des productions à grande échelle.

Ces systèmes MEMS intéressent de façon croissante les sciences chimique, médicale et alimentaire. Ils sont utilisés dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aéronautique, les télécommunications, ainsi que dans certaines applications "de tous les jours" telles que certains vidéo-projecteurs, téléviseurs haute-définition ou coussins gonflables de sécurité pour automobiles (« Airbags »). Ces dispositifs sont importants dans les applications biomédicales en raison de la haute sensibilité, les plus petits volumes d'échantillon biologique exigés, le bas coût, et la portabilité du système entier et la possibilité d'un usage unique. Cet avantage a concerné bien d'autres secteurs menant à l'apparition des MEMS spécialisés. Nous pouvons les classer en général en différentes catégories : Capteurs, RF MEMS^b, MOEMS^c et Bio-MEMS^d. Chaque catégorie a son domaine d'application montré sur la Figure 3.

^b Radio Frequency Micro Electro Mechanical Systems

^c Micro Opto Electro Mechanical Systems

^d Biological Micro Electro Mechanical Systems

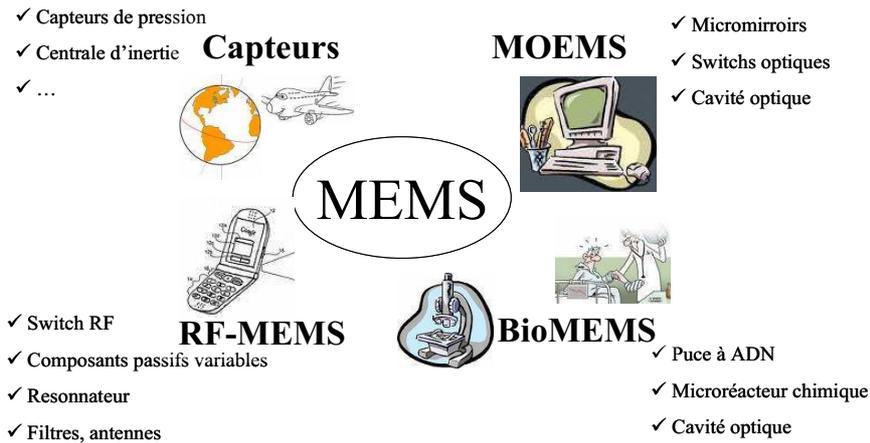


Figure 3 : Différents MEMS recensés et leurs principaux domaines d'application.

Ces domaines d'applications touchent différents secteurs tels que l'automobile, l'aéronautique, l'agroalimentaire, l'optique, l'informatique, la biologie, et la santé. Parmi ces MEMS spécialisés, figurent les Bio-MEMS basés sur le principe des biocapteurs et des composants microfluidiques. La recherche concernant les Bio-MEMS est à présent un domaine très dynamique pour une large variété d'importantes applications biomédicales comme les puces pour ADN, les micro-tableaux de protéines, le développement de nouveaux matériaux pour Bio-MEMS, les microfluidiques^c, l'ingénierie de tissus, la modification de surface, et les Bio-MEMS implantés, etc [3,4,5,6].

1.1.1.1. Qu'est ce qu'un biocapteur?

D'une manière générale, un biocapteur est constitué d'un détecteur d'origine biologique (enzyme, anticorps, récepteur...) permettant la reconnaissance de la molécule recherchée et d'un transducteur chargé de convertir le signal biologique (qui, par exemple, sera la fixation de l'antigène à détecter sur l'anticorps) en un signal physique aisément exploitable et mesurable (généralement électrique ou lumineux). Les biocapteurs permettent de détecter et caractériser les molécules biologiques rencontrées dans les domaines de la santé, de la biologie, de l'agroalimentaire et de l'environnement. Le parcours associé au fonctionnement d'un biocapteur se décompose en 3 étapes (Figure 4). La première étape matérialisée par le biorécepteur est une membrane sur laquelle une sonde biologique est immobilisée. Un inconvénient lié à l'immobilisation est qu'elle doit se faire au plus proche du transducteur afin

^c Technologie des systèmes manipulant des fluides et dont au moins l'une des dimensions caractéristiques est de l'ordre du micromètre

de coupler au maximum le biorécepteur au transducteur. Une seconde étape est attribuée à la transduction du signal biologique en un autre de nature électrique. Ces différentes fonctions de transductions sont soit basées sur des phénomènes électrochimiques (ampérométrie, potentiométrie et conductimétrie), soit sur des phénomènes optiques, ou mécaniques.

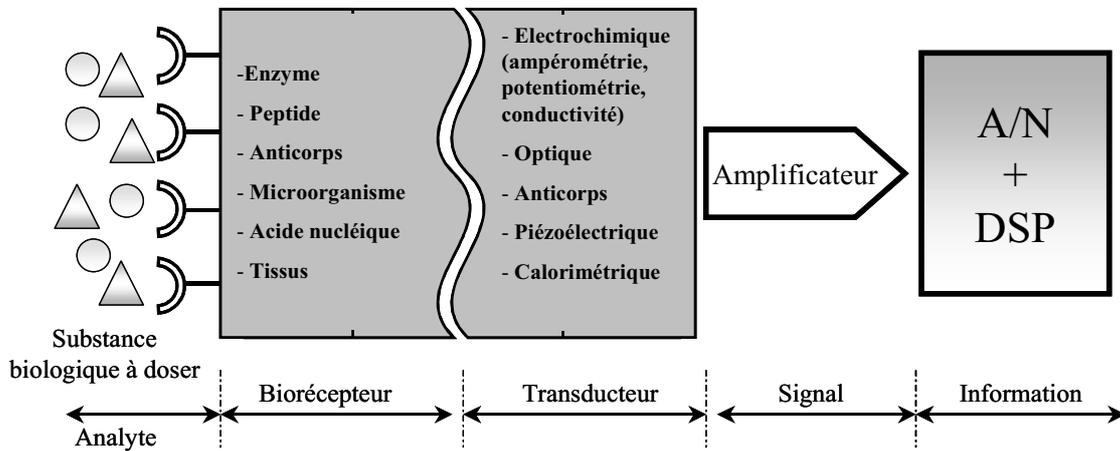


Figure 4: Schéma de principe d'un biocapteur ^[7].

Notre recherche concerne donc la partie transducteur du biocapteur, dans sa dimension matériau pour différentes fonctions d'usage.

1.1.1.2. Composant microfluidique

Le composant microfluidique est un composant présentant des motifs micrométriques ou sub-micrométriques permettant la dispense ou la gestion de fluides sur une gamme de volume allant du picolitre à la dizaine de microlitres.

Une des premières « tâches » de la microfluidique est certainement de réaliser les fonctions de circulation des fluides dans un microsystème, sans fuite, sans bulles, avec des vannes et des pompes fonctionnant de manière acceptable. Ces fonctions sont à la base de tout système intégré d'analyse ou de synthèse, mais il existe encore une problématique du point de vue de la modélisation, de la microfabrication, du fonctionnement et de l'intégration. Ceci justifie donc un effort de recherche, dont l'importance est bien reconnue au niveau international.

Cependant, il serait réducteur d'assimiler la microfluidique à ces seuls aspects, même si sa problématique, intéressante, motive l'imagination de nombreuses équipes. En effet, les écoulements de fluides mono- ou polyphasiques dans des systèmes micrométriques, et submicrométriques mettent en œuvre une physique originale, avec son cortège d'effets

nouveaux, macro ou mésoscopiques, impliquant une physique des interfaces particulière, ou encore recouvrant des situations dynamiques nouvelles. Cette "microfluidique fondamentale" doit être explorée, parce qu'elle jouera, d'une manière ou d'une autre, un rôle vis-à-vis des futures découvertes technologiques issues de ce domaine.

L'architecture des systèmes fluidiques est aujourd'hui extrêmement ouverte. Il n'est pas certain que tout doit être transporté dans un microcanal ou dans une phase liquide continue : des gouttes mises en mouvement par électromouillage, ou des nanoparticules solides pilotées par un champ magnétique peuvent aussi être utilisées pour le transport d'espèces chimiques ou biologiques. L'élaboration de nouveaux concepts de transport, réaction, et transfert, intégrant les contraintes de la microfabrication, d'hydrodynamique, de compatibilité physico-chimique des matériaux, constitue une grande part de la recherche dans le domaine de la microfluidique.

Parmi les problèmes fondamentaux que la microfluidique peut contribuer à faire progresser, on peut citer les exemples suivants :

- ▲ Le glissement hydrodynamique gaz-solide,
- ▲ Le glissement hydrodynamique liquide-solide,
- ▲ Les morphologies des écoulements diphasiques,
- ▲ La nanofluidique.

Le développement récent des systèmes microstructurés ouvre la voie à de nouvelles applications innovantes dans le domaine de la transformation de l'énergie et de la matière. De nombreux secteurs industriels sont susceptibles de bénéficier de ces nouvelles technologies par la précision et la maîtrise que ces objets apportent, et par l'ouverture de nouveaux marchés.

La microfluidique a également des applications potentielles importantes dans le domaine clinique, en particulier à travers ce qu'on peut appeler de façon générique et simplificatrice les « organes artificiels ». Le but de ces systèmes est typiquement de suppléer à un organe défaillant dans une fonction de régulation, en associant un biocapteur et un système microfluidique capable de délivrer un produit (médicament, hormone) de façon automatique et régulée en temps réel, en fonction des données produites par le biocapteur. Un exemple typique est le « pancréas artificiel », associant mesure en temps réel du glucose et délivrance d'insuline.

Assembler les aspects : biopuces, biocapteurs et composants microfluidiques peut nous amener à la technologie Bio-MEMS. Des microsystèmes qui doivent être produits en masse tout en adoptant un mode simple d'utilisation (intégration et automatisation).

1.1.1.3. Ondes électromagnétiques THz

Le domaine des ondes millimétriques présente de multiples intérêts scientifiques et technologiques. Il correspond à de nombreuses excitations dans la matière (phonons, rotation de molécules, transitions intra-bandes...) que la spectroscopie THz permet de mieux appréhender. De nombreuses applications existent aussi dans l'analyse de polluants de l'atmosphère, et en biophysique car les ondes THz sont fortement absorbées par les liquides.

Pour des applications technologiques, les hautes fréquences mises en jeu se situent au-dessus de celles atteintes actuellement par les circuits électroniques et micro-ondes, mais on peut espérer qu'elles constitueront, à moyen terme, les fréquences de fonctionnement de systèmes ultimes, par exemple en télécommunication. D'autres applications des ondes millimétriques et sub-millimétriques sont envisageables, principalement dans le domaine de la radioastronomie millimétrique, mais aussi des radars anti-collision, de l'imagerie biomédicale, etc...

Les ondes THz constituent un domaine intermédiaire entre l'optique et les micro-ondes. Une fréquence d'un THz (10^{12} Hz) correspond à une longueur d'onde de 300 μm dans le vide ou à un écart entre deux niveaux énergétiques de $\Delta E = 4,1$ meV. Ce domaine de fréquence fut longtemps l'apanage des seuls radioastronomes, il intéresse à présent les électroniciens et les opticiens. À l'heure actuelle, il n'existe pas de source continue de radiation THz ayant une intensité confortable en dehors du laser à électrons libres qui nécessite un accélérateur de particules pour l'injection.

Plus largement, le domaine des fréquences "Térahertz" s'étend de 0,3 THz à 3 THz environ, soit aux longueurs d'ondes entre 0,1 mm et 1 mm. Ce spectre électromagnétique renvoie à des énergies de photons de 10^{-20} à 10^{-22} J (0,4 à 20 meV), soit sensiblement moins que l'énergie d'activation thermique à température ambiante (Figure 5). Ces valeurs d'énergies sont voisines de celles des liaisons intramoléculaires, apportant ainsi des informations sur la conformation structurale des biomolécules. Il est historiquement connu sous la terminologie d'infrarouge lointain mais on le retrouve également aujourd'hui sous l'appellation de rayon T. Il se situe dans le spectre électromagnétique entre l'infrarouge (domaine de l'optique) et les micro-ondes (domaine de la radioélectricité).

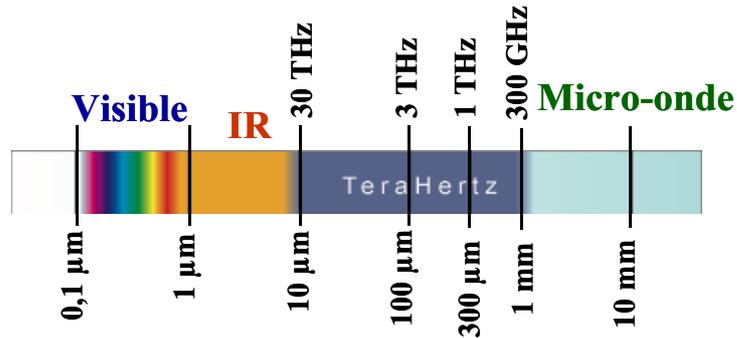


Figure 5 : Schéma d'un spectre électromagnétique.

La bande inférieure à 0,3 THz est en général définie comme radioélectrique, alors que les fréquences supérieures à 3 THz sont en général définies comme infrarouge mais ces frontières ne sont pas normalisées, car ce n'est qu'un changement de langage ou de technologie, et non de nature.

Les rayonnements TéraHertz ont un fort pouvoir pénétrant. Ils permettent potentiellement de voir à travers de nombreux matériaux non conducteurs tels que la peau, les vêtements, le papier, le bois, le carton, les plastiques...

1.2. Matériaux pour la technologie Bio-MEMS

L'analyse THz de solutions biologiques nécessite la fabrication d'un Bio-MEMS spécifique capable de coupler la propagation électromagnétique et la circulation microfluidique. Une technologie mixte est, là encore, un moyen de réussir cette compatibilité. Le choix des matériaux, autre que le silicium semblent particulièrement bien adapté à cette compatibilité [8].

Un grand nombre de dispositifs Bio-MEMS a été développé et évalué pour des applications différentes [9], cependant, ces dispositifs diffèrent significativement dans leurs conceptions et leurs techniques de fabrication. Ces techniques de fabrication peuvent être classifiées en trois catégories différentes associées au type de matériau utilisé dans le processus :

- (i) Matériau comme silicium, verre ou matériaux associés [10,11],
- (ii) Plastiques et Matériaux polymères [12],
- (iii) Matériaux Biologiques.

La recherche et le développement sur le premier type de matériaux pour les MEMS ont été largement amorcés pendant la dernière décennie pour les semi-conducteurs et ses

applications dédiées. La technologie silicium est bien maîtrisée pour la réalisation des circuits microélectronique. Le silicium et le verre sont largement utilisés en raison de leur facilité de fabrication et de mise en oeuvre. La toute première mention d'un dispositif de séparation miniaturisé, basé sur des méthodes polymériques, a été annoncée dans un brevet par Ekström et al. ^[13] en 1990. Ils utilisent un caoutchouc de silicone pour former des microcanaux. Cette couche élastomère a été alors placée entre deux plaques de verres pour l'appui mécanique et la fermeture du canal.

Les développements des microfluidiques en cours poussent à l'utilisation des polymères en général (PDMS^f, SU8^g, PC^h, PMMAⁱ, BCB^j, polyimide et PET^k ...) même si aucune filière technologique ne se dégage encore nettement par rapport aux autres. Cependant deux évolutions notables fixent des orientations majeures :

- Les intégrations polymères gagnent en complexité et en fonctionnalités. L'exemple le plus marquant est certainement le concept de microprocesseur fluide développé par Quake et al ^[14] qui intègre sur la même puce 1000 réservoirs de 250 picolitres, 1024 canaux et 3574 microvalves pilotées par des actionneurs externes.
- Les propriétés physiques et physico-chimiques des polymères commencent à être exploitées pour mettre en œuvre des fonctionnalités: poutres vibrantes, contrôle de débit par agent polymère thermo-épaississant, billes thermo-expansibles.

Nous pouvons citer pour la fabrication de microcanaux Bio-MEMS: le PolyDiMéthylSiloxane (C₂H₆OSi)_n (PDMS avec une constante diélectrique k=2,66 à 80 GHz) du type Sylgard 184 (polymère organique à base de silicium), utilisé particulièrement dans des applications Bio-MEMS, en raison des propriétés du matériau telles que la facilité et la rapidité de production dans des environnements des salles grises, la biocompatibilité et la flexibilité. Ce matériau offre des bonnes propriétés optiques avec la haute transparence au-dessus de 230 nm et une faible auto-fluorescence ^[15]. La faible énergie de surface (angle de contact de l'ordre de 100°) de ce polymère permet d'obtenir des liaisons réversibles avec de nombreux matériaux, ce qui le rend propice au moulage. Par contre, ce polymère, qui se grave lentement par voie sèche et humide, nécessite un promoteur d'adhérence pour être métallisé ^[8].

^f PolyDiMéthylSiloxane

^g Résine époxy

^h PolyCarbonate

ⁱ PolyMéthylMetaAcrylate

^j BenzoCycloButène

^k PolyÉthylèneTeraphthalate

Un autre matériau, largement utilisé dans une telle technologie, est la résine SU8 ($k=3,25$ à 60 GHz), une résine époxy photosensible négative très visqueuse. Le défaut de l'utilisation de cette résine dans le domaine de la microfluidique est compris dans la difficulté à déposer une couche épaisse sur le silicium. En effet, des contraintes apparaissent lors des recuits de la résine ainsi que des effets de bord important lors de l'enduction du fait de sa grande viscosité ^[8]. Ce polymère d'époxyde ^[16,17], a rapidement montré son efficacité pour la fabrication de dispositifs microfluidiques ^[18]. Des couches épaisses résistantes peuvent être produites (par contraste avec la résistance en photolithographie, qui a d'habitude une épaisseur dans la gamme de 0,5 - 3 μm) jusqu'à plusieurs centaines de μm par une seule étape de dépôt.

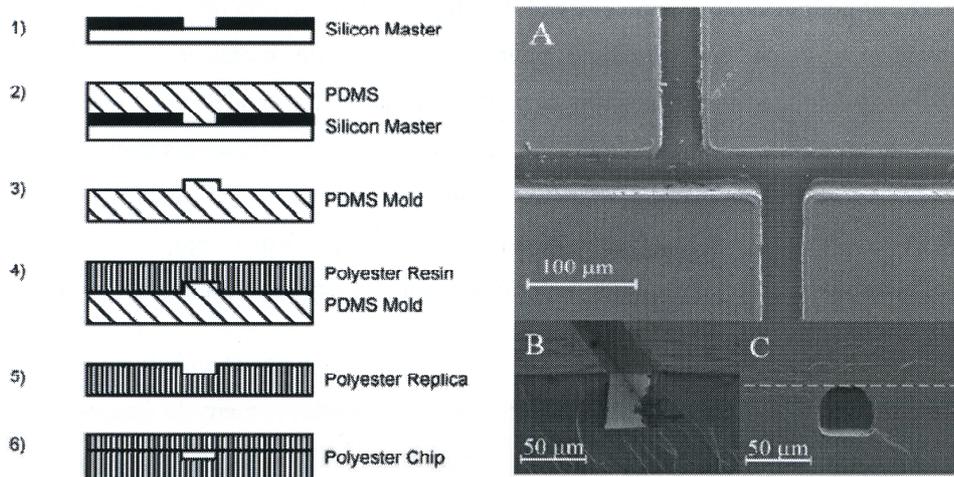


Figure 6: Exemple d'un procédé de fabrication pour la réalisation de microcanaux en polyester.

La Figure 6 montre les étapes d'un procédé de fabrication des microcanaux en résine de polyester par l'intermédiaire d'élastomère qui est le PDMS.

Quel que soit le matériau support, polymère ou autre, la maîtrise technologique des propriétés de surface et des interactions molécules/surfaces est primordiale et génère une activité incontournable sur la fonctionnalisation de ces surfaces qui se traduit par les éléments suivants:

- ✓ Fonctionnalisation pour le contrôle des caractères hydrophile et hydrophobe,
- ✓ Fonctionnalisation biologique et biocompatibilité avec, en particulier, les éléments sensibles que sont le sang ou les protéines,

- ✓ Fonctionnalisation électrique (réalisation de contacts électriques) ou optique (introduction de fonctions optiques: guides, miroirs, lentilles,...).

Les approches à approfondir sont variées et riches en possibilités:

- ✓ Modification de la réactivité de la chimie de surface par insolation UV pour augmenter l'hydrophilie et promouvoir l'adhésion des oligonucléotides par exemple,
- ✓ Monocouches assemblées dont le caractère hydrophile ou hydrophobe est contrôlé par potentiel électrique,
- ✓ Greffage ou immobilisation localisés de cellules grâce à l'usage des techniques photolithographiques,
- ✓ Greffage localisé sous plasma oxygène de PolyEthylène Glycols.

L'utilisation de tous les matériaux cités ci-dessus et utilisés dans la fabrication des Bio-MEMS a été largement étudiée. Cependant à ce jour, aucun matériau ne remplit vraiment l'ensemble des conditions pour répondre de façon intégrée à l'ensemble des besoins. Parmi les matériaux étudiés dans la littérature, une combinaison silicium-polymère peut être envisagée. Le silicium, capable d'intégrer tous les dispositifs électroniques nécessaires pour le traitement du signal, permet le développement industriel éventuel de Bio-MEMS à coût modéré. Réaliser des microsystemes THz nécessite la recherche d'un polymère intégrant la fonction de biocapteur et de mesure THz ayant les caractéristiques suivantes:

- Bonne circulation microfluidique, et bonne propagation TéraHertz (faibles pertes en hyperfréquences),
- Faible constante diélectrique (low k).
- Possibilité d'une fabrication de masse,
- Biocomptabilité,
- Possibilité d'un collage à froid.

Les matériaux diélectriques low k (faible constante diélectrique) montrent une forte attention pour la réalisation de tels microsystemes ^[8]. Une large gamme de matériaux de faible constante diélectrique a été testée.

Un matériau diélectrique low k doit en effet répondre à cinq exigences générales :

- a) Présenter des caractéristiques thermiques, mécaniques et électriques adéquates,
- b) Etre capable de fonctionner avec les autres matériaux d'une interconnexion,

- c) Être compatible avec certains processus utilisés (par exemple, le nettoyage, la gravure, les traitements thermiques, le polissage mécanique chimique (CMP), etc.),
- d) Etre disponible en haute pureté et à bas prix,
- e) Etre capable de fonctionner sûrement pendant toute la durée de vie du produit dans des conditions d'opérations spécifiques.

Nous recherchons précisément un matériau diélectrique avec une faible constante diélectrique ($k < 4$), capable de guider les ondes surtout dans le domaine de Terahertz avec le moins de pertes ($\tan \delta$) possible, et d'intégrer un composant microfluidique (Tableau I).

Electrique	Chimique	Mécanique	Thermique
Faible constante diélectrique (k)	Résistance chimique	Epaisseur uniforme	Grande stabilité thermique
Faibles pertes diélectriques	Gravure sélective	Bonne adhésion	Faible coefficient thermique d'expansion
Faible courant de fuite	Faible absorption de l'humidité	Faible stress	Grande conductivité thermique
Faible piégeage de charge	Longue durée de stockage	Grande dureté	
Fort champ électrique	Basse permittivité au gaz		
Grande fiabilité			

Tableau I : Caractéristiques requises des diélectriques dits low k

Intéressons nous aux aspects propagation et regardons de près, les principaux matériaux ayant de faibles constantes diélectriques. Sachant que ceux-ci ne sont pas utilisés dans la technologie TeraHertz. Nous constatons l'absence d'informations sur les pertes de permittivités.

Concernant les matériaux non-poreux, les matériaux organiques polyimides et les polymères fluorés paraissent être les candidats les plus prometteurs en tant que matériaux diélectriques low k ^[19,20]. De tels matériaux ont retenu l'attention récemment ^[21,22], notamment pour la conception des couches intermétalliques des circuits intégrés.

Différents précurseurs (Figure 7) avec un atome unique de silicium entouré par deux liaisons Si-O, une liaison Si-C et une liaison Si-H, comme le DiEthoxyMethylSilane

(DEMS) ou le DiMéthOxylMethylSilane (DMOMS) ont été envisagés. Les matériaux synthétisés par PECVD avec ces précurseurs présentent des propriétés mécaniques acceptables, mais avec une constante diélectrique $k > 2,5$ ^[23].

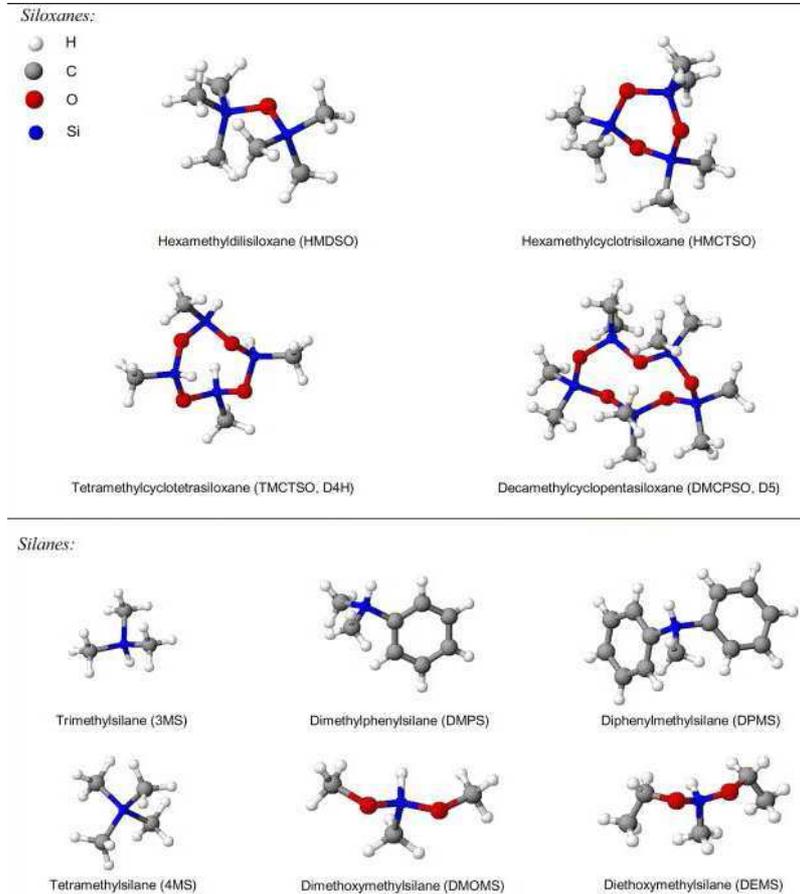


Figure 7 : Exemples de précurseurs chimiques utilisés en PECVD pour le dépôt des matériaux low k ^[24].

Une faible fragmentation est ainsi demandée pour garder la structure de la molécule originale dans le film. Les films synthétisés avec de l'HexaMethylCycloTriSilOxane pur (HMCTriSO), de l'OctaMethylCycloTetraSilOxane (OMCTSO) et du DecaMethylCycloPentaSilOxane (DMCPSO) ont classiquement une constante diélectrique dans la gamme 2,5-3,0 ^[23,25,26,27,28].

Les silanes : De façon identique aux siloxanes, pour réduire la constante diélectrique, le volume libre devrait être augmenté, en ajoutant, par exemple, des groupes rigides (espaceurs) à l'intérieur du réseau Si-O. C'est le cas avec le DPMS (DiPhenylMethylSilane) ou le DMPS (DiMethylPhenylSilane), deux précurseurs sans oxygène (Figure 7). Les films synthétisés à partir de ces précurseurs contiennent des groupes phényle rigides (-C₆H₅), en

raison de la stabilité de la liaison Si-O, qui augmentent le volume libre et diminuent la densité.

Il y a aussi tout simplement le Silane SiH_4 déjà utilisé pour déposer SiO_2 ^[29,30], mais ce produit est toxique, inflammable et présente des problèmes pour le manipuler industriellement. Pour cela un organosilicié sera plus sécurisant et facile à manipuler.

Des nombreuses études ^[31,32,33,34] menées au sein du laboratoire GéPIFRÉM sur les matériaux issus de la famille des organosiliciés ont permis d'explorer leurs potentiels en tant que matériau diélectrique ^[35], mais aussi barrières de diffusion de métaux, ou encore retardateurs au feu ^[36].

Non attribué comme précurseur des matériaux low k, le TMDSO présente cependant un bon potentiel pour ce type d'application. Le poly TétraMéthyleDiSilOxane (polyTMDSO), composé organique à base de silicium, est de la famille des organosiliciés, famille des matériaux inorganiques hybrides qui ressemblent largement au composé inorganique qu'est « l'oxyde de silicium ». Les études ont montré que le polymère synthétisé par plasma à partir du monomère TMDSO présente une permittivité $k < 4$ ^[8]. Ce polymère multifonctionnel a été utilisé comme couche de revêtement de polyamides en tant qu'agent retardant au feu ^[31], comme couche barrière de protection dans les applications catalytiques ^[32] et pour la réalisation d'antennes hyperfréquences sur AsGa dans le cadre de la thèse d'Eric Vestiel ^[35]. Il s'avère que ce matériau déposé par procédé plasma présente des caractéristiques compatibles avec les contraintes de réalisation d'un Bio-MEMS-THz. Ces performances ont été évaluées en matière de propagation THz ^[8].

Avant d'aborder la description du procédé de polymérisation de ce matériau, voyons les procédés de dépôt de matériaux assistés par plasma, leurs paramètres associés, la chimie et les principaux mécanismes réactionnels.

1.3. Polymères organosiliciés déposés par procédés plasma

Les polymères déposés par une technique chimique en phase vapeur assistée par plasma (appelés polymères plasma) ont suscité un grand intérêt et de nombreux développements ces deux dernières décennies, pour des applications aussi variées comme l'optique ^[37,38,39,40], les barrières au gaz ^[41,42,43], les membranes ^[44], les biomatériaux ^[45] ou les couches de protection contre la corrosion ^[46], ainsi que pour leur excellente résistance thermique ^[47,48] et leurs propriétés diélectriques et mécaniques ^[49,50].

Dans les paragraphes suivants, nous allons faire quelques rappels sur les notions de « plasma » et « polymérisation plasma ». Puis, nous présenterons les différentes techniques de dépôts assistés par plasma, notamment, la « PECVD », la « RPECVD ». Nous nous appuierons sur les inconvénients et les avantages de chacune d'elles afin d'indiquer notre choix.

I.3.1. Rappels concernant les plasmas

Le terme « plasma » a une longue histoire. Il vient de la langue grecque antique et signifie « ce qui est formé » ^[51]. Trois domaines de base d'étude ont contribué au développement de la physique du plasma comme une discipline : les décharges électriques, la magnétohydrodynamique (dans lequel un conducteur comme le mercure est étudié) et la théorie cinétique ^[52,53,54,55,56].

Le terme plasma décrit l'état d'un gaz partiellement ionisé contenant des électrons, des ions, des molécules et des atomes. Des radicaux libres et des espèces excitées qui retombant à un niveau d'énergie inférieure émettent des rayonnements UV-visible sont produits dans ce type de milieu. Le plasma peut être considéré comme une colonne conductrice électriquement neutre : la densité d'espèces négatives (électrons n_e et ions négatifs comme dans le cas des plasmas d'oxygène par exemple) est égale à la densité des ions positifs. Il est aussi mentionné comme étant le quatrième état de matière, distinct des états solide, liquide et gazeux. Un plasma peut, par ailleurs, être partiellement ou complètement ionisé. Dans le cas d'ionisation complète, il est constitué seulement d'électrons et d'ions (par exemple, des noyaux d'hydrogène) ^[53,57].

Certains plasmas peuvent être produits dans le laboratoire. Un plasma peut être amorcé en créant un courant électrique au travers d'un gaz à partir d'un champ électromagnétique induisant des collisions ionisantes entre particules. De tels milieux se rencontrent dans les arcs, milieux cependant beaucoup plus chauds. La « décharge luminescente » constitue un type de plasma de laboratoire très répandu.

Les électrons chauds dans les décharges créent des réactions d'ionisation, d'attachement électronique, d'excitation et de dissociation lors de collisions inélastiques avec les molécules du gaz vecteur. Ces réactions conduisent à la formation d'ions, de radicaux qui réagissent à leur tour avec les atomes et molécules du gaz neutres ou ionisées ^[58]. Les différents mécanismes qui peuvent avoir lieu dans un plasma peuvent être résumés par les réactions suivantes pour un atome A ou B:

Recombinaison	$A + e^-$	$\leftarrow \rightarrow$	$A^+ + 2 e^-$	Ionisation
Désexcitation	$A + e^-$	$\leftarrow \rightarrow$	$A^* + e^-$	Excitation
Photoémission	$A + h\nu$	$\leftarrow \rightarrow$	A^*	Photo excitation
Recombinaison	$A + h\nu$	$\leftarrow \rightarrow$	$A^+ + e^-$	Photoionisation
Photo détachement	$A + e^-$	$\leftarrow \rightarrow$	$A^- + h\nu$	Attachement électronique
Recombinaison	$A + B$	$\leftarrow \rightarrow$	$A + B^+ + e^-$	Ionisation par effet « Penning »
Echange de charge	$A + B^+$	$\leftarrow \rightarrow$	$A^+ + B$	Echange de charge

En se limitant à la première ionisation de l'espèce plasmagène : $A + e^- \rightarrow A^+ + 2 e^-$ et en désignant par n_i (n_i^+ ou n_i^-), n_e et n_n les concentrations respectives d'ions positifs et négatifs, d'électrons et de particules neutres, nous pouvons écrire :

$$n_i^+ = n_i^- + n_e = n \text{ (électroneutralité du plasma),}$$

le degré d'ionisation α s'exprime par la relation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

Si le système est en équilibre thermique, la vitesse des trois espèces de particules (électrons, ions et neutres) est décrite par la distribution de Maxwell et leur énergie cinétique moyenne peut être exprimée en terme de température par la relation suivante:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k T$$

où m est la masse de la particule, v est la vitesse quadratique moyenne de la particule, k est la constant de Boltzmann et T est la température du gaz.

La notion de température est utilisée pour décrire les différents types de plasma. D'un point de vue thermodynamique, on distingue deux catégories de plasma :

- les plasmas à l'équilibre, dits plasmas thermiques
- les plasmas hors équilibre, dits plasmas froids.

Le **plasma thermique** est constitué d'espèces ayant toutes la même énergie cinétique. La température des espèces lourdes est donc identique à celle des électrons : le plasma est dans un état d'équilibre thermodynamique. Le plasma thermique étant généré à haute pression (atmosphérique), les nombreuses collisions au sein du gaz plasmagène permettent aux espèces lourdes d'atteindre des températures équivalentes à celles des électrons. Les caractéristiques d'un tel plasma sont les suivantes :

- $T_{e^-} \approx T_i \approx T_n \approx 0,1-2 \text{ eV}$ soit $1,160-23 \text{ 200 K}$ ($1\text{eV} = 11 \text{ 600 K}$)

- Densité de particules chargées $\approx 10^{14}$ - 10^{19} particules/cm³.

Le **plasma froid**, que nous utilisons dans ce travail, est appelé également décharge luminescente (glow discharge). Il est généré à l'aide d'un champ électrique dans un gaz à pression réduite. Dans ce type de plasma, les électrons ont une énergie cinétique et donc une température très supérieure à celle des ions et des molécules neutres, qui restent froids. En effet, du fait de leur inertie, les ions ne peuvent répondre à la fréquence du champ excitateur à 2,45 GHz ; ils sont en équilibre thermique avec les espèces neutres. Le système se trouve, dans ce cas, hors de l'équilibre thermodynamique et est caractérisé par :

- $T_{e^-} \approx 0 - 20$ eV soit 0 - 230 000 K
- $T_i \approx T_n \approx 0,02 - 0,04$ eV soit 300 - 500 K
- $n_i \approx n_e \approx 10^9 - 10^{12}$ particules/cm³.

Les plasmas de décharges luminescentes sont générés par l'action d'un champ électrique intense ou électromagnétique en énergie d'excitation et d'ionisation et en énergie cinétique. Les décharges les plus courantes sont les décharges basses fréquences (BF), les décharges radiofréquences (RF) et les décharges micro-ondes ^[59].

Le comportement des ions et des électrons dans un plasma dépend de la fréquence excitatrice appliquée par le générateur. On définit une fréquence d'oscillation plasma électronique ou ionique comme la fréquence à laquelle oscille un électron (respectivement un ion) autour de sa position d'équilibre lorsqu'il est soumis à une perturbation (ici un champ électrique).

Ces fréquences, appelées fréquences plasma f_{pk} (p pour plasma, k pour espèce : ion ou électron) ou fréquences de gel des porteurs, rendent compte de la capacité des entités chargées à suivre –ou non- les variations périodiques du champ électrique appliqué par le générateur. Au-delà de f_{pk} , l'entité ne peut plus répondre instantanément aux variations de champ E, elle reste immobile par rapport au champ. Pour une densité moyenne d'électrons n_e de 10^{10} cm⁻³, f_{pe} est de l'ordre de 1GHz, alors que f_{pi} (pour les ions) est de l'ordre de 1MHz. On distingue alors trois types de plasma selon la fréquence excitatrice :

- ✘ Les plasmas Basse Fréquence (BF) dans la gamme 25-450 kHz, pour lesquels les ions et les électrons peuvent suivre instantanément les variations du champ électrique.

✘ Les plasmas RadioFréquence (RF) dans la gamme 1MHz – 0,5 GHz, pour lesquels les ions, quasi-immobiles du fait de leur inertie massique, sont peu sensibles aux variations de champ électrique alternatif. Seuls les électrons peuvent suivre les variations du champ.

✘ Les plasmas hyperfréquences comme les décharges micro-ondes (2450 MHz) dans lesquels les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique. Seuls les électrons suivent ces variations.

Selon la fréquence utilisée, il est possible de favoriser ou non le bombardement ionique sur le substrat. On modifie ainsi la densité du film, sa structure, sa vitesse de formation, la nature et la quantité des espèces activées sont aussi influencées par la fréquence excitatrice.

Les plasmas constituent donc des sources d'espèces réactives pouvant apparaître même dans des gaz réputés inerte. Un exemple notoire est celui de l'azote dont nous reparlerons ultérieurement. Ces milieux sont donc propices à réaliser des opérations de dépôts et de traitements de surface.

Il faut également noter qu'un plasma en contact avec une surface développera un gradient de concentration de charge par continuité. On parle d'une gaine qui sera donc le siège d'un gradient de potentiel électrostatique pouvant ainsi accélérer les particules chargées. Cette gaine sera non collisionnelle à basse pression (quelques Pascals) et les particules chargées auront une énergie cinétique directement contrôlée par cette différence de potentiel. Elle sera collisionnelle à plus haute pression et l'énergie cinétique de ces particules sera beaucoup plus faible par pertes au travers des collisions.

I.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique CVD (Chemical Vapor Deposition en anglais) thermique, dite classique, consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant en phase vapeur des molécules et en les faisant réagir sur/ou au voisinage d'une surface chauffée. Cette réaction chimique fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées *précurseurs* et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée *substrat*.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la Figure 8 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

- 1) Transport du précurseur au-dessus du substrat ;

- 2) Diffusion du précurseur à travers la couche limite, vers la surface du substrat
- 3) Adsorption du précurseur sur la surface du substrat
- 4) Diffusion des espèces sur la surface du substrat
- 5) Réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses
- 6) Désorption des espèces produites
- 7) Diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite, évacuation

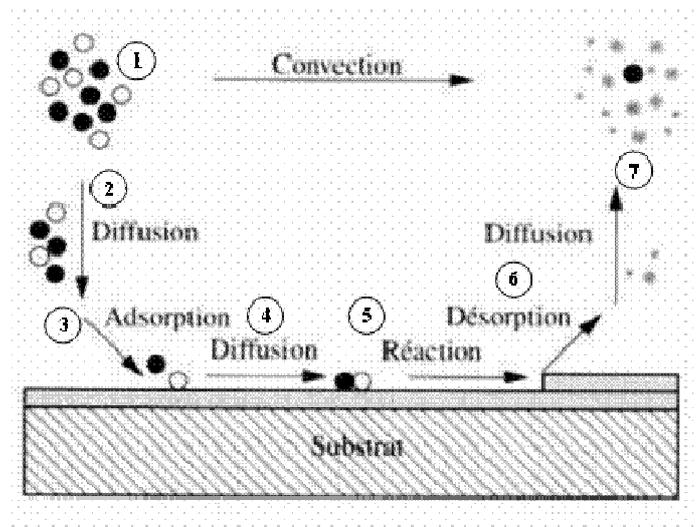


Figure 8 : Illustration des diverses étapes d'un procédé CVD.

Cette technique exige un contrôle très précis de la température du substrat, de la pression totale, ainsi que des pressions partielles et des débits des différents composants de la phase gazeuse. La CVD thermique classique qui vient d'être décrite a donné naissance à un grand nombre de variantes et de techniques dérivées, désignées par des acronymes :

- LPCVD (Low-Pressure CVD) par opposition à APCVD (Atmospheric Pressure CVD), suivant que l'on opère sous pression réduite ou à la pression atmosphérique.
- MOCVD (CVD from a Metal-Organic precursor) caractérise l'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs.
- PECVD (ou PACVD), MPCVD, RPECVD, LECVD (ou LACVD) désignent des modes d'assistance énergétique au procédé de CVD, respectivement : Plasma-Enhanced (ou Assisted) CVD, Magnétron Plasma CVD, Remote-Plasma-Enhanced CVD, Laser-Enhanced CVD.
- ALCVD (Atomique Layer CVD) encore appelée ALD désigne la technique qui consiste à faire croître le dépôt par couches monoatomiques successives.

- AACVD (Aerosol-Assisted CVD), DLICVD (Direct Liquid Injection CVD) caractérisent des modes particuliers d'alimentation en précurseur, différents du simple entraînement en phase vapeur.

Ces variantes permettent de diminuer la température de dépôt (qui dans le cas de la CVD thermique classique est dans le domaine $1000\text{ °C} \pm 400\text{ °C}$) et de modifier la vitesse de croissance.

La technique CVD permet la réalisation de dépôts à pression atmosphérique et peut être facilement intégrée dans une chaîne de production en continu. Lorsque l'on opère sous pression réduite, elle permet la réalisation de dépôts conformes, c'est-à-dire ayant une épaisseur constante quel que soit l'angle que fait la surface à recouvrir par rapport à la direction d'arrivée des gaz. On peut donc recouvrir de façon homogène et continue des surfaces de forme complexe. Cette technique offre également la possibilité de traiter de grandes surfaces, de faire de la croissance de couches épitaxiées, et de réaliser des dépôts sélectifs. On obtient généralement en une seule étape des films minces cristallisés de haute qualité, ce qui n'est pas le cas avec des techniques réputées moins chères – dip-coating, spray-coating ou spin-coating – mais qui nécessitent des opérations ultérieures de recuit à haute température pour l'obtention de films cristallins.

I.3.3. Dépôt en phase vapeur assisté par plasma

I.3.3.1. Description du procédé

La polymérisation assistée par plasma est une technique de dépôt chimique en phase vapeur d'un film mince à la surface d'un substrat. Cette technique est également connue sous les sigles PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les processus de dépôt sont complexes. Ceux décrits sur la Figure 9 mettent en œuvre des réactions entre la surface et les espèces présentes et créées à la surface du substrat. Les molécules du monomère organique utilisé sont activées et fragmentées au sein du plasma (il y a lieu à la formation de radicaux libres fils du monomère). La recombinaison des fragments activés s'opère de façon aléatoire dans la phase gazeuse et à la surface du substrat. Dans la mesure où la fragmentation et la recombinaison s'effectuent dans le plasma, on comprend alors pourquoi la polymérisation plasma peut être effectuée aussi bien à partir de monomères polymérisables au sens conventionnel du terme (par exemple, à partir de composés non-saturés) qu'à partir de composés non polymérisables au sens conventionnel du terme (par exemple, à partir de composés saturés).

La polymérisation plasma peut être reconnue comme un moyen spécial de préparer les polymères uniques qui ne peuvent pas être obtenus par les autres méthodes - plutôt que comme une façon spéciale de polymériser des monomères.

Elle permet d'obtenir des dépôts à des températures relativement basses (entre 300 et 650 K) et peut être modélisée par une suite d'étapes élémentaires ^[60] (Figure 9) :

- ⊕ Adsorption à la surface par physisorption ^[61,62,63].
- ⊕ Création de sites radicalaires en surface (par ex. bombardement ionique) ^[64,65].
- ⊕ Mobilité des espèces en surface (fonction de la température).
- ⊕ Dépôt par chimisorption de radicaux de type C_nH_y sur les sites radicalaires.
- ⊕ Passivation des radicaux par des atomes H ^[66].
- ⊕ Réticulation par liaisons entre deux radicaux ^[66].

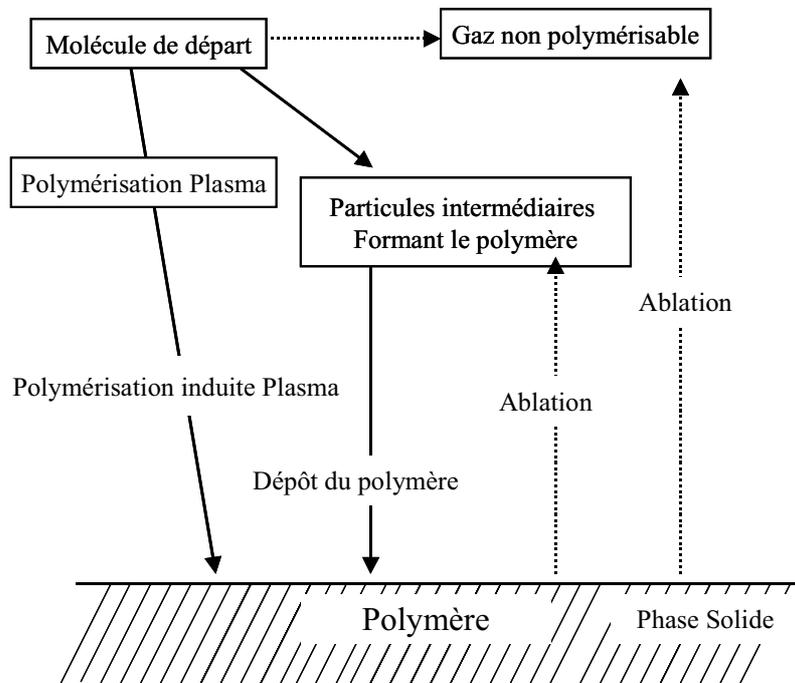


Figure 9 : Schéma du mécanisme de la polymérisation plasma ^[67].

Les polymères plasma possèdent une structure plutôt désordonnée qui dépend du flux et de l'énergie de l'espèce réactive tombant sur le film en croissance. L'intérêt de cette technique est que les chaînes de polymères plasma déposés sont plus courtes et sont, de plus, aléatoirement branchées et terminées avec un degré plus élevé de réticulation que celui trouvé dans les polymères produits par une polymérisation conventionnelle. Du fait de la grande mobilité des chaînes moléculaires baignant dans une atmosphère sous vide, un grand nombre de radicaux libres sont pris au piège dans le réseau. Cependant, ces radicaux, présents dans la

structure, peuvent réagir rapidement en présence d'oxygène et de vapeur d'eau quand le polymère plasma est exposé à l'atmosphère. Ceci mène souvent au vieillissement observé dans des polymères plasma [68].

Les interactions plasma/surface sont également à prendre en considération puisque les radicaux libres formés dans la phase gazeuse réagissent avec ceux formés à la surface du substrat (sites actifs) lors de l'initiation du processus, puis à la surface du film polymère en cours de croissance. Rappelons, par ailleurs, que les films en cours de formation subissent un phénomène d'ablation résultant de leur bombardement par les espèces énergétiques (ions, neutres) créées dans le plasma, ainsi que du rayonnement UV produit dans ce dernier.

L'état d'équilibre résultant de la compétition entre les diverses canaux de « réactions » possibles dépend de nombreux paramètres (géométrie du réacteur, fréquence de la source d'excitation, densité de puissance injectée, température et polarisation du substrat, nature et débit du monomère, pression de travail ...). Un autre facteur est le lieu de l'injection du précurseur. En effet, on obtient des matériaux différents suivant que l'on injecte celui-ci directement dans la décharge ou dehors de celle-ci, zone en aval. Une image permettant de fixer ces idées est celle d'un équilibre entre dépôt et gravure du film en croissance.

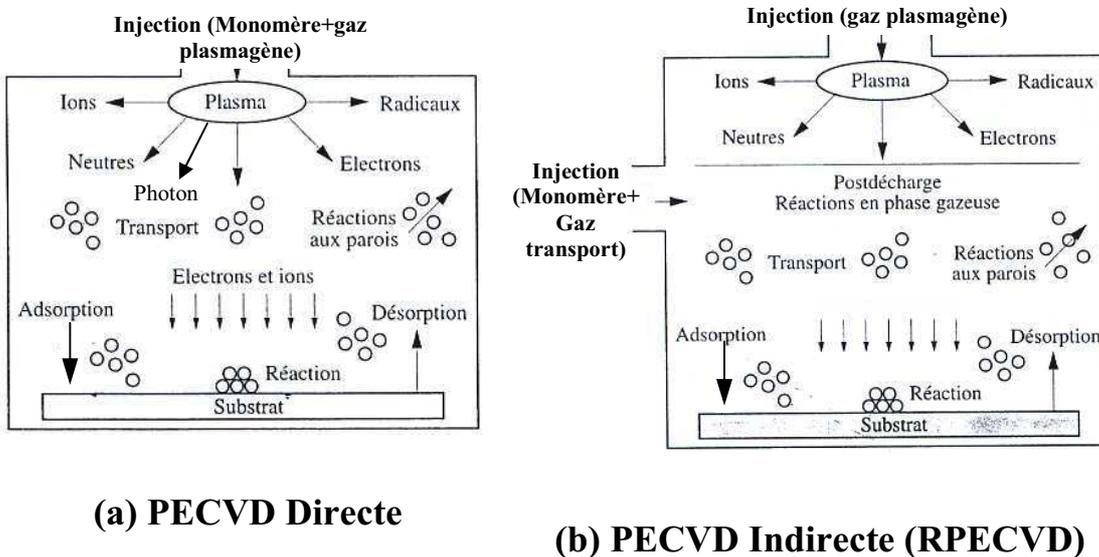


Figure 10 : Schémas montrant l'injection du précurseur dans des procédés plasma : PECVD (a) et RemotePECVD (b) [69].

On distingue alors la PECVD dite directe (Figure 10(a)) ou indirecte (RPECVD) (Figure 10 (b)). Dans le cas (a), les modes dépôt et gravure seront en concurrence, ce qui peut dans certaines conditions endommager le film déposé alors que pour (b) le mode dépôt est prédominant. Nous verrons les avantages et inconvénient de chacun plus loin dans ce chapitre.

Le dépôt assisté par plasma est généré dans une enceinte sous vide ou non en appliquant un champ électrique variable à un mélange gazeux contenant une ou plusieurs espèces condensables. Le matériau (substrat) sur lequel le film doit être déposé est en contact avec le milieu réactionnel généré par le plasma. La composition, la structure et, par conséquent, les propriétés du film formé dépendent du précurseur choisi mais surtout des conditions dans lesquelles le plasma est généré.

Passons en revue les effets de quelques paramètres sur le phénomène de dépôt :

➤ Géométrie de l'enceinte

Le volume de l'enceinte, sa forme, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur modifient les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt ^[70].

➤ Puissance injectée

Le dépôt assisté par plasma est un processus dépendant des mécanismes de fragmentation des précurseurs dans la phase gazeuse. Une augmentation de la puissance du champ exciteur revient à accentuer le phénomène de dissociation et donc à augmenter la quantité d'espèces réactives. Dans la compétition entre dépôt et gravure, la puissance est un paramètre important qui peut rendre prédominant l'un ou l'autre des phénomènes ^[70].

➤ Température du substrat

Elle influence principalement les réactions intervenant à la surface du substrat. Une hausse de la température du substrat favorise la mobilité de surface et la désorption des espèces adsorbées. Ceci conduit à une diminution de la vitesse de croissance et augmente en général la réticulation des matériaux ^[71]. Elle conditionne notamment le passage d'un mode de dépôt de type balistique (la molécule tombe et reste liée à la surface) à un mode aléatoire (la molécule tombe sur la surface et demeure mobile un certain temps avant de se fixer). Cette transition dépend bien sûr des réactivités de cette molécule et de la surface ^[72].

➤ Pression

La pression de travail doit être suffisamment élevée pour favoriser les réactions en phase gazeuse et limiter le bombardement ionique. La pression partielle de précurseur notamment ne doit cependant pas être trop importante pour éviter la formation de poudre par nucléation en phase gazeuse.

I.3.3.2. Paramètre de Yasuda W/FM

En 1954, Mc Carthy a publié une étude sur la production de radicaux dans un plasma micro-onde ^[73]. Il a utilisé un paramètre réduit combinant la pression, la puissance et le temps pour décrire le rendement de production des radicaux. Le plus connu et probablement le mieux étudié est le modèle semi-empirique pour la polymérisation plasma qui a été présenté par Yasuda et Hirotsu ^[74]. Ces auteurs ont proposé « le paramètre composé » W/FM dérivant de la puissance injectée W, du débit de monomère F et de la masse molaire du monomère M. Au lieu du terme « croissance de dépôt » (épaisseur déposée par unité de temps), ils ont utilisé le terme « rapport de conversion ». Avec l'aide d'un modèle cinétique simple, ils ont calculé la constante de réaction chimique pour divers hydrocarbures.

Le dépôt par plasma est basé sur les réactions entre les espèces réactives présentes dans un plasma. Ces dernières sont formées lors de l'activation du précurseur et au cours des réactions de recombinaison et sont dépendantes de la fragmentation du précurseur. Elles sont contrôlées par l'énergie apportée (représentée par la puissance injectée dans le plasma notée alors W) et la quantité de molécules se partageant cette énergie pour se fragmenter (représentée par la masse molaire M du précurseur (en g.mol⁻¹)) et son flux F (en mol.min⁻¹). Le paramètre W/FM est introduit par Yasuda en 1975 ^[53] et représente la quantité d'énergie apportée par unité de masse du précurseur. Les dépôts obtenus par plasma sont souvent largement dépendants du facteur W/FM et l'on distingue trois types de régime :

- W/FM faible ($< 10^{-6}$ J/kg), où le plasma est caractérisé par un déficit en énergie. Les molécules de précurseur sont peu fragmentées dans le plasma et la structure du précurseur est souvent largement conservée.
- W/FM ($>10^{-5}$ J/kg), où le plasma est caractérisé par un déficit en précurseur. La molécule de précurseur est fortement fragmentée et les dépôts obtenus dans ces conditions sont en général très peu hydrogénés.
- W/FM intermédiaire ($10^{-6} < W/FM < 10^{-5}$ J/kg), où il y a équilibre entre puissance fournie et quantité précurseur injectée, les propriétés des matériaux sont relativement stables dans toute cette zone.

La Figure 11 montre les résultats de rapports de conversion en fonction du paramètre composé ^[53].

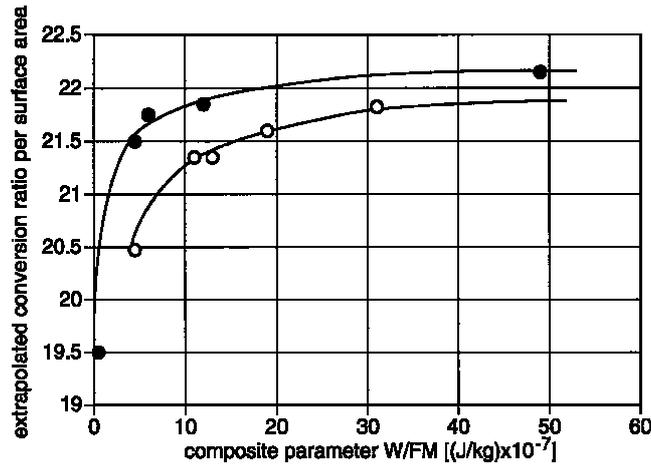


Figure 11 : Rapport de conversion (extrapolé à 0 K) en fonction du paramètre de Yasuda : Cercles pleins, perfluoro- 2-butyltetrahydrofurane; cercles vides : tetrafluoroethylene ^[53].

La région déficitaire en énergie et l'autre déficitaire en monomères (située au dessous de ces lignes) sont bien visibles sur la Figure 11. Ils ont comparé le paramètre composé critique, qui sépare les deux régions, avec les énergies de liaisons des molécules de monomères. Une bonne corrélation a été trouvée pour l'éthylène, le tetrafluoroéthylène et le perfluoro-2-butyltetrahydrofurane.

I.3.3.3. Type de réacteurs PECVD et RPECVD

Nous avons vu précédemment que deux types de CVD assistés plasma pour le dépôt existaient. Le type (a) est prédominant (Figure 10 du paragraphe I.3.3.1). Les équipements pour ce type de PECVD sont principalement : des réacteurs capacitifs, des réacteurs haute densité basse pression RF de type inductif, des réacteurs haute densité basse pression micro-onde de type ECR (Electron Cyclotron Resonance) ou DECR (distributed ECR).

Dans un système capacitif RF ou BF, le plasma est créé par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. L'électrode d'application de la puissance polarisée jouera le rôle d'une cathode, l'autre électrode, généralement liée à la masse, sera l'anode. Pour une application PECVD, on a tendance à positionner le substrat sur l'électrode à la masse. En effet, l'application d'une puissance RF engendre dans certaines conditions une autopolarisation de l'électrode de puissance. Ceci implique, dans le cas d'une gaine non collisionnelle, un bombardement ionique énergétique et significatif sur cette électrode ; L'énergie sera d'autant plus grande que la différence de potentiel entre le potentiel plasma et le potentiel d'autopolarisation sera élevée.

Les sources haute densité basse pression, comme leur nom l'indique, permettant d'obtenir des plasmas de forte densité électronique ($>10^{11} \text{ cm}^{-3}$) et fonctionnent à très basse pression (quelques Pa). Les plasmas ne sont pas entretenus cette fois par un champ capacitif mais un champ inductif. On peut citer entre autres des réacteurs de type ICP (Inductively Coupled Plasma), TCP (Transformer Coupled Plasma) et hélicon. Ces réacteurs présentent l'avantage de pouvoir découpler la partie création du plasma de la partie substrat avec un contrôle indépendant de l'énergie des ions bombardant le matériau en croissance.

Les réacteurs micro-onde de type ECR ou DECR sont équivalents aux sources précédentes, mais dans ce cas, un champ micro-onde entretient la décharge. Ils présentent sinon des caractéristiques équivalentes aux sources inductives avec une forte densité plasma, une basse pression et un contrôle indépendant des paramètres plasmas (flux) et d'énergie des ions bombardant le substrat.

Le réacteur hélicon est utilisé, à titre d'exemple, pour le dépôt de couches minces d'oxyde de silicium à partir d'organosiliciés. La pression de travail dans ce type de réacteur (source inductive) est de quelques Pa. Le réacteur DECR est utilisé, à titre d'exemple, pour le dépôt de couches minces de type DLC (Diamond Like Carbon, couche de carbon amorphe).

Un réacteur dérivant du précédent permet de définir la technique RPECVD comme PECVD Lointaine ou indirecte « Remote en anglais » ((b) Figure 10 du paragraphe I.3.3.1). Cette technique est une variante dans laquelle le substrat est placé à l'extérieur de la zone de création du plasma. Les avantages de cette approche sont : la réduction de la détérioration du substrat suite à l'exposition à des hautes températures, l'absence de bombardement ionique et des radiations énergétiques provenant de l'UV du vide ^[75,76,77].

Ainsi des espèces réactives dans l'état fondamental ou des états métastables de grande durée de vie sont nécessaires pour le processus de dépôt par la RPECVD. Ceux-ci sont produits dans la phase plasma et doivent être transportés près de la surface du substrat, ou au minima, au contact du monomère. Le plasma produit ces espèces et le flux les transporte à l'extérieur du plasma où ions et électrons se recombinent rapidement. Ainsi, les espèces neutres comme les radicaux ou d'autres espèces gazeuses métastables jouent le rôle le plus important dans le transfert de l'énergie plasma dans la zone de post-décharge lointaine. Le gaz vecteur excité atteint le réacteur par transfert de masse convectif et/ou diffusible. En principe, les monomères peuvent être injectés dans la zone plasma ou dans la zone de post – décharge lointaine. Souvent la deuxième version est préférée pour réduire le dépôt dans la

source plasma^[78] et éviter de perdre des espèces réactives. Le monomère en phase vapeur est alors pré-mélangé avec le gaz vecteur. Plusieurs réactions en phase gazeuse peuvent avoir lieu, menant aux molécules de précurseurs. Ces précurseurs, mais aussi les molécules de monomère, sont adsorbés sur la surface du substrat et peuvent réagir non seulement entre eux, mais aussi avec les espèces arrivant de la phase gazeuse. Par ces réactions, le film se forme. Parallèlement, des produits de réaction gazeux sont désorbés de la surface et sont évacués avec les espèces n'ayant pas réagi de la phase gazeuse vers l'extérieur du réacteur.

Les réacteurs RPECVD ont largement été utilisés pour déposer des matériaux organosiliciés diélectriques (de type ppTEOS^[79], ppHMDSO^[80], ppHMDSN^[81]). Ces types de réacteurs, avec précurseurs comme ceux cités avant (TEOS : tétraEthOxySilane [Si(OC₂H₅)₄], HMDSO : HexaMéthyleDiSiloxane [(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃], HMDSN : HexaMéthyleDiSilizane [(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃], DMS : DiMéthyleSiloxane) mélangés à un gaz plasmagène non «polymérisable» (O₂, N₂O, N₂, Ar, ou NH₃) déposent des films de type silice ou polysiloxane pour les deux premiers précurseurs et de type silice ou carbonitride de silicium pour le dernier. Ces films se déposent à des vitesses de croissance relativement lentes de l'ordre de 0,1 à 2 nm/s.

1.3.3.4. Procédé RPECVD développé au GéPIFRéM

Ce dernier type de procédé a été mis à profit pour le dépôt de matériaux organosiliciés sur la base d'un plasma d'azote et d'un monomère, le TMDSO.

Le procédé est à la base d'un certain nombre de travaux déjà mentionnés en terme de matériau. Voyons brièvement le détail de son fonctionnement.

Le monomère organosilicié est introduit en post-décharge en amont de la position du substrat. Son injection en aval de la décharge entraîne une réduction du nombre d'espèces réactives. Cependant, le transport du gaz excité dans le plasma vers des zones de décharge et de dépôt permet un meilleur contrôle des propriétés du dépôt^[82,83]. La zone de proche post-décharge n'est *a priori* pas exempte d'électrons, de particules chargés et de photons UV, dans le cas de N₂ (N₂⁺, N₃⁺, N₄⁺, e⁻, N, N₂^{* (1)}). Par contre, la post-décharge lointaine (PDL) est un milieu réactif, exempt de particules chargées et de photons UV, mais demeurant riche en atomes, radicaux libres et molécules dans différents états d'excitation à longue durée de vie. Dans ce cas, le substrat et la surface du dépôt en croissance n'est donc pas endommagé.

¹ N₂^{*} est une molécule N₂ excitée.

Des polymères plasma ont été déposés à partir du TMDSO (TetraMéthyleDiSilOxane) $O(SiCH_3H)_2$ par la technique RPECVD ^[84] où l'azote est le gaz plasmagène (débit à 1600 sccm) avec une vitesse de croissance de 3,3 nm/s pour un débit de monomère 5 sccm et un débit d'oxygène (comme gaz de transport) compris entre 1 et 80 sccm. Cette croissance atteint une valeur de 28 nm/s quand le débit du monomère est 160 sccm alors qu'aucun dépôt n'est observé quand il n'y a plus de gaz de transport sous une pression de 420 Pa et une puissance micro-onde injectée de 300 W. Cette valeur élevée de vitesse de croissance peut être expliquée par la présence de la liaison Si-H dans le monomère, ce qui provoque une étape d'initiation (abstraction d'un atome hydrogène par l'atome $N(^4S)$) plus rapide par rapport à d'autres polymères organosiliciés issus des monomères qui ne présentent pas cette liaison comme HMDSO et TEOS ^[85,86]. Nous discuterons ce point mécanistique dans le paragraphe suivant.

I.3.4. Chimie et mécanismes

I.3.4.1. Généralités

Le concept de polymérisation indique que les réactions élémentaires se produisant dans la polymérisation plasma sont la fragmentation de molécules monomères, la formation de sites radicalaires du monomère et la recombinaison des fragments actifs pour former un polymère. H. Yasuda a décrit ce processus comme l'étape rapide de croissance de polymères en raison de la fragmentation de monomères, qui arrivent dans la zone de décharge ^[53,87,88]. Ce processus est attribué aux types divers de collisions existant simultanément ou séparément dans la chambre de réaction.

Raisonnons en premier lieu sur le cas d'un monomère carboné. Si la fragmentation et la recombinaison coexistent dans le plasma, les molécules de départ pour la polymérisation plasma ne seront pas limitées aux composés non saturés comme des composés de vinyle, les composés saturés peuvent aussi induire le dépôt de polymères plasma. La fragmentation de ces molécules, dans le cas de composés carbonés, dans le plasma est représentée par deux types de réactions : l'élimination de l'atome hydrogène faible et la rupture de la liaison C-C (Figure 12). La lettre R représente la chaîne carbonée.

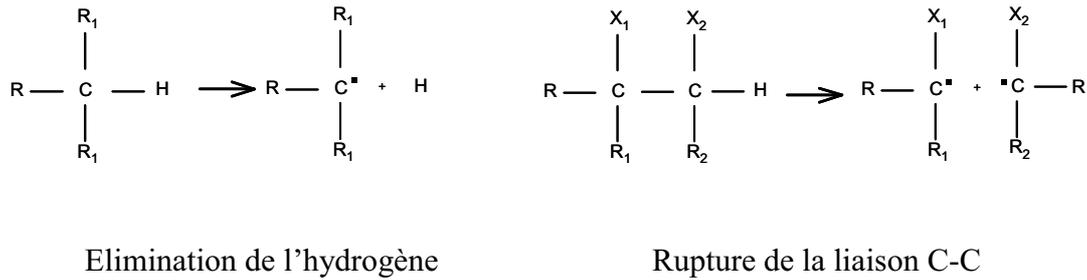


Figure 12 : Mécanisme de réaction de l'élimination de l'hydrogène et celui de la réaction de rupture de liaison C-C.

Notons que le phénomène initiant ces réactions peut être une collision avec émission énergétique, l'absorption d'une quantité d'énergie $h\nu$ ou une simple réaction d'abstraction chimique. L'élimination de l'hydrogène est considérée comme l'étape qui contribue au processus formant le polymère dans une polymérisation plasma.

La Figure 13 montre un schéma résumant le processus de formation de polymère comme proposé par H. Yasuda, qui peut être rapproché de l'élimination d'hydrogène et la rupture de la liaison C-C.

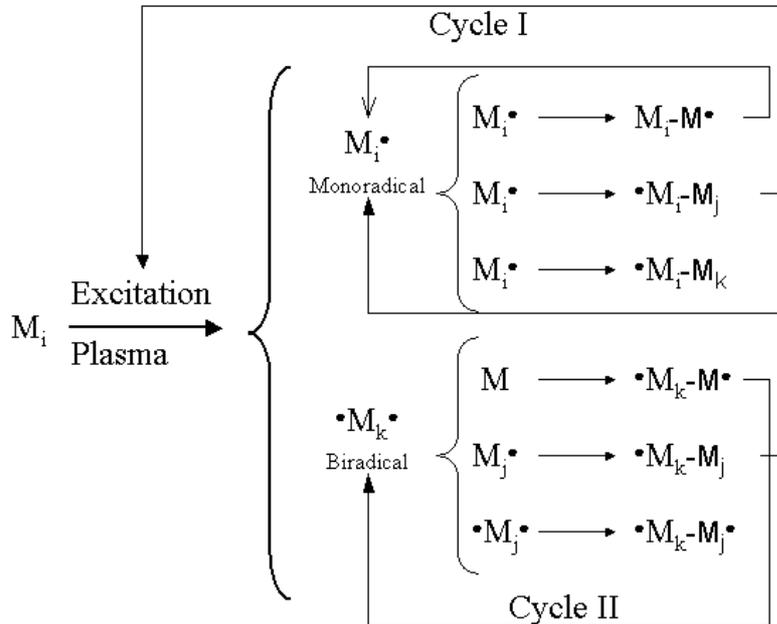


Figure 13 : Mécanisme de polymérisation plasma complet montrant l'étape de croissance bi-cyclique proposé par Yasuda ^[53]. Les indices i, j, k, indiquent simplement la différence dans la taille d'espèce impliquée (i = j est possible, si i = j = 1 correspond au monomère d'origine).

L'hydrogène est éliminé du monomère par les particules existant dans le plasma pour former les monoradicaux M_i^\bullet et les biradicaux $\bullet M_i^\bullet$. Ensuite, les radicaux peuvent se

recombinaison pour former des larges molécules avec ou sans radical. Le radical M_i^\bullet s'ajoute au monomère pour former un nouveau radical M_i-M^\bullet , et le monoradical M_i^\bullet peut se recombinaison avec un autre M_i^\bullet pour construire une molécule neutre ou stable $M_i-M_j^\bullet$. Le biradical est capable d'attaquer le monomère pour former le biradical $^\bullet M_k-M^\bullet$, ou se recombinaison avec un autre biradical pour construire un autre biradical $^\bullet M_k-M_k^\bullet$. Le nouveau monomère M_i-M_j est activé par le plasma pour former des mono- ou bi-espèces fonctionnelles. Le cycle I représente l'activation des réactions de produits synthétisés à partir des espèces activées monofonctionnelles, alors que le cycle II décrit la recombinaison du mono et du biradical pour former des radicaux plus grands.

1.3.4.2. RPECVD d'azote et mécanismes relatifs au ppTMDSO développés au GéPIFRéM

1.3.4.2.1. Caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement

Les caractéristiques physico-chimiques d'un plasma d'azote en écoulement sont fortement non homogènes. Les différentes zones le long de l'axe de l'écoulement, principalement mises en évidence dans un tel système pour des pressions de quelques centaines de Pa ^[89,90], sont représentées sur la Figure 14. Elles comprennent la zone de décharge (D), la zone d'ionisation secondaire (IS), la zone intermédiaire (ZI) et la zone de post-décharge lointaine (PDL). Ces trois dernières constituent la post-décharge.

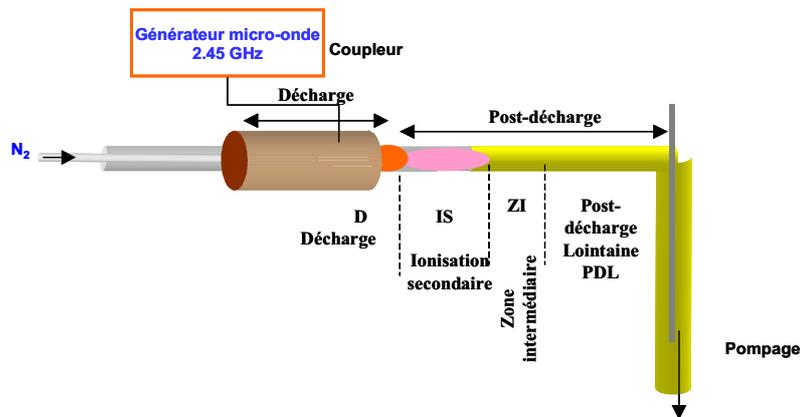
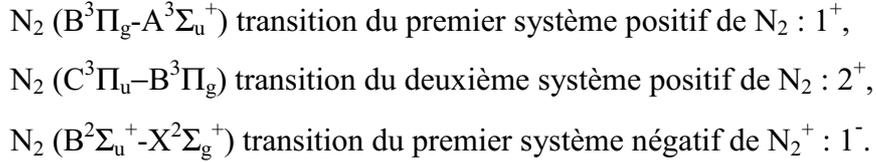


Figure 14 : Différentes zones caractéristiques d'un plasma d'azote en écoulement ^[36].

➤ **Zone de décharge (D)**

La décharge est une zone de très forte luminosité dans laquelle le plasma est entretenu et caractérisé par des hautes températures du gaz (700-1000 K) et des concentrations très élevées d'espèces excitées. Les émissions majoritaires présentes sont :



Elle produit, en grandes quantités (typiquement 1% des molécules dissociés à quelques centaines de Pa), des atomes d'azote, principalement dans l'état fondamental.

➤ **Zone d'ionisation secondaire (IS)**

Cette zone contenant des particules chargées en quantités significatives résulte d'une ionisation hors champ électrique. Elle apparaît après un espace sombre, présente les mêmes émissions que la zone de décharge et son aspect est de couleur rose. Elle est riche également en atomes et molécules vibrationnellement excitées.

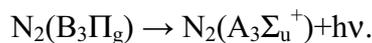
➤ **Zone intermédiaire (ZI)**

Elle constitue une zone de transition entre celle d'ionisation secondaire et la post-décharge lointaine. Elle est de couleurs rose ténu et jaune.

➤ **Zone de post-décharge lointaine (PDL)**

La post-décharge lointaine, exempte d'électrons et de particules chargées, n'est constituée que d'espèces neutres et riches en vecteurs d'énergie résultant de la relaxation globale de l'IS que nous précisons dans les sous paragraphes suivants. Elle est à température ambiante.

Dans un plasma d'azote, la PDL présente une émission lumineuse jaune désignée généralement sous le nom de luminescence de Lewis-Rayleigh ^[91]. L'observation spectroscopique montre qu'elle est due à la transition du premier système positif de l'azote suivant :



Du point de vue de la préservation de la surface du substrat, la PDL semble intéressante parce qu'elle n'est constituée que d'espèces neutres.

Les principales espèces présentes dans la PDL d'azote sont les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et, dans une moindre mesure, les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)^{[91]}$. Ces espèces actives à longue durée de vie résultent d'une cinétique complexe initiée dans la décharge et sont transportées dans la post-décharge par le flux.

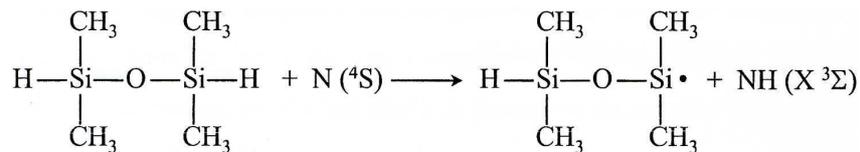
I.3.4.2.2. Mécanismes de polymérisation du pp TMDSO dans une PDL d'azote

Les radicaux sont principalement responsables de la polymérisation à cause de leur grande concentration relative, quel que soit le mécanisme de formation des films, Callebert *et al.* ont introduits dans une PDL d'azote soit le TMDSO seul, soit le mélange TMDSO/O₂. Les résultats de l'étude spectroscopique en phase gaz ^[92], les analyses spectroscopiques infrarouge et Raman du film ainsi que la détermination de la vitesse de croissance permettent de proposer un mécanisme à trois étapes : une étape d'initiation, une étape de propagation et une étape de terminaison.

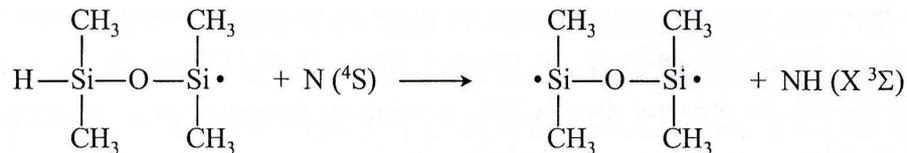
Il faut garder présent à l'esprit que les mécanismes proposés par ces auteurs sont fortement dépendants des rapports des débits des différents gaz.

➤ Mécanismes communs aux systèmes N₂/TMDSO et N₂/TMDSO/O₂

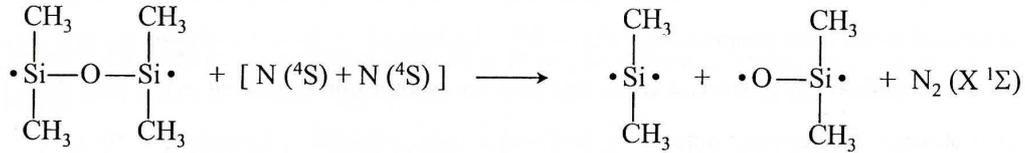
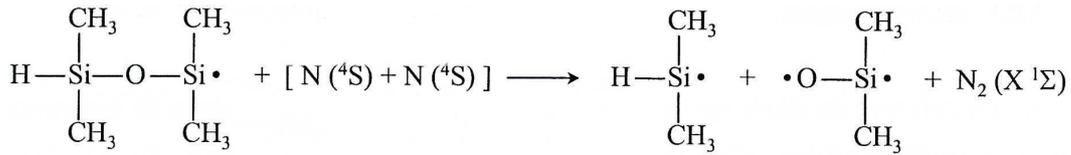
La première étape consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène labile par un atome d'azote pour former un monoradical suivant le mécanisme suivant :



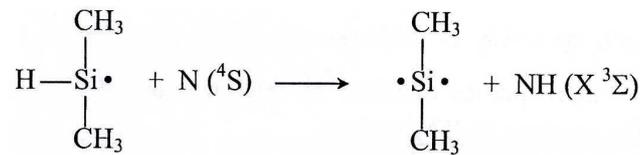
Cette réaction peut être suivie par l'abstraction d'un deuxième hydrogène menant à la formation d'un autre radical suivant ce mécanisme :



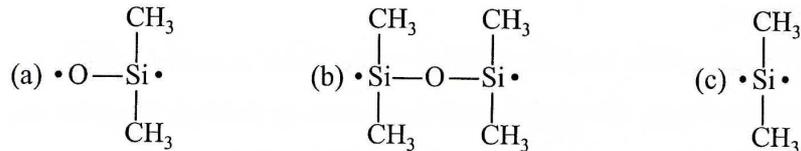
Le monoradical peut se fragmenter par collision avec deux atomes d'azote. Cette fragmentation peut être renforcée par l'effet inductif des groupes méthyle suivant les deux mécanismes suivants :



Le radical H-Si(CH₃)₂ peut réagir avec un atome d'azote par abstraction d'un atome d'hydrogène suivant la réaction :



Les principaux radicaux provenant de la dégradation du monomère sont :



Le radical (a) ou sa forme isométrique, le dimethylsilanone (CH₃)₂Si=O, principal produit de dissociation du TMDSO^[93], est très réactif dans un processus de polymérisation.

➤ Mécanismes du système N₂/TMDSO

Ce mécanisme est attribué aux réactions dans le système N₂/TMDSO par F. Callebert^[92, 84] et rappelé par A. Quédé dans sa thèse^[36] et se déroule suivant deux étapes :

➤ Etape de propagation

La structure du dépôt indique un départ des groupes méthyle des trois principaux radicaux obtenus précédemment. Ces radicaux réagissent avec deux atomes d'azote et/ou une molécule d'azote par étape successive en arrachant un méthyle. Les radicaux obtenus respectivement à partir des radicaux (a), (b) et (c) sont : •O—Si: , : Si—O—Si: et Si:.

➤ Etape de terminaison

La structure du dépôt, qui est réticulée, provient de la recombinaison de fragments courts et multiradicalaires, d'où la faible vitesse de croissance des dépôts. De plus, ces radicaux doivent posséder un site d'oxygène disponible pour la création d'un pont oxygène. Le seul radical ayant cette propriété est $\bullet\text{O}-\text{Si}\cdot$, le radical $\cdot\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdot$ en est une source. De plus, le radical (b) possédant deux fois plus de méthyle que le radical (a), il faut deux fois plus d'atomes d'azote pour obtenir $\cdot\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdot$ que $\bullet\text{O}-\text{Si}\cdot$. Le radical $\cdot\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\cdot$ ne joue donc pas, à priori, un rôle important dans la polymérisation elle-même. Les autres radicaux produits, tel que $\bullet\text{CH}_3$, réagissent avec l'azote pour former des radicaux diatomiques telles que $\bullet\text{CN}$ ou $\cdot\text{CH}$ observés en émissions antérieurement.

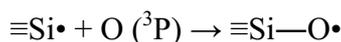
➤ Mécanismes du système $\text{N}_2/\text{TMDSO}/\text{O}_2$

En présence d'oxygène, la structure de dépôt de type polysiloxane indique la présence de groupes méthyle et silanol.

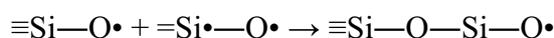
Les atomes d'oxygène, très réactifs, sont en compétition avec les atomes et les molécules d'azote dans les étapes d'initiation et d'abstraction de méthyle. Dans les étapes d'initiation, l'abstraction d'hydrogène par l'oxygène donne $-\text{OH}$ et H_2O .

➤ Etape de propagation

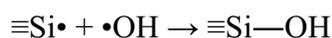
L'oxygène peut réagir rapidement avec les radicaux (a), (b) et (c) comme suit :



Les radicaux (b) et (c) participent donc à la polymérisation de façon très efficace :



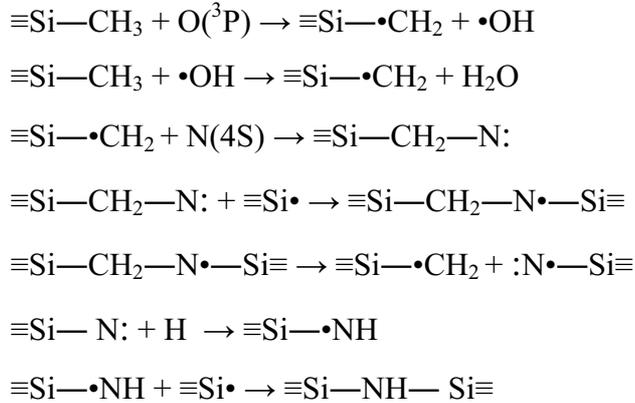
➤ Etape de terminaison



En présence d'oxygène, les radicaux étant plus longs, la vitesse de croissance des dépôts est plus élevée.

➤ Fixation d'azote

Les spectres infrarouges révèlent la présence d'azote dans une structure silazane $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$ lorsque le débit de TMDSO est supérieur ou égal à celui d'oxygène non nul. Cette fixation d'azote a donc besoin d'intermédiaires oxygène pour avoir lieu. L'intermédiaire le plus probable est le groupe hydroxyle $\bullet\text{OH}$, comme le montrent les réactions suivantes :



Cette fixation d'azote demeure néanmoins peu importante et la stabilité des pont Si-NH-Si est fragile du fait de l'hydrolyse

La préparation des surfaces des films organosiliciés déposés est, dans notre cas, nécessaire afin d'améliorer les qualités des contacts des lignes de propagation hyperfréquence, d'obtenir dans certains cas une surface biocompatible (énergie de surface élevée). Passons en revue un certain nombre d'aspect concernant les traitements de surfaces, ses applications et plus particulièrement le traitement de surface assisté par plasma ainsi que les différents résultats obtenus au sein de notre laboratoire.

1.4. Traitement des surfaces

1.4.1. Généralités

La modification de la structure chimique, la réactivité et les liaisons de surfaces de polymères a une importance technologique considérable dans les secteurs requérant des couches protectrices, l'adhésion ou la compatibilité biomédicale. Elle s'opère par une modification purement superficielle, ou par une transformation en volume tout en restant à des profondeurs inférieures à un micron.

Ce traitement de surface peut être utilisé pour modifier la surface d'un polymère ou d'un matériau pour améliorer l'adhésion ou la mouillabilité, fournir une couche de barrière de diffusion, ou réduire au minimum la dégradation d'une surface de polymère. Une

caractéristique unique du traitement de surface par plasma est que la structure de la surface du polymère peut être sélectivement modifiée pour une application spécifique tandis que les propriétés dans le volume du polymère sont inchangées, par exemple, par la polymérisation de film mince à la surface d'un matériau. Cependant, il doit être noté que la complexité du plasma lui-même rend difficile de démêler les mécanismes responsables de la modification de surface, sans les techniques diagnostiques nécessaires.

De articles récents ^[94,95,96,97,98] sur les surfaces de polymères recensent les raisons les plus pertinentes pour l'emploi d'une modification de surface de polymères :

- a. Produire des groupes fonctionnels à la surface pour des interactions spécifiques avec d'autres groupes fonctionnels,
- b. Modifier l'énergie superficielle, pour augmenter l'hydrophilie ou l'hydrophobie,
- c. Améliorer l'inertie chimique,
- d. Introduire des réticulations à la surface,
- e. Enlever des couches de faible épaisseur ou des polluants,
- f. Modifier la morphologie de surface - l'augmentation ou la diminution de la cristallinité et/ou la rugosité de surface,
- g. Augmenter la conductivité électrique superficielle,
- h. Modifier la teinte (couleur).

Parmi plusieurs techniques utilisées pour le traitement de surface, nous citons les techniques classiques et celles assistés par plasma :

- **Techniques classiques**

Des techniques de modification de surface communes incluent des traitements par la flamme, les photons, les faisceaux électroniques et ioniques, les radiographies, les rayonnements et les méthodes chimiques humides.

Dans le traitement par flamme, les espèces excitées sont produites à de hautes températures (1000-2000°C), et réagissent alors avec la surface par contact. Cela mène principalement à augmenter la concentration d'oxygène sur la surface, ce qui est considéré comme un avantage par rapport à d'autres techniques de traitement ^[99]. La principale application de traitement par flamme sur les polymères est d'améliorer l'adhésion ou augmenter l'imprimabilité dans l'industrie des polymères. Un des désavantages de cette méthode est la température, qui peut créer une hétérogénéité superficielle et ne peut pas ainsi être appliquée à toutes les gammes de matériaux.

La décharge couronne est une forme de traitement plasma, exploitée à la pression atmosphérique, utilisée largement pour augmenter les propriétés adhésives. Cette décharge est largement utilisée pour traiter des films plastiques et des containers coniques [57,100]. Cette forme de traitement est limitée à un petit secteur, ce que l'on peut voir comme un inconvénient par rapport à d'autres méthodes de traitement.

Les méthodes chimiques comme la gravure, l'acide chromique ou sulfurique ont aussi été utilisés pour modifier des surfaces, qui restent défavorables en raison de plusieurs problèmes environnementaux et un long temps du processus [101,102].

- **Techniques plasma**

Le traitement de surface par plasma est un type de modification de surface qui est déjà très utilisé et en plein essor. Le traitement plasma englobe n'importe quelle forme de traitement de surface dans lequel un matériau est exposé à un gaz ionisé (sa décharge, sa post-décharge ou à sa post-décharge lointaine). Cela inclut tant le traitement couronne que par flamme (forme énergétique la plus basse). Cependant, le traitement plasma se différencie des autres méthodes, par la large palette des conditions de traitement. Des gaz non-polymérisables comme l'oxygène, l'argon, l'hélium, l'hydrogène et l'azote ont été utilisés pour le traitement de surface [99,103,104,105,106]. La modification de la surface peut aussi être obtenue par un dépôt en couche ultra mince [107].

La modification de surface par plasma a été employée dans la réduction de la friction et striction dans des dispositifs micro électromécaniques (MEMS) [108,109,110,111], dans le changement de la mouillabilité de surface [112], dans les biomolécules attachantes [113], dans la réduction de l'adsorption de protéine non spécifique sur une surface [114,115,116,117] et dans des microcanaux [118,119,120,121].

Le traitement plasma de polymères est intensivement étudié pour améliorer les propriétés de surface de certains matériaux. Diverses études sur le traitement de surface par plasma ont été menées. Citons notamment le traitement de surface en post-décharge N₂/O₂ de films de polyimide [122] afin d'améliorer la tenue en température du polymère après métallisation, le greffage par plasma d'un copolymère styrène-anhydride maléique (20 min au lieu de 24 h) sur un film de PET en vue de modifier des membranes nanoporeuses.

Comme les circuits intégrés de très grande échelle continuent à diminuer, la réduction des pertes de permittivité exige un matériau à basse constante diélectrique (low k) qui peut

réduire la capacité parasite d'intercommunications entre les multicouches. Dans les années récentes, beaucoup d'études sur des films organiques et inorganiques pour les matériaux diélectriques ont été mentionnées [123,124,125,126,127].

I.4.2. Traitement des couches minces organosiliciées par plasma

Des processus de modification de surface dans le plasma en utilisant des monomères organosiliciés fonctionnels sont étudiés largement [128,129,130,131,132] dont les résultats ont montré que la fragmentation, aussi bien que des réactions de réticulations, prédominent dans le processus de formation de polymère plasma. Ces processus par traitement plasma sont capables d'amener une certaine modification à l'énergie de surface adéquate pour la réalisation d'un collage et à une fonctionnalisation de surface.

Les différents matériaux (PMMCA, BCB, SU8) ou le PDMS par collage à froid de polymère ont été largement testés pour réaliser des microcanaux.

L'utilisation de polydiméthylsiloxane (PDMS), organosilicié moins riche en carbone que le ppTMDSO, dans la lithographie a étendu le domaine de la microfabrication aux laboratoires chimiques avec tous ses avantages uniques, [133,134] incluant la miniaturisation de flux des méthodes analytiques dans des dispositifs de laboratoire-sur-puce. Cependant, la nature hydrophobique du PDMS est un inconvénient dans des systèmes microfluidiques, particulièrement quand ils sont utilisés pour l'analyse d'échantillons biologiques. Pour modifier les propriétés hydrodynamiques d'un liquide s'écoulant dans des microcanaux à base de PDMS, l'hydrophobie et la charge superficielle des microcanaux doivent être changées [123]. Les surfaces traitées par plasma regagnent progressivement leurs propriétés hydrophobes après exposition à l'air. Ce processus de rétablissement a été mis en évidence par des mesures d'angle de contact et en explorant les couches extrêmes de la surface du PDMS pendant le processus de vieillissement.

Un autre moyen de produire des films SiO_x sur des polymères est de traiter la surface d'un polymère plasma organosilicié dans des plasmas de décharges d'oxygène [34,135]. Ce processus est fréquemment décrit comme une étape de gravure organique qui mène à des films qui ressemblent à SiO_x ($x \sim 2$).

De récents travaux montrent que le traitement de surface des polymères organosiliciés ppHMDSO (polymère plasma HexaMethylDiSiloxane) sous plasma oxygéné ou en mélange

oxygène/argon diminue la rugosité de ces films, l'épaisseur des films et le taux de carbone dans le film ^[136,137]. Ces Phénomènes sont comparables à ceux obtenus par un traitement thermique (sous atmosphère d'argon) sur des ppTEOS (TetraEtoxySilane) jusqu'à une température de 700°C (avec une rampe de 5°C/min) sachant que pendant ce traitement, les craquements, les fissures, les fentes ou les délaminages étaient absents sur la surface des films.

Le matériau ppTMDSO est réalisé pour être capable de présenter une composition de surface qui peut être greffée (catalyseur, protéine, métal...) et des propriétés en volume adéquates pour la réalisation des microcanaux et effectuer des mesures en TéraHertz. La présence de groupes méthyles (-CH₃) dans le polymère lui confèrent des propriétés hydrophobes fortes et sont potentiellement un obstacle au greffage, au collage à froid et à la nouvelle fonctionnalisation souhaitée.

Les résultats montrent la dégradation de l'angle d'une goutte d'eau de 93° à 6° après oxydation dans un plasma RIE (Reactive Ion Etching) d'oxygène avec une puissance de 50 W, 50 sccm d'O₂, à une pression de 150 mTorr pour une durée de 15 secondes ^[8].

Supiot et *al* ont étudié le traitement de surface des films organosiliciés, y compris le ppTMDSO, dans différents réacteurs. Le traitement de ce dernier dans une post-décharge d'un plasma micro-onde N₂/O₂ a bien montré la transformation du film polysiloxane en un autre de type silice. Cette transformation agit sur les propriétés diélectriques, la structure et la densité du film ^[34].

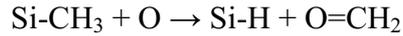
Supiot et *al* expliquent, dans leurs études, la différence entre les traitements dans une post-décharge lointaine d'un plasma d'azote seul et celle d'azote mélangé avec l'oxygène pour des temps allant de quelques minutes à plusieurs heures ^[138]. Ces auteurs ont montré que, quelle que soit la nature de la post-décharge, la consommation des espèces oxygénées est évidente et elle est attribuée à la porosité importante des films induite par la gravure. Ainsi, ils ont montré que l'exposition de ces films à une post-décharge lointaine d'un plasma d'azote mélangé avec l'oxygène, induit une action lente et non limitée, sur les groupes méthyles amenés par les espèces N (⁴S) et N_xO_y pour une durée de 11 heures. Le Tableau II ^[138] présente les différentes réactions qui peuvent être établies lors de cette décharge plasma.

Réactions	Coefficients de réaction
1) $N(^4S) + N(^4S) + M_i \rightarrow N_2(^5\Sigma_g^+) + M_i \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + M_i$	$K_1 = 2,7 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ [139]
2) $N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$K_2 = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [140]
3) $N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$	$K_3 = 2,43 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ [141]
4) $N_2(B^3\Pi_g) + O_2 \rightarrow \text{Produits}$	$K_4 = 1,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [140]
5) $N(^4S) + O_2 \rightarrow NO + O(^3P)$	$K_5 = 8,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [142]
6) $NO + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	$K_6 = 1,1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [143]
7) $N(^4S) + \text{Parois} \rightarrow \frac{1}{2} N_2$	K_7 [139,144,145]
8) $O(^3P) + \text{Parois} \rightarrow \frac{1}{2} O_2$	K_8 [145]

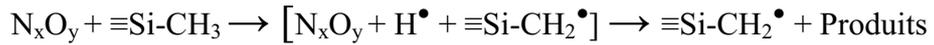
$M_i = N_2(X^1\Sigma_g^+), O_2$

Tableau II : Principales réactions concernant la cinétique de $N_2(B^3\Pi_g)$ et les espèces impliquées dans une post-décharge d'un plasma N_2/O_2 .

Le film organosilicié ppTMDSO tend à perdre son carbone du fait la présence d'oxygène atomique dans la post-décharge lointaine selon un mécanisme suivant :



Dans le domaine de la post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 , beaucoup d'espèces sont présentes (Tableau II). Une compétition entre les atomes d'azote et les espèces oxygénées N_xO_y (y entier non nul) s'instaure, probablement à l'avantage de ces dernières. Une de leur action principale est la dégradation des groupement méthyles par l'abstraction des atomes d'hydrogène [146,147] suivant le mécanisme suivant :



Par ailleurs, les résultats de mesure des énergies de surface pour un matériau ppTMDSO (500nm d'épaisseur, traité 2 heures) publiés par Supiot et al [34] n'avaient pas montré de changement dans l'état de surface après le traitement par un processus PDL d'un plasma N_2/O_2 . En effet, du fait que le film déposé ne contient pas des grandes concentrations de groupes de Si-H et que les chaînes polymères y sont relativement longues, celui ci demeure stable. Les groupes méthyle peuvent être vus comme étant les principaux groupes à la surface de la couche. Le film déposé présente une faible énergie de surface similaire de celle du polymère traité. Ceci peut être expliqué par la faible concentration de liaison Si-H dans le polymère tel que déposé qui présentent des chaînes linéaires longues. Le réarrangement de chaînes après le traitement peut aussi jouer un rôle au travers des groupements méthyle résiduels, par leur émergence après migration vers la surface et la présence Si-OH polaires.

L'interaction avec un environnement riche en groupements O-H peut expliquer le comportement superficiel non-polaire ^[34].

Etudier les mécanismes de transformation des matériaux a été l'objet de plusieurs travaux. Nous l'avons montré, l'atome d'oxygène réagit sur la chaîne des polysiloxanes. Quelques modèles s'appuyant sur l'oxydation par voie thermique ou par plasma peuvent être considérés à titre d'illustration.

Dans le fameux modèle de Deal-Grove ^[148] dans le cas de l'oxydation thermique sèche de Si, l'hypothèse que les molécules d'oxygène migrent via les sites de la matrice de SiO₂ et que la réaction a lieu à l'interface Si/SiO₂ permet de rendre compte de l'expérience dans un certain nombre de cas.

Les travaux très probants de Ligenza et Spitzer ^[149,150] concernant le traçage du transfert de l'oxygène dans la couche d'oxyde ont constitué une avancée. Un oxyde Si¹⁶O₂ d'épaisseur 600 nm est exposé à courant de ¹⁸O, la croissance d'épaisseur supplémentaire restant très faible. Les auteurs relatent que l'échange ¹⁸O-¹⁶O intervient uniformément dans l'oxyde. Ils ont expliqué que SiOH agit comme un produit intermédiaire provoquant le phénomène d'échange d'oxygène. Pfeffer et al. ^[151] ont montré que l'implantation de ¹⁸O induit un échange semblable pendant la diffusion de l'eau dans SiO₂.

D'autre part, l'oxydation thermique dans un oxygène sec n'a pas montré l'échange distincte d'oxygène avec la région d'oxyde ^[152,153,154]. Ces résultats indiquent clairement que l'oxygène migre interstitiellement vers l'interface Si/SiO₂ sans réaction avec les particules dans l'oxyde. Cependant, même dans ces cas, l'échange d'oxygène a été observé près de la surface très externe de l'oxyde.

La différence fondamentale a été démontrée entre une oxydation thermique et une oxydation par plasma (décharge micro-onde) dans le modèle de Kimura ^[154], toujours sur le silicium. Dans une oxydation thermique, les molécules d'oxygène (O₂) migrent interstitiellement sans réaction avec la couche d'oxyde. En revanche, durant une oxydation par plasma, les atomes d'oxygène (O), capables de casser le pont Si-O assurent l'échange entre l'oxygène et la couche d'oxyde.

Le modèle de Peeters et Li ^[155], plus généralisé que celui de Deal et Grove, a introduit la recombinaison des atomes d'oxygène durant leur diffusion dans la matrice de SiO₂. Ce modèle était repris par Clergereaux et al ^[136] pour expliquer la transformation de films ppHMDSO sous un plasma d'O₂ (décharge continue et micro-onde plasma).

Quant au mécanisme de diffusion de l'oxygène atomique dans la chaîne d'un polymère ppTMDSO, ce modèle n'a pas été étudié jusqu'à présent et sera abordé dans le cadre de ce travail.

1.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de positionner le cadre de notre étude. Nous avons rappelé des généralités concernant les biocapteurs, l'hyperfréquence terahertz, les principaux matériaux utilisés pour les réaliser, le dépôt chimique en phase vapeur, la PECVD, et la RPECVD. La bibliographie a montré l'utilité des matériaux organosiliciés pour cette technologie.

Parmi ces matériaux, le ppTMDSO, matériau déposé par un procédé développé au laboratoire GéPIFRÉM, semble tout à fait adapté. En effet, les travaux de V. Mille ont montré que la combinaison Si-ppTMDSO est une bonne candidate pour le couplage entre la propagation THz et la circulation microfluidique. L'intérêt est de déposer un polymère qui présente cette faible constante diélectrique et peut être déposé massivement en une seule couche (allant jusqu'à des dizaines de μm). Nous avons rappelé les principaux résultats, concernant les liens établis entre les propriétés de la post-décharge lointaine d'un plasma d'azote, les mécanismes et la croissance des films ppTMDSO. Deux espèces sont particulièrement importantes par la réaction de polymérisation : N et O.

Le traitement par plasma semble également adapté pour modifier la morphologie de surface des matériaux, nécessaire à la une amélioration de la qualité d'interface des films. Une étude, menée au laboratoire GéPIFRÉM, concerne le traitement des films ppTMDSO dans une post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 . Peu d'études ont été publiées sur le traitement par plasma de ppTMDSO, par contre d'autres travaux expliquent les mécanismes de diffusion interstitielle des atomes d'oxygène à travers la couche d'oxyde formée sur un substrat de Si, exposé à un traitement thermique ou à un plasma d'oxygène. Nous pouvons ainsi penser que les phénomènes sont semblables dans notre cas.

Après ce premier bilan, la suite de ce manuscrit développera le contenu des travaux relatifs au dépôt de ppTMDSO et sa transformation par plasma dans une post-décharge N_2/O_2 . Voyons tout d'abord, les éléments descriptifs des dispositifs, techniques et méthodologie mise en œuvre dans ce travail.

Bibliographie

-
- [1] M. L. Roukes, "Nanoelectromechanical Systems" presented at Solid State Sensor and Actuator Workshop, Hilton Head Island, South Carolina, USA (2000).
- [2] D. Wang, S. G. Thomas, K. L. Wang, Y. Xia, and G. M. Whitesides, *Applied Physics Letters*, vol. 70, p.1593-1595 (1997).
- [3] R.S. Shawgo, A.C. Richards Grayson, Y. Li and M.J. Cima, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6, p.329 (2002).
- [4] K.D. Wise, *Integrated sensors, microactuators, and microsystems (MEMS)*, *Proc. IEEE* 86, p.1531 (1998).
- [5] D. Linder, Microsystems for chemical and biological applications, *MRS Bull.* 26, p.333 (2001).
- [6] G.M. Whitesides, E. Ostuni, S. Takayama, X. Jiang and D.E. Ingber, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 3, p.335 (2001).
- [7] C. Trans-Minh, *Les Biocapteurs*, édition Masson, *Collection mesure physique* (1991).
- [8] V. Mille, Thèse n° 4044, Université de Sciences et de Technologies de Lille (2005).
- [9] R. Bashir, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 56, p.1565 (2004).
- [10] M.J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, CRC Press, Boca Raton, FL (2002).
- [11] G.T.A. Kovacs, *Micromachined Transducers Sourcebook*, WCB/McGraw-Hill, Boston, MA (1998).
- [12] Y. Xia and G.M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28, p.153 (1998).
- [13] B. Ekström, G. Jacobsen, O. Öhman, H. Sjödin, international patent WO 91/16966, (1990).
- [14] Georges Whitesides, « *The right size in nanobiotechnology* », *Nature Biotechnology*, 21, 10, p.1161-1165 (2003).
- [15] C.S. Effenhauser, G.I. Bruin, A. Paulus, M. Ehrat, *Anal. Chem.*, 69, p.3451-3457 (1997).
- [16] M. Despont, H. Lorenz, N. Fahmi, J. Brugger, P. Renaud, P. Vettiger, *Proc. MEMS 97*, Nagoya, Japan, p.518-523 (1997).
- [17] H. Lorentz, M. Despont, N. Fahrni, J. Brugger, P. Renaud, P. Vettiger, P., *Sensors Actuators, A* 64, p.33 (1998).

-
- [18] L.J. Guerin, M. Bossel, M. Demierre, S. Calmes, P. Renaud, Proc. 1997 IEEE int. Conf. *Solid-State Sens. Actuators*, Chigago, IL, p.1419-1422 (1997).
- [19] D.S. Armbrust, *DUMIC Proceedings*, p.90 (1998).
- [20] S. Wolf and R. Tauber, 2nd generation low k dielectrics see in "Silicon Processing" Vol. 1, *Lattice Press*, p.793 (2000).
- [21] M.P. Petkov, M.H. Weber, K.G. Lynn, K.P. Rodbell and S.A. Cohen, *J. Appl. Phys.* 86, p.3104 (1999).
- [22] R H Baney, M. Itoh, A. Sakakibara and T Suzuki, 1995 *Chem. Rev.* 95, p.1409 (1995).
- [23] R. Vrtis, M. O'Neill, J. Vincent, L. Lukas, B. Peterson, M. Bitner et E. Karwacki, *la Mère. Res. Soc.* 766, p.259 (2003).
- [24] V. Rouessac, L. Favennec, B. Rémiat, V. Jousseume, G. Passemard and J. Durand, *Microelectro. Engineer.* 82, p.333 (2005).
- [25] A. Grill et al., IBM, *US Patent* n °6,790,789, 2004.
- [26] A. Grill, *J. Appl. Phys.* 93, p.1785 (2003).
- [27] A. Grill and D. Neumayer, *J. Appl. Phys.* 94, p.6697 (2003).
- [28] L. Favennec, V. Jousseume, V. Rouessac, F. Fusalba, J. Durand and G. Passemard, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 7, p.277 (2004).
- [29] G. Giroult-Matlakowski et al. *J. Vac. Sci. Techno. A* 12, p.2754 (1994).
- [30] D. Kitayama et al. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 34, p.4747 (1995).
- [31] A. Quédé, B. Mutel, P. Supiot, C. jama, O. Dessaux, R. Delobel *Surf. Coat. Technol.* 180-181, p.265-270 (2004).
- [32] L. Guillou, P. Supiot, V. Le Courtois, *Surf. Coat. Technol.* V.202, p.4233-4241 (2008).
- [33] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand *High. Temp. Chem. Processes* 4, p.67-73 (1995).
- [34] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.* 3, p.100 (2006).
- [35] E. Vestiel, Thèse de doctorat, Université de Sciences et Technologies de Lille (2001).
- [36] A. Quédé, Thèse de doctorat de l'Université de Sciences et de Technologies de Lille1.
- [37] L. Martinu and D. Poiras, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, p.2619 (2000).
- [38] L. Zajickova, V. Bursikova, V. Perina, A. Mackova, D. Subedi, J. Janca and S. Smirnov, *Surf. Coat. Technol.* 142/144, p.449 (2001).
- [39] M. Maisonneuve, Y. Segui and A. Bui, *Thin Solid Films*, 33, p.35-41 (1976).
- [40] J.S. Sandved and K. Kristiansen, *Vaccum*, 27, p.235 (1977).

-
- [41] A.G. Erlat, B.-C. Wang, R.J. Spontak, Y. Tropsha, K.D. Mar, D.B. Montgomery and E.A. Vogler, *J. Mater. Res.* 15, p.704 (2000).
- [42] P. Fayet, C. Holland, B. Jaccoud, A. Roulin, in: Society of Vacuum Coaters (Eds), *38th Annual Technical Conference, Chicago, USA, April 1995, Annual Technical Conference Proceedings*, p.15 (1995).
- [43] G. Czeremuszkina, M. Latrèche, M.R. Wertheimer and A.S. da Silva Sobrinho, *Plasmas Polym.* 6, p.107 (2001).
- [44] E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet and L. Cot, *Appl. Surf. Sci.* 187, p.326 (2002).
- [45] B. Janocha, D. Hegemann, C. Oehr, H. Brunner, F. Rupp and J. Geis-Gerstorfer, *Surf. Coat. Technol.* 142/144, p.1051 (2001).
- [46] E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, F. Fracassi and R. d'Agostino, *Prog. Org. Coat.* 46, p.107 (2003).
- [47] A.M. Wrobel and M. Kryszewski, *Paper presented at IUPAC International round table on PP and surface treatment, Limoges, France* (1977).
- [48] A.M. Wrobel and M. Kryszewski, *Paper presented at Symposium on plasma Polymerization, 176th ACS National Meeting, Miami Beach, Florida* (1978).
- [49] P.K. Thien, G. Smolinsky and R.J. Martin, *Appl. Optics*, 11, p.637 (1972).
- [50] P.K. Thien, S. Siva-Sanseverino, R.J. Martin, and G. Smolinsky, *Appl. Phys. Letters*, 24, p.547 (1974).
- [51] L.A. Arzimovich, *Elementary Plasma Physics* 1965 (originally published in Russian, 1963).
- [52] F.F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 1, *Plasma Physics*. (1984).
- [53] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*. Academic Press (1985).
- [54] M.C. Kelley, R.A. Heelis, *The Earth's Ionosphere: Plasma Physics and Electrodynamics*. Academic Press (1989).
- [55] Y. Eliezer, S. Eliezer, *The Fourth State of Matter: An Introduction to the Physics of Plasma* (1989).
- [56] R. Howes, A.F. (eds.), *The Energy Sourcebook, A Guide to Technology, Resources, and Policy*. New York: American Institute of Physics: (1991).
- [57] R. D'Agostino, F. Cramarossa, F. Fracassi, F. Illuzzi, *Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, San Diego, CA, p.163 (1990).

- [58] Web site: www.plasmacat.com
- [59] A.W. Koch, M. Capitelli, C. Corse, *plasma technology*, Eds. Plenum Press, New York, p.109 (1992).
- [60] Vapor deposition R.C.F. Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher, Eds., John Wiley and Sons, New York (1996).
- [61] Y. Catherine, P. Couderc, *thin solid films*, 1986, Vol. 144, p.265 (1986).
- [62] H. Deutsch, H. Kersten, S. Klagge, and A. Rutsher, *on the temperature dependence of plasma polymerization contribution of plasma physics*, Vol. 28, p.149 (1988).
- [63] W. Möller, *Applied Physics A (Solids Surf)*, Vol 59, p.527 (1993).
- [64] N. Fourches, G. Turban, *thin solid films* 240, p.28 (1994).
- [65] N. V. Mantzaris, E. Gogolides, A.G. Boudouvis, A. Rhallabi, and G. Turban, *Journal of Applied Physics*, , Vol. 79, p.3718 (1996).
- [66] C. Godet, T. Heitz, J. E. Bourrée, B. Drévilion., C. Clerc, *Journal of Applied Physics* Vol. 84, Iss.7, p.3919-3932 (1998).
- [67] <http://plasmas.agmat.asso.fr/technologie/procedes.htm> (mai 2007).
- [68] A. Goulet, C. Vallée, A. Granier, G. Turban, *Journal Vacuum Science Technology A* 18(5), p.2728 (2000).
- [69] A. Galerie, *Traitements de surface en phase vapeur*, Hermes Sciences, Lavoisier (2002).
- [70] H. Yasuda, *J. Macromol. Science Chemistry*, Vol.10, N°3, p.383-420 (1976).
- [71] J. Robertson, *Diamond like amorphous Carbon, a review Material science and engineering*, Vol. 37, p.129-281 (2002).
- [72] T. Panczyk, T.P. Warzocha, W. Rudzinski, *Appl. Surf. Sci.*, 254, p.2285-2291 (2008).
- [73] R.L. McCarthy, *J. Chem. Phys.* 22 (8), p.1360-1365 (1954).
- [74] H. Yasuda, T. Hirotsu ; J. Polym. Sci. : *Polym. Chem.* 16, p.743-759 (1978).
- [75] G. Lucovsky, D.V. Tsu, R.A. Rudder, R.J. Markunas, in: J.L. Vossen, W. Kern (Eds.), *Thin Film Processes II Academic Press*, San Diego, Chapter IV-2 (1991).
- [76] W. Kulisch, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1-3), p.193-201 (1993).
- [77] D. Korzec, D. Theirich, K. Traub, F. Werner, J. Engemann, *Surf. Coat. Technol.* 74/75, p.67-74 (1995).
- [78] M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* 71(9), p.4173-4189 (1992).
- [79] H.J. Frenck, E. Oesterschulze, R. Beckmann, W. Kulisch, R. Kassing, *Mater. Sci. Eng.*, A139, p.394 (1991).

-
- [80] A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, S. Rebiai, Y. Segui, *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, p.162-165 (2003).
- [81] H.J. Frenck, C. Rau, S. Bürkner, R. Beckmann, W. Kulisch, R. Kassing, 10th symposium on Plasma Chemistry, Bochum, vol.3, p.24-28 (1991).
- [82] G. Lucovsky, D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol*, A, 5, p.2231 (1987).
- [83] O. Dessaux, P. Goudmand, Congrès Int. Micro-ondes et Hautes Fréquences, Nice, CFE II, p. 57 (1991).
- [84] F. Callebert, P. Supiot, P. Goudmand, O. Dessaux, 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, p. 1493 (1993).
- [85] C. Jama, thèse n°1554, Université de Lille I (1993).
- [86] J.D. Quensierre, C. Jama, E. Radeva, O. Dessaux, P. Goudmand, 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, p.1047 (1993).
- [87] M.R. Wertheimer, H.R. Thomas, M.J. Perri, J.E. KlembergSapieha, L. Martinu, Plasmas and polymers: From laboratory to large scale commercialization. *Pure and Applied Chemistry* 68, (5), p.1047-1053 (1996).
- [88] S. Kurosawa, B.G. Choi, J.W. Park, H. Aizawa, K.B Shim, K. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 506, p.176-179 (2006).
- [89] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand, 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, p. 1522 (1993).
- [90] P. Supiot, Thèse n° 1200, Université de Lille I (1993).
- [91] A. Wright, C. Winkler, " *Active Nitrogen*", Ed. Par E.M. Loeb, Academic Press, New York (1968).
- [92] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, p.1595 (1994).
- [93] S. Tobita, S. Tajima, *Organic Mass Spectrom.*, 25, p.39 (1990).
- [94] M. Yoshinari, T. Hayakawa, K. Matsuzaka, T. Inoue, Y. Oda, M. Shimono, T. Ide, T. Tanaka, *Biomedical Research-Tokyo* 27, (1), p.29-36 (2006).
- [95] D.S. Wavhal, J.M. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, *Plasma Processes & Polymers* 3, (3), p.276-287 (2006).
- [96] W.E.S Unger, S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, *Surface and Interface Analysis* 38,(4), p.522-525 (2006).
- [97] B.W. Muir, S.L. McArthur, H. Thissen, G.P. Simon, H.J. Griesser, D.G. Castner, *Surface and Interface Analysis* 38, (8), p.1186-1197 (2006).

-
- [98] K. Wapner, G. Grundmeier, *Surface & Coatings Technology* 200, (1-4), p.100-103 (2005).
- [99] K.L. Mittal, *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*. VSP BV, The Netherlands, Utrecht (1996).
- [100] Y. Eliezer, S. Eliezer, *The Fourth State of Matter: An Introduction to the Physics of Plasma* (1989).
- [101] M. Chemla, D. Levy, S. Petitdidier, F. Rouelle, S. Zanna, *Electrochemistry* 72, (4), p.238-245 (2004).
- [102] M. D Romero-Sanchez, M.M. Pastor-Blas, J.M. Martin-Martinez, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 21, (4), p.325-337 (2001).
- [103] A.C. Bastos, C. Ostwald, L. Engl, G. Simoes Grundmeier, *Electrochimica Acta*, 49, (22-23), p.3947-3955 (2004).
- [104] D.J. Balazs, K. Triandafillu, Y. Chevolut, B.O. Aronsson, H. Harms, P. Descouts, H.J. Mathieu, *Surface and Interface Analysis*, 35, (3), p.301-309 (2003).
- [105] F. Samson, Ophthalmic Lens Coatings. *Surface & Coatings Technology*, 81, (1), p.79-86 (1996).
- [106] G. Dennler; A. Houdayer, Y. Segui, M.R. Wertheimer, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 19, (5), p.2320-2327 (2001).
- [107] S.C. Huang, T.F. Lin, S.Y. Lu, K.S. Chou, *J. Mater. Sci.*, vol. 34, n°17, p.4293-4304 (1999).
- [108] W. R Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian, In *IEEE Trans. Dev. Mater. Reliab.*; Oates, A. S., Ed.; 3, p.173-178 (2003).
- [109] W.R. Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian, R.; Frey, W. *Sens. Actuators, A*, 104, p.213-221 (2003).
- [110] W.R. Ashurst, *Thèse*, University de California à Berkeley (2003).
- [111] R. Maboudian, W.R. Ashurst, C. Carraro, *Sens. Actuators, A*, 82, p.219-223 (2000).
- [112] A. Hiratsuka, H. Muguruma, K.H. Lee, I. Karube, *Biosens. Bioelectron.*, 19, p.1667-1672 (2004).
- [113] B.J Nehilla, K.C. Popat, T.Q. Vu, S. Chowdhury, R.F. Standaert, D.R. Pepperberg, Desai, T. A. *Biotechnol. Bioeng.*, 87, p.669-674 (2004).
- [114] K.C. Popat, S. Sharma, R.W. Johnson, T.A Desai, *Surf. Interface Anal.*, 35, p.205-215 (2003).

-
- [115] S.C. Follstaedt, J.A. Last, D.K. Cheung, , P.L. Gourley, D.Y. Sasaki, *Technical report SAND2000-3016*, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US) (2000).
- [116] S. Shram, R.W. Johnson, T.A. Desai, *Appl. Surf. Sci.*, 206, p.218–229 (2003).
- [117] S. Shram, K.C. Popat, , T.A. Desai, *Langmuir*, 18, p.8728–8731 (2002).
- [118] K.C. Popat, R.W. Johnson, T.A. Desai, *J. Vac. Sci. Technol., B*, 21, p.645–654 (2003).
- [119] H. Makamba, J.H. Kim, K. Lim, N. Park, J.H. Hahn, *Electrophoresis*, 24, p.3607–3619 (2003).
- [120] J.D. Cox, M.S. Curry, S.K. Skirboll, P.L. Gourley, D.Y. Sasaki, *Biomaterials*, 23, p.929–935 (2002).
- [121] S.L. Peterson, A. McDonald, P.L. Gourley, D. Y. Sasaki, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 72A, p.10–18 (2005).
- [122] C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, L. Gengembre, B. Drevillon, S. Vallon, J. Grimblot, *Surf. Sci.* 352-354, p.490-494 (1994).
- [123] S.P. Muraka, *Solid State Technol.* 39, p.83 (1996).
- [124] *International Technology Roadmap for Semiconductors—Interconnect*, 2001 ed., Semiconductor Industry Association, International SEMATECH, Austin, TX, USA, (2001).
- [125] G. Sugahara, N. Aoi, M. Kubo, K. Arai, K. Sawada, *Proceedings of the Third International Dielectrics for ULSI Multilevel Interconnection Conference*, Santa Clara, CA, U.S.A., February 10–11, p.19 (1997).
- [126] M.J. Loboda, C.M. Grove, R.F. Schneider, *J. Electrochem. Soc.* 145, p.2861 (1998).
- [127] P.T. Liu, T.C. Chang, Y.L. Yang, Y.F. Cheng, J.K. Lee, F.Y. Shih, E. Tsai, G. Chen, S.M. Sze, *J. Electrochem. Soc.* 147, p.1186 (2000).
- [128] A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer and H. P. Schreiber. *J. Mucromol. Sci. Chem.* A14, p.321 (1980).
- [129] I. Taiima and M. Yamumoto. *J. UDDI. Polym. Sci. Polyr. & Chem.* Edn 23, p.615 (1985).
- [130] L. H. Coopes and H. J. Griester. *J. appl. Polym. Sci.* 37, p.3413 (1989).
- [131] S. Cai, J. Fang and X. Yu. *J. appl. Polym. Sci.* 44, p.135(1992).
- [132] V. Barbarossa, S. Contarini and A. Zanobi. *J. appl. Polym. Sci.* 44, p.1951 (1992).
- [133] J.H. Hahn, H. Makamba, J.H. Kim, K. Lim, N. Park, *Electrophoresis*, 24, p.3607-3619 (2003).
- [134] G. Whitesides, S. Sia, *Electrophoresis*, 24, p.3563-3576 (2003).
- [135] F. Benitez, E. Martinez, J. Esteve, *Thin Solid Films* p.377–378 109 (2000).

- [136] R. Clergereaux, M. Calafat, F. Benitez, D. Estcaich, I. Savin de Larclause, P. Raynaud, and J. Esteve, *Thin Solid Films* 515, p.3452-3460 (2007).
- [137] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Shram, M.C.M van de Sanden *Thin solid films* 449, p.40-51 (2004).
- [138] P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand *High. Temp. Chem. Processes* 4, 67-73 (1995).
- [139] T.Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 70, 9, p.4248-4253 (1979).
- [140] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 97, 1, p.270-275 (1992).
- [141] L.G. Piper, *J. Chem. Phys.*, 90, 10, p.5337-5345 (1989).
- [142] A.J. Barnett, G. Marston and R.P. Wayne, *J. Chem. Phys.*, 83, 8, p.1453-1463 (1987).
- [143] W.D. De More, M.J. Molina, S.E. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard and A.R. Ravishankara, Evaluation n°8, NASA, *JPL Publication* p.47 (1987).
- [144] P. Supiot, thèse n°1200, Lille I (1993).
- [145] H. Coitout, Thèse n° 2592, Paris XI (1993).
- [146] F.Callebert, B. Revel, O. Dessaux and P. Goudmand *high temp. Proc.*, 4, p.59 (1995).
- [147] P. Supiot HDR n° H213 USTL (Lille I) (1999).
- [148] B.E. Deal and A.S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36, p.3770 (1965).
- [149] J.R. Ligenza and W.G. Spitzer, *J. Phys. Chem. Solids* 14, p.131 (1960).
- [150] W.G. Spitze and J.R. Ligenza, *J. Phys. Chem. Solids* 17, p.186 (1961).
- [151] C.J. Han and C.R. Helms, *J. Appl. Phys.* 59, p.1767 (1986).
- [152] S. Gourrier and M. Bacal, *Plasma Chem. Plasma Processing* 1, p.217 (1981).
- [153] K. Miyake, S. Kimura, T. Warabisako, H. Sunami, and T. Tokuyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, p.496 (1984).
- [154] S.Kimura, E. Murakami, K. Miyake, T. Warabisako, H. Sunami, and T. Tokuyama, *J. Electrochem. Soc.* 132, p.1460 (1985).
- [155] J. Peeters and L. Li : *J. Appl. Phys.* 73 (5), p.2477-2485 (1993).

CHAPITRE II

Chapitre II. Procédé Expérimental et techniques d'analyse

L'objectif de notre travail est de synthétiser par RPECVD un polymère organosilicié à partir du monomère TMDSO. Celui-ci présente une faible constante diélectrique, de faibles pertes ($\tan \delta$) lors de la propagation d'ondes hyperfréquences et peut être produit en couches épaisses (micrométriques).

Il nous est apparu indispensable d'étudier corrélativement les caractéristiques de ce polymère : vitesse de croissance par interférométrie (in situ), structure chimique par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier, spectroscopie des rayons X et spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford..., caractéristiques optiques par ellipsométrie, morphologie par Microscopie à Force Atomique et Electronique à Balayage. Les différents dépôts de ce polymère ont été réalisés sur des substrats plans de silicium, adaptés à ces techniques d'analyse.

Ce chapitre comporte deux parties. La première est consacrée aux procédés de dépôt et de gravure utilisés: description des réacteurs, procédures et conditions expérimentales. La seconde a trait aux techniques de caractérisation des matériaux.

II.1 Description expérimentale

II.1.1. Procédé MIRA^a

Les dépôts de ppTMDSO et leurs traitements ont été réalisés dans le réacteur présenté sur la Figure 1. Le dispositif expérimental utilisé pour déposer les films résulte d'études antérieures menées au laboratoire GÉPIFRÉM sur un réacteur de plus petite taille et de géométrie différente^[1,2]. Ces plus grandes dimensions modifient les paramètres de transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt^[3].

^a Microwave Nitrogen Remote Afterglow

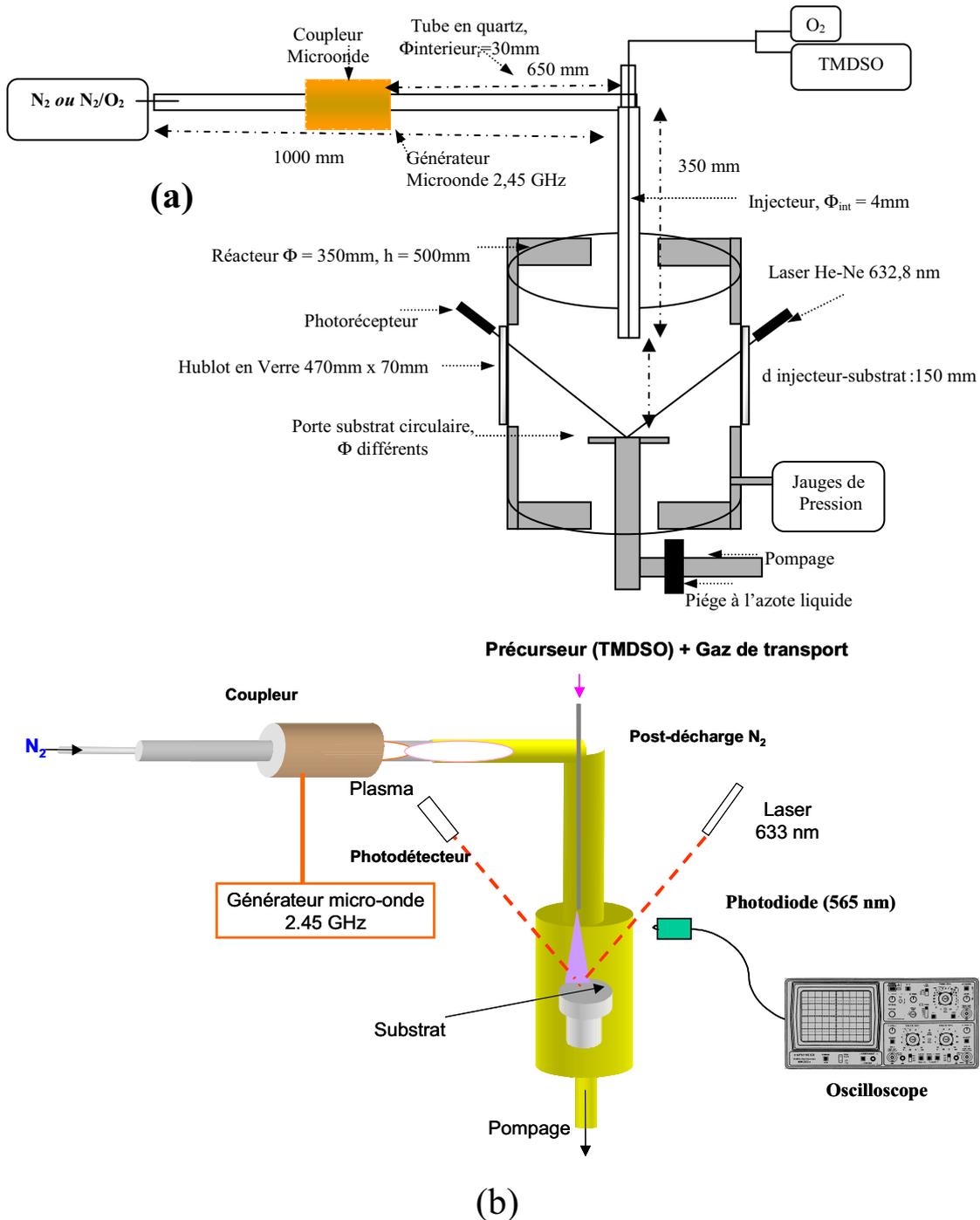


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental du procédé MIRA RPECVD.

Un générateur micro-onde, par l'intermédiaire d'un coupleur coaxial fonctionnant à la fréquence de 2450 MHz, crée le plasma de décharge. Ce générateur, fonctionnant en mode continu ou pulsé, délivre une puissance maximale de 1000 Watts.

Le tube à décharge, en quartz, a un diamètre intérieur de 30 mm et une longueur de 1m. Dans le montage utilisé pour le groupe de pompage du réacteur, la pompe primaire est une pompe rotative PFEIFFER Vacuum de débit nominal $33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La pompe secondaire

PFEIFFER de type WKP 250 A est une pompe à came (pompe sèche) plus connue sous le nom de pompe "Root", dont la sortie est connectée à l'entrée de la pompe primaire afin de maintenir une pression de l'ordre de 1 à 1000 Pa dans la chambre à vide. Ce système de pompage permet d'extraire les gaz contenant les espèces excitées de la zone de décharge vers la zone de post-décharge lointaine et il assure un vide dans le réacteur de l'ordre de 1,5 Pa. Un piège à azote liquide est placé entre la pompe secondaire et le réacteur afin de piéger les particules (la poudre, les espèces ou molécules désorbées dans l'enceinte réactionnelle).

Le gaz plasmagène est de l'azote de qualité U (Pureté : 99,995% ; Belgium Technical Gaz BTG). L'oxygène utilisé lors des dépôts ou des traitements est de qualité A (pureté \geq 99,5 % ; Air liquide).

L'enceinte réactionnelle est formée d'un cylindre en Inox de 350 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur équipé de 3 hublots en verre permettant de réaliser des diagnostics optiques : 2 hublots face à face de $47 \times 7 \text{ cm}^2$ et un hublot de $47 \times 12 \text{ cm}^2$.

L'introduction du monomère TMDSO, de pureté 97% (Aldrich Chemical Co de densité $0,57 \text{ g.cm}^{-1}$ à 293 K) mélangé à l'oxygène dans l'enceinte réactionnelle de volume $0,25 \text{ m}^3$ se fait au moyen d'un injecteur tubulaire coaxial en aluminium de diamètre intérieur de 4 mm. L'extrémité de l'injecteur est située à 650 mm de la décharge et à 150 mm au dessus substrat déposé sur un porte-substrat circulaire en aluminium de 75 mm de diamètre.

Les débits des gaz sont contrôlés grâce à des régulateurs de débit massique MKS (débit maximum : 10000 sccm pour l'azote, 500 sccm pour l'oxygène et 76 sccm pour le TMDSO). Un flux d'azote de 540 sccm est maintenu au niveau des hublots afin d'éviter le dépôt sur leur surface. Le débit d'azote est égal à 1800 sccm, celui de TMDSO varie de 1 à 5 sccm et celui de l'oxygène entre 5 et 25 sccm lors des dépôts et est égal à 25 sccm lors des traitements. Le vide primaire de l'enceinte est contrôlé par une jauge pirani (HPS, type 315) et une jauge capacitive à membrane PFEIFFER (Type CMR 272 gamme 1-11000 Pa) mesure la pression lors des dépôts.

Les substrats de silicium utilisés sont de type p (dopé au bore) et orienté $\langle 100 \rangle$, polis sur leurs deux faces et fournis par « ACM couches minces ». Ces wafers ont une épaisseur de $450 \pm 25 \mu\text{m}$ ou $300 \pm 25 \mu\text{m}$ et une résistivité de $20 \Omega\text{cm}$ et sont découpés de manière à obtenir des carrés de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ou $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Ils sont nettoyés dans un bain à ultrasons dans l'acétone pour une durée de 5 min, puis 5 min dans l'éthanol, puis séchés à l'azote puis déposés sur une plaque chauffante à 473 K afin de les déshydrater.

La procédure de dépôt comprend deux étapes : un prétraitement et le dépôt. Lorsque la pression résiduelle atteint 2 Pa, un prétraitement de 300 s est réalisé par un plasma d'azote, un

temps suffisant pour réduire significativement toute pollution organique (contamination), avec une puissance transmise du générateur micro-onde de 200 à 400 Watts et une pression totale de 550 Pa.

Après cette première étape, destinée à préparer la surface pour une meilleure adhérence du dépôt, le mélange TMDSO/O₂ est introduit dans le réacteur. La Figure 2 montre la formation d'un cône de couleur blanchâtre lors de l'introduction du mélange TMDSO/O₂ dans la post-décharge lointaine montrant ainsi la réaction avec les espèces azotées.

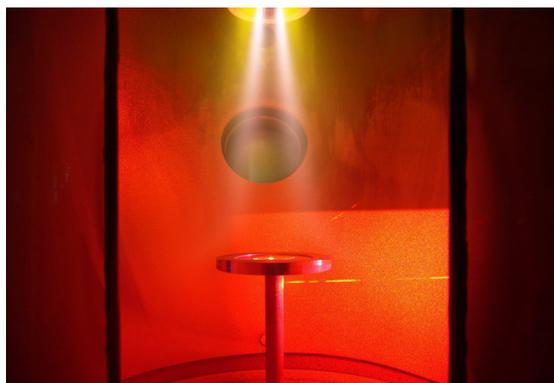


Figure 2 : Image^b du cône de réaction de couleur blanchâtre lors d'un dépôt ppTMDSO.

★ *Signification de la puissance pour la PDL (Post-Décharge Lointaine)*

Avant de détailler les résultats obtenus dans le chapitre suivant, nous discuterons dans ce paragraphe de la correspondance puissance-densité relative des atomes d'azote (N) (§ I.3.4.2.1).

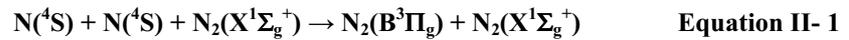
La puissance micro-onde injectée est un paramètre pratique pour le contrôle des conditions du dépôt. Il peut être plus intéressant de s'attacher à ce paramètre dans le réacteur de dépôt, plus exactement au lieu d'introduction du mélange TMDSO/O₂/N₂. Un moyen de le réaliser est de procéder à l'enregistrement (à l'aide d'une photodiode $\lambda = 565$ nm Figure 1 (b)) de l'intensité lumineuse dans cette zone (point d'introduction du mélange) en l'absence de ce mélange. On accède alors à l'information concernant les vecteurs d'énergie qui sont essentiellement les atomes N.

Nous n'avons pas eu les moyens de mesurer directement la densité des atomes ou espèces dans la post décharge lointaine^[4,5]. La spectroscopie optique d'émission (SOE) peut

^b Image capturée par une caméra CCD (Panasonic Lumix FX2) avec une focale de l'objectif de 5,8 à 17,4 mm

en revanche nous permettre d'y accéder en relatif. En effet, une photodiode^c a été installée en regard de la sortie de l'injecteur dans la zone de post-décharge lointaine afin de mesurer l'intensité lumineuse des émissions provenant de cette zone. Cette photodiode est reliée à un oscilloscope numérique qui traitera par la suite le signal enregistré (Figure 1, p.59).

L'enregistrement est effectué durant le temps de prétraitement du substrat. Dans ces conditions, l'espèce prépondérante qui règne dans cette région du réacteur est l'atome d'azote N (⁴S). La luminescence de Lewis-Rayleigh est principalement due à la recombinaison des atomes d'azote ^[6], dont la durée de vie liée à son faible taux de recombinaison (≈ 10 s) ^[7] explique la longue durée de vie de luminescence :



A titre indicatif, la densité en atome d'azote dans la PDL est de l'ordre de 10^{12} atomes/mm³ pour une pression de 450 Pa et une puissance micro-onde de 300 W ^[8].

P. Supiot, qui a étudié la PDL d'un plasma d'azote en détail dans sa thèse en 1993 a montré l'évolution de la densité d'atomes d'azote en fonction de la puissance micro-onde (433 MHz). L'intensité de l'émission de ($N_2(B^3\Pi_g)$), premier système positif de N_2 , est proportionnelle au carré de [N] :

$$I = \alpha [N]^2 \quad \text{Equation II- 3}$$

I : Intensité du signal d'émission de $N_2(B^3\Pi_g)$ (Equation II-2).

α : constante qui dépend de la température,

[N] : densité d'atomes d'azote dans la post décharge lointaine.

Nous avons ainsi exploité la relation liant [N] à l'intensité $I_{\text{enregistrée}}$ et tracé le graphe $[N] = f(P_u)$, avec P_u la puissance micro-onde injecté, présenté sur la Figure 3. Le plus important est la tendance de [N] dans ces conditions. Cette tendance croît de 3 à 4,3 pour une puissance deux fois plus grande (saut remarquable entre 200 et 400 W).

^c Une Photodiode BPW 21 (Silicon PN Planar Photovoltaic Cell) ($\lambda = 565$ nm) avec une surface de sensibilité égale à $7,5$ mm².

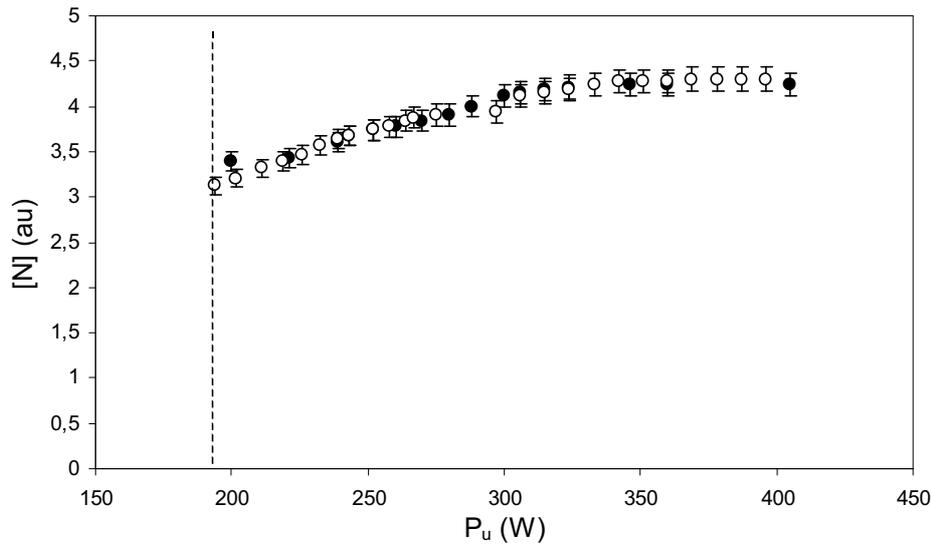


Figure 3: Variation des concentrations atomiques d'azote en fonction de la puissance micro-onde transmise à 550 Pa et à la température ambiante. La ligne en pointillés correspond à la puissance d'amorçage.

II.1.2. Procédé de gravure

Un procédé de gravure a été utilisé afin de graver les films déposés et traités dans la PDL du plasma N_2/O_2 . Pour cela, nous avons utilisé un procédé RIE (Reactive Ion Etching) (plasmalab 80 Plus, Oxford Instruments) qui se trouve en salle blanche de l'IEMN^d. La RIE est généralement obtenue par un couplage capacitif de la source radiofréquence entre deux électrodes qui constituent le réacteur sous une pression d'une centaine de Pascals. Le réglage de la pression de travail et/ou de la puissance injectée dans le plasma par la source permet de privilégier soit l'action mécanique (bombardement ionique), soit l'action chimique des radicaux. En général, plus la pression de travail est faible pour un débit de gaz constant, plus la gravure est anisotrope en favorisant l'action mécanique sur la surface à graver.

Le dispositif utilisé permet de graver à des pressions allant de 0,6 Pa jusqu'à 20 Pa en assurant une densité de plasma dans la gamme $1-5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$ et une énergie des ions de 30 eV à 1000 eV.

La Figure 4 ci-dessous montre le réacteur de gravure plasma (RIE) où le gaz gravant, dans notre cas, le tétrafluorocarbone CF_4 , est injecté dans la chambre du réacteur via une

^d Institut d'Electronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologie, UMR CNRS 8520 Villeneuve d'Ascq

électrode douche qui se trouve dans l'électrode supérieure. Une auto-polarisation négative se forme au niveau de l'électrode inférieure. La seule source plasma radiofréquence (13,56 MHz) détermine la densité et l'énergie des ions.

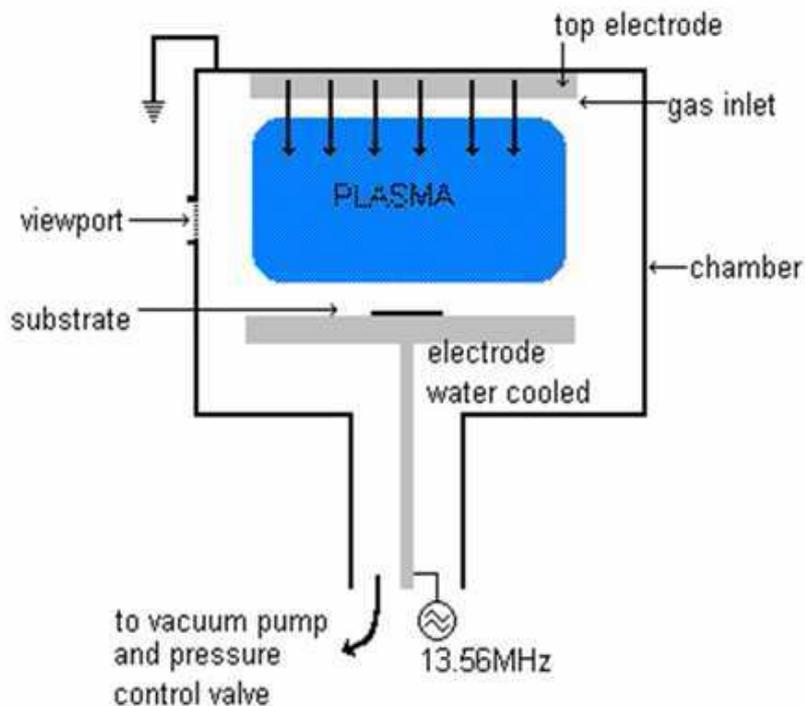


Figure 4 : Schéma d'un processus de gravure RIE.

Nous avons gravé nos films ppTMDSO traités dans les conditions suivantes :

- Puissance : 150 W
- Temps de gravure : dépendant de l'épaisseur des films (bicouches).
- Pression : 13,33 Pa
- Débit de CF_4 : 25 sccm

La formation d'un dépôt nécessite un rapport CF_x/F important avec parallèlement une densité de fluor suffisamment faible pour ne pas inhiber la polymérisation (Figure 5). La polymérisation constatée pour un plasma de C_2F_6 et dans une moindre mesure pour celui de CF_4 , et l'absence de dépôt sont attribuables à l'ablation compétitive à la surface du matériau et à la gravure liée au bombardement ionique.

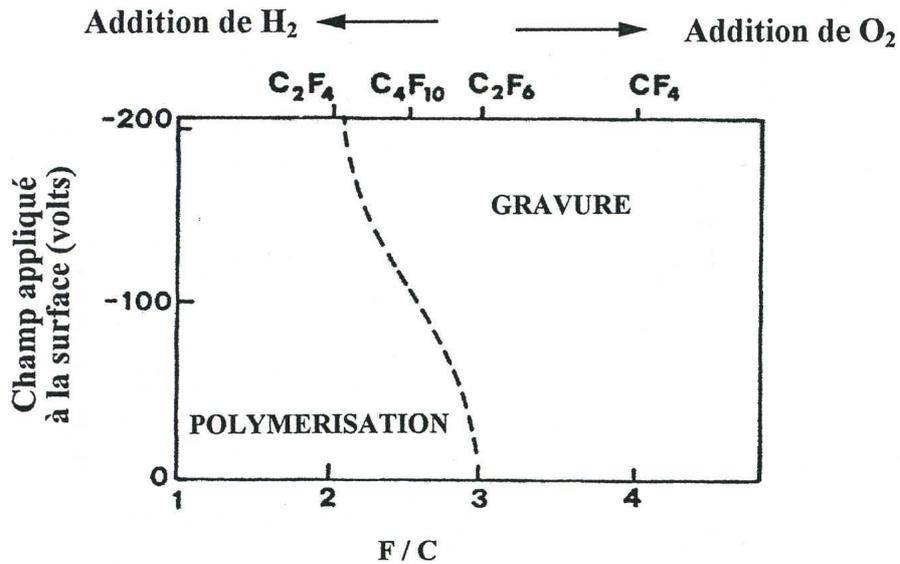


Figure 5 : Frontière entre la polymérisation et gravure en fonction du rapport fluor sur carbone du monomère ^[9].

La modification de surface des matériaux polymères est souvent l'élément essentiel pour communiquer des caractéristiques superficielles désirables en préservant des propriétés du volume de matériau. Beaucoup d'articles^[10,11,12,13,14,15] décrivent l'emploi de traitements plasma CF₄ pour faire des surfaces de polymères fluorées présentant des propriétés désirables de basse énergie de surface, d'inertie chimique et de bas coefficient de friction.

Le CF₄ est un gaz faiblement polymérisant et a permis de graver efficacement les films ppTMDSO déposés afin de pouvoir mesurer leurs épaisseurs (par interférométrie *in situ* dans la phase gravure). Cet aspect sera plus détaillé dans la suite du chapitre.

II.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation des matériaux

Plusieurs techniques d'analyse (Interférométrie laser, IRTF^e, RBS^f, ERDA^g, Mesures ellipsométriques, SPX^h, MFAⁱ, angle de goutte, MEB^j, ToF SIMS^k) ont été utilisées pour caractériser et analyser les films préparés par RPECVD à partir du TMDSO. A ce fait s'ajoute l'absence des analyses de caractérisation *in situ* d'où le recours à des techniques *ex situ*. Le but de l'utilisation d'un grand nombre de techniques est d'obtenir une information globale concernant les caractéristiques générales du matériau : les liaisons et les fonctions chimiques les constituant, les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction), la composition chimique et l'environnement chimique des atomes constituant notre matériau, la densité, la rugosité et l'énergie de surface.

II.2.1. Interférométrie laser

II.2.1.1. Phase de dépôt

La croissance des films, déposés sur des substrats en silicium de surface de 1 cm², a été étudiée *in situ* par interférométrie laser ^[16]. Pour cela, on envoie le faisceau d'un laser He-Ne, de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm, sur un point de la surface de l'échantillon et on enregistre l'évolution des franges d'interférences au fur et à mesure de la croissance du film (Figure 6).

^e Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

^f Spectrométrie Rutherford Backscattering

^g Spectroscopie Elastic Recoil Detection Analysis

^h Spectroscopie à Photons X

ⁱ Microscopie à Force Atomique

^j Microscopie Electronique à Balayage

^k Time of Flight Secondary Emission Mass Spectrometry

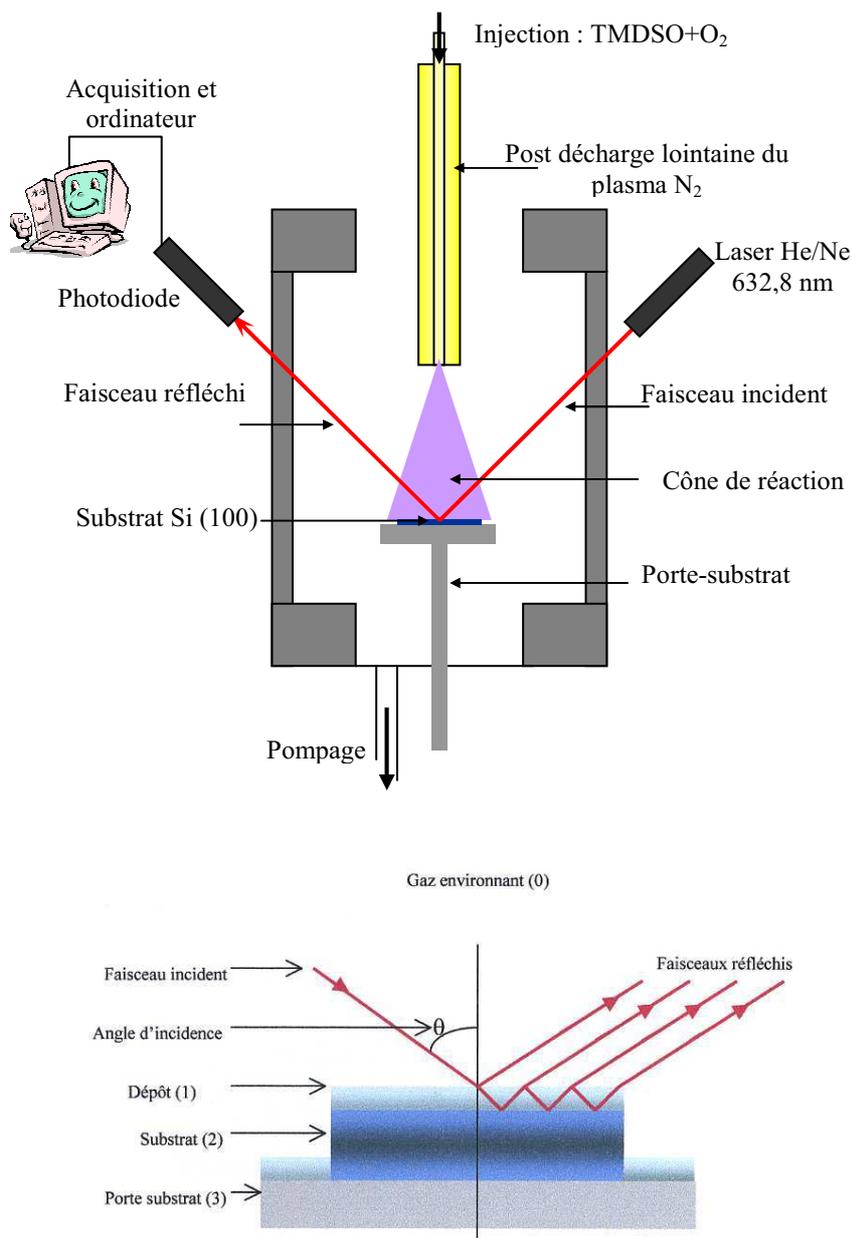


Figure 6 : Dispositif du montage de l'interférométrie laser He-Ne dans notre procédé expérimental et le chemin optique du faisceau via les différentes couches.

Dans notre cas, le faisceau laser traversant les hublots en verre arrive à la surface du substrat sous un angle d'incidence de $55,4^\circ$. La valeur de cet angle est imposée par la géométrie spécifique du réacteur, en particulier celle des fenêtres optiques et de la position du substrat. Le rayon réfléchi est collecté du côté opposé du réacteur sur une photodiode sensible dans la bande spectrale rouge. Le signal est alors enregistré grâce à une carte A/D simple, sauvegardé et analysé.

La propagation de la lumière dans notre cas peut être attribuée à un modèle multicouches, empilement de différents milieux optiques : Silicium ($n_1 = 3,65$), film déposé (n_2) avec $\lambda = 632,8$ nm et l'air ($n_3 = 1$). Les lois de Fresnel nous conduisent à prévoir la propagation de la lumière suivant un modèle de multi-réflexions (Figure 6). La couche mince déposée qui est liée à la vitesse de croissance, évolue avec le temps.

Notons d_2 l'épaisseur de la couche déposée sachant que d_1 est l'épaisseur du substrat qui ne dépasse pas 450 ± 25 μm .

La réflectivité $r_{0,3}$ totale de notre système peut être exprimée par l'équation suivante (1) :

$$r_{0,3} = \frac{f_{(0,1)} + \left(\frac{f_{(1,2)} + f_{(2,3)}e^{-2i\phi_2}}{1 + f_{(1,2)} \times f_{(2,3)}e^{-2i\phi_2}} \right) \times e^{-2i\phi_1}}{1 + f_{(0,1)} \left(\frac{f_{(1,2)} + f_{(2,3)}e^{-2i\phi_2}}{1 + f_{(1,2)} \times f_{(2,3)}e^{-2i\phi_2}} \right) \times e^{-2i\phi_1}} \quad \text{Equation II- 4}$$

où les facteurs $f_{(i,j)}$ relatifs aux interfaces entre un milieu (i) et un milieu (j) sont définis par :

$$f_{(i,j)} = \frac{\sqrt{n_i^2 - \sin^2 \theta} - \sqrt{n_j^2 - \sin^2 \theta}}{\sqrt{n_i^2 - \sin^2 \theta} + \sqrt{n_j^2 - \sin^2 \theta}} \quad \text{Equation II- 5}$$

et la phase

$$\phi_i = \frac{2\pi d_i \sqrt{n_i^2 - \sin^2 \theta}}{\lambda}, \quad i = 1, 2 \quad \text{Equation II- 6}$$

avec θ est l'angle d'incidence du faisceau laser sur substrat, d_i l'épaisseur de la couche déposée pendant une période (s), λ longueur d'onde du laser, n_i l'indice de réfraction du film déposé. d_i peut être calculée à l'aide de l'équation II-4 si l'on peut mesurer $r_{0,3}$ expérimentalement, déduite par la mesure de la réflectance totale du système $R = |r_{0,3}|^2$.

L'intensité réfléchie de l'onde est enregistrée en fonction du temps de dépôt. Le phénomène d'interférence prenant naissance au travers des transmission/réflexion partielles sur la surface du film et le substrat est la somme de l'apparition périodique de maxima successifs. La différence de phase séparant 2 extréma successifs est de π .

A partir de la phase, et à l'aide de l'équation II-6 nous obtenons l'équation :

$$d_i = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_i^2 - \sin^2 \theta}} \quad \text{Equation II- 7}$$

La Figure 7 présente un interférogramme enregistré lors d'un dépôt. La diminution de l'intensité du signal enregistré et de l'amplitude de l'oscillation que l'on observe sur la Figure 7 est due à la destruction des interférences qui peut être causée par les vibrations, les défaut de surface du substrat, ou la rugosité [17].

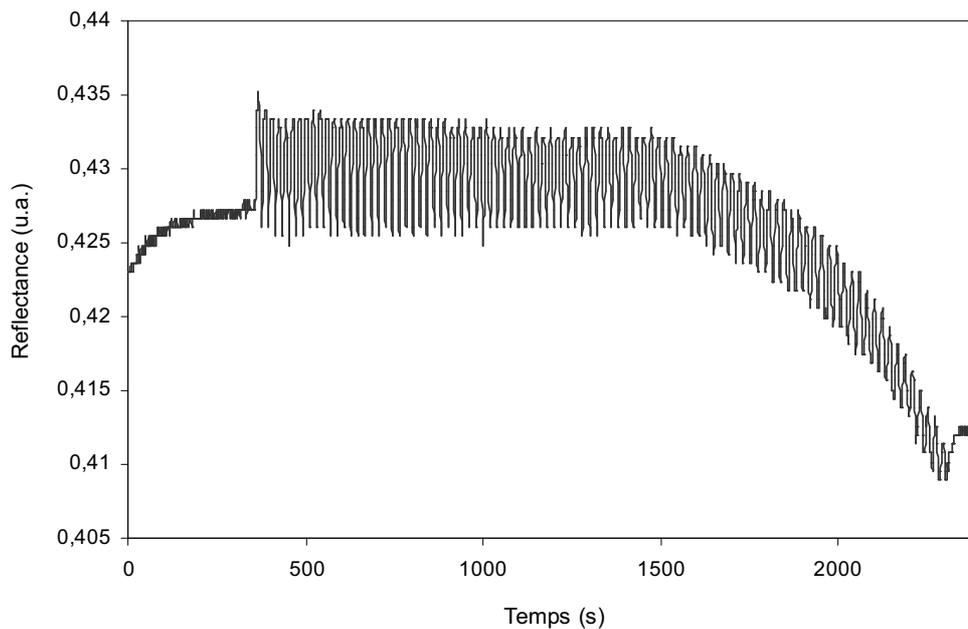


Figure 7 : Variation de la réflectance en fonction du temps du dépôt.

II.2.1.2. Phase de gravure

Le processus de gravure est lui aussi équipé d'un système d'interférométrie laser qui permet de suivre en profondeur l'épaisseur gravée. Dans ce procédé, un laser He-Ne à 657 nm est disposé perpendiculairement ($\theta = 0^\circ$) à la surface du polymère gravé.

Ainsi, l'équation II-7 devient :

$$d_i = \frac{\lambda}{2n_i} \quad \text{Equation II- 8}$$

L'enregistrement des interférogrammes permettra cette fois-ci de déterminer l'épaisseur gravée.

II.2.2. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier IRTF

Afin de pouvoir caractériser la structure des films ppTMSO et étudier l'influence du temps de dépôt (épaisseur), nous avons analysés ces films quelques minutes après leur sortie de la chambre de dépôt par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre Spectrum One Perkin-Elmer. Le principe du spectromètre infrarouge est présenté sur la Figure 8.

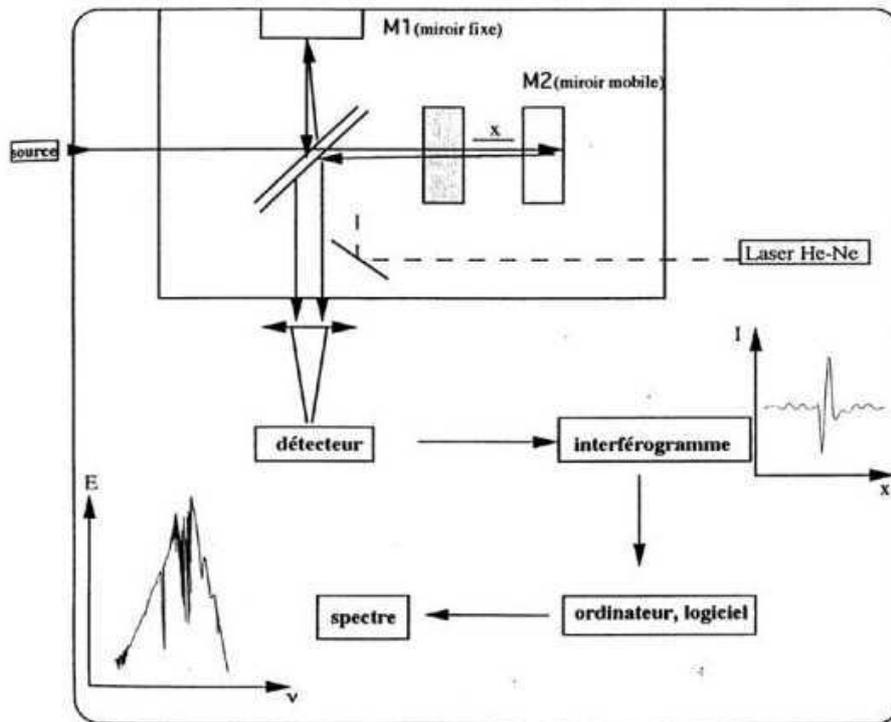


Figure 8 : Spectromètre InfraRouge.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage relatif, voire absolu dans certains cas, à des teneurs et quantités de matières très faibles. Il est possible d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le champ électrique du rayonnement infrarouge, en traversant l'échantillon, interagit avec le moment dipolaire d'un groupement moléculaire et provoque la vibration ou la rotation de certaines liaisons. La fréquence de vibration est fonction de la force de la liaison

et de la masse des atomes. Les modes de vibration sont classés en trois grandes catégories schématisées sur la Figure 9.

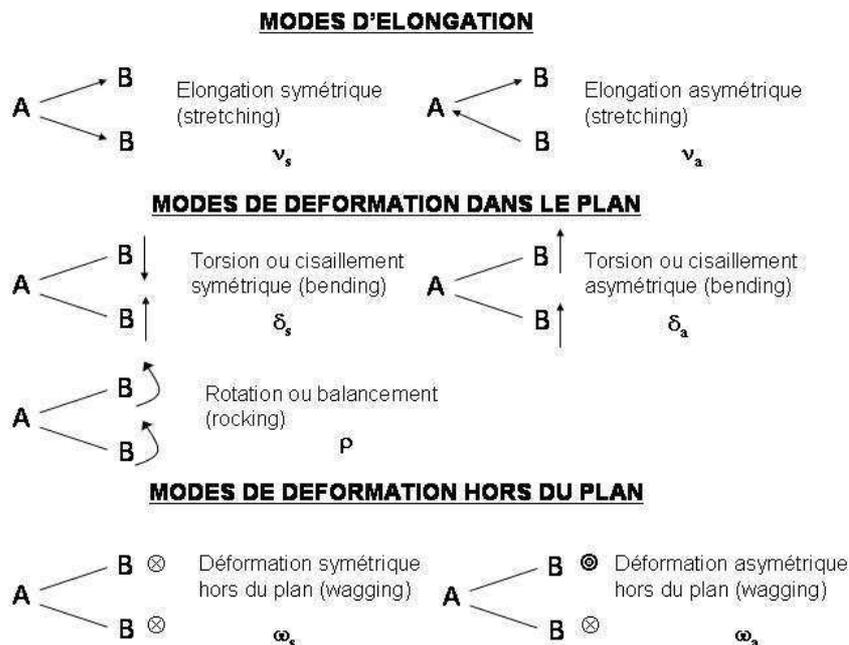


Figure 9 : Modes de vibration infrarouge pour une molécule triatomique AB_2 .

Les structures résonnantes ont généralement une signature marquée sur les spectres, avec typiquement une sensibilité de la technique de 1% des espèces actives. L'aire d'une bande d'absorption est proportionnelle à la densité du groupement moléculaire associé.

Les spectres IR ont été enregistrés en transmission dans la bande spectrale $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} . Ces spectres nous ont permis d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives relatives des films ppTMDSO et ainsi de déterminer leurs structures et les pourcentages de concentration de certaines liaisons.

Selon la loi de Lambert-Beer, la transmittance T (normalisée à 1) est telle que $T = I/I_0$, I_0 et I étant les intensités du faisceau IR respectivement incident et transmis. La transmittance mesurée sur les échantillons comprend les transmittances à la fois du film déposé et du substrat. La mesure du substrat seul (Background) est donc nécessaire afin de soustraire sa contribution. Généralement, la courbe obtenue présente des oscillations dues aux interférences générées par le système optique air/couche mince/substrat. La transmittance est corrigée dans le but de retracer une ligne de base « plate » (Figure 10).

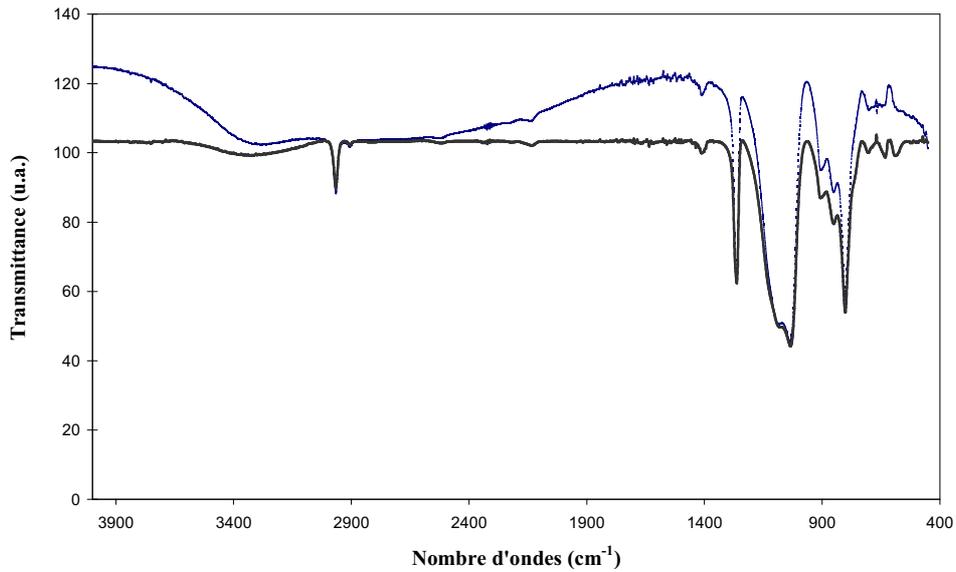


Figure 10 : Correction de la ligne de base des spectres infrarouges.

Les mesures sont ensuite représentées sous forme de spectres d'absorbance qui permettent une analyse quantitative des bandes d'absorption.

La transmittance est liée à l'absorbance par la relation :

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Equation II-9}$$

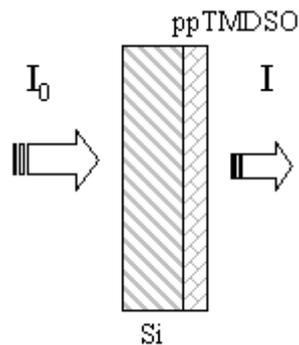


Figure 11 : Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux ($I < I_0$) traversant un milieu d'épaisseur l avec une constante d'absorption α et une concentration d'absorbants c .

La diminution de l'intensité du faisceau lumineux peut se traduire par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-alc) \quad \text{Equation II-10}$$

Elle est proportionnelle au coefficient d'absorption et à l'épaisseur de la couche mince (Figure 11), représentée par la relation :

$$A = \varepsilon.l.c \quad \text{Equation II- 11}$$

- ε est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- l est la longueur du trajet optique dans l'échantillon traversé, elle correspond à l'épaisseur du film déposé (en cm),
- c est la concentration molaire du polymère (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

II.2.3. Mesures ellipsométriques

L'ellipsométrie est une technique de mesure des épaisseurs optiques des matériaux. Son principe consiste à mesurer le changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. La réponse de la surface réfléchissante dépend de la structure de l'empilement, des indices optiques des matériaux et de leurs épaisseurs. Le traitement du signal brut et sa modélisation permet alors de remonter à l'épaisseur des couches constituant l'empilement et à leur indice optique.

Le faisceau incident provient d'une source lumineuse polychromatique (une lampe à arc Xénon haute pression de 125 W), puis traverse un polariseur et un modulateur de phase du signal lumineux. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau passe à travers un analyseur puis un monochromateur à double faisceau DH10. Finalement, l'intensité lumineuse est convertie en un signal électrique par un photomultiplicateur afin d'être traité. Cette chaîne est résumée sur la Figure 12.

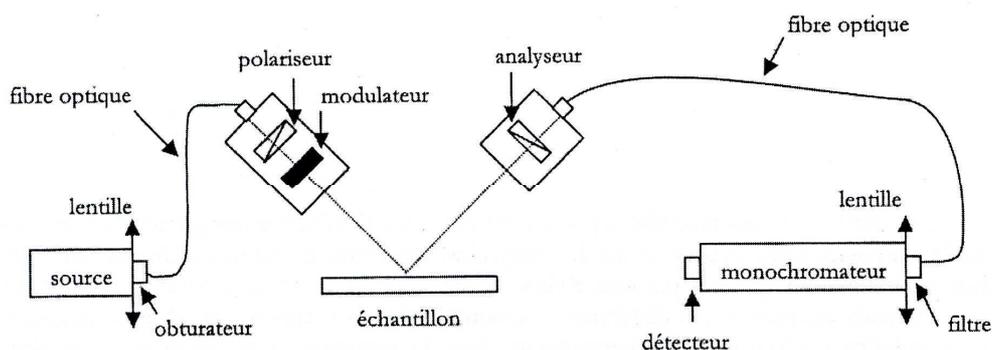


Figure 12 : Schéma du dispositif ellipsométrique.

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation optique très sensible, rapide, non destructif et non perturbateur qui permet d'accéder aux propriétés physiques d'un échantillon à partir des grandeurs de mesures optiques. Les deux paramètres obtenus lors d'une mesure

par ellipsométrie sont les deux angles ellipsométriques Δ et Ψ sur une gamme énergétique de 1,5 à 5 eV.

Selon que l'acquisition de Δ et Ψ est effectuée en mode cinétique ou spectroscopique, des informations différentes, mais complémentaires, sont obtenues.

La lumière est une onde électromagnétique et, dans le domaine du visible, l'essentiel des interactions avec la matière s'explique en raisonnant sur le seul champ électrique sur la base des modèles dipolaires simplifiés.

L'ellipsométrie des couches minces mesure en fait le rapport des réflectances complexes. La mesure de la polarisation lumineuse pose un problème de repère dans l'espace ; la direction de la lumière incidente et la normale à la surface définissent le plan d'incidence ; le repère naturel de la mesure ellipsométrique par réflexion est donné par les directions parallèle (notée p comme parallèle) et perpendiculaire (notée s comme senkrecht) au plan d'incidence orthogonalement à la direction de propagation de la lumière (Figure 13).

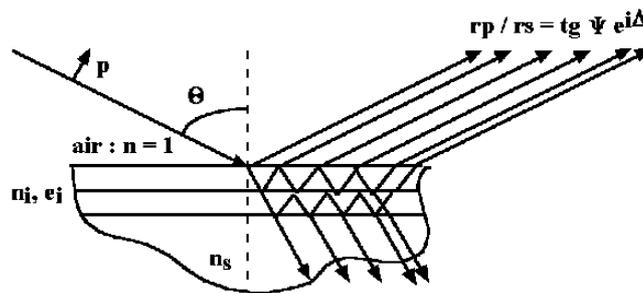


Figure 13 : Chemin optique du faisceau traversant une couche mince lors d'une mesure ellipsométrique.

Supposons une onde plane lumineuse de pulsation ω et d'amplitude E_0 ; la projection du champ électrique suivant deux directions p et s orthogonales à la direction de propagation est caractérisée par un angle Ψ de rapport des amplitudes et un déphasage Δ des composantes. Le rapport de ces deux composantes se traduit par l'équation :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Equation II- 12}$$

Le calcul multicouche courant en ellipsométrie s'appuie sur l'hypothèse d'ondes planes monochromatiques réfléchies spéculairement par des surfaces planes stratifiées ; les quantités ellipsométriques Δ et Ψ sont alors calculés à partir des termes de propagation et des relations de Fresnel aux interfaces en tenant compte des interférences multiples.

Δ et Ψ sont fonctions de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde, de l'indice du substrat n_s et de l'indice n_i et épaisseur e_i des i couches. Pour les couches transparentes, Δ et Ψ sont fonctions périodiques de leur épaisseur ; la période est fonction de la longueur d'onde lumineuse, de l'indice de réfraction de la couche et de l'angle d'incidence.

Une fois les angles ellipsométriques mesurés, l'indice de réfraction n et le coefficient k ainsi que l'épaisseur e de la couche sont déterminées en modélisant les angles mesurés.

Comme nous effectuons les mesures ellipsométriques *ex situ*, l'échantillon est à l'équilibre, c'est-à-dire en dehors d'une étape de dépôt, les angles ellipsométriques sont mesurés avec un faible pas d'énergie : c'est-à-dire en mode spectroscopique [18].

En appliquant le modèle de Cauchy qui permet de décrire les milieux diélectriques faiblement absorbants, tels que les couches organosiliciées, les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe, n et k , sont définies en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente par les relations suivantes :

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad \text{Equation II- 13}$$

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} \quad \text{Equation II- 14}$$

Les variables A_n , B_n , C_n et A_k , B_k , C_k sont les paramètres ajustables de ce modèle. Ce modèle adapté aux matériaux absorbants, permet de retrouver aussi un coefficient d'absorption nul.

Les mesures ont été effectuées principalement à l'aide de deux spectromètres travaillant tous deux de l'UV lointain jusqu'au proche IR modulé :

- ✓ Un spectromètre UVISEL (ISA Jobin Yvon) qui se trouve au Laboratoire des Plasmas et des Couches Minces de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de l'université de Nantes.
- ✓ Un spectromètre UVISEL NIR (HORIBA Jobin Yvon) qui se trouve à l'IEMN.

II.2.4. Spectroscopie à Photons X (XPS)

L'XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) ou encore ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est basée sur l'effet photoélectrique. La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons.

La Figure 14 représente le schéma de principe d'un appareil XPS.

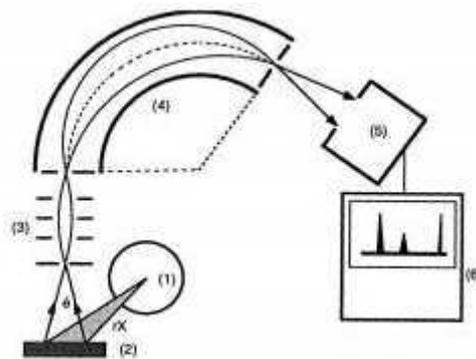


Figure 14 : Schéma de principe d'un ensemble de spectrométrie de photoélectrons X.
(1) Tube à rayons X ; (2) Echantillon ; (3) Système de focalisation électronique ; (4) Spectromètre ; (5) Détecteur à électrons (channeltron) ; (6) Système d'acquisition et de traitement des données.

L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les atomes cibles sous irradiation de photons X monochromatiques permet de déduire leur énergie de liaison qui est caractéristique des atomes émetteurs et des liaisons chimiques entre eux. Elle permet donc de déterminer la nature des atomes en surface, leurs fonctions chimiques par le déplacement chimique XPS et leurs concentrations, et par conséquent, la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon. La profondeur d'analyse maximum est définie à partir du libre parcours moyen des photoélectrons qui est de l'ordre de 10 nm.

L'échantillon (2) est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité collectée des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

Chaque photon X incident a la même énergie $h\nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste de cette énergie est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

L'analyseur (4), qui permet une sélection en énergie des photoélectrons, est constitué de deux électrodes hémisphériques. La différence de potentiel entre ces deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Seul les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. A la sortie de l'analyseur se trouve donc un détecteur multiplicateur de type channeltron (5) qui permet de créer des électrons secondaires.

Le spectre en énergie cinétique (E_c) présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison (E_L) correspondant à chaque pic, par la relation d'Einstein :

$$E_c = h\nu - E_L \quad \text{Equation II- 15}$$

Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

L'outil XPS permet d'analyser la quantité et la stœchiométrie des films déposés avec des limites de détections de l'ordre 10^{13} atomes/cm². Ainsi cette technique permet de caractériser les fonctions chimiques et de déterminer les degrés d'oxydation. Le seul élément non détectable est H.

L'alternance de pulvérisation et d'analyse permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur.

Les mesures ont été réalisées à l'IEMN sur un système Physical Electronics type 5600 équipé d'une source de rayons X monochromatique Al (1487 eV) et d'un canon ionique de pulvérisation d'énergie maximale 5 keV.

Nous avons travaillé avec les conditions suivantes :

- Source : Al, monochromatique
- Puissance : 350 W
- Angle polaire d'incidence : 45°
- Energie de passage : 46,95 avec un pas de 0,2 eV
- Résolution ultime de système : 0,9 eV
- Pulvérisation : Argon ionisé Ar⁺ à 1 keV.

II.2.5. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol

La Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS) est basée sur le mode statique d'émission ionique secondaire. Le ToF-SIMS met en œuvre une dose totale d'ions primaires inférieure à 10^{12} ions par cm^2 , soit moins d'un ion primaire pour 1000 atomes de la surface. Le ToF-SIMS est en conséquence une méthode d'ionisation douce et permet l'analyse moléculaire de surface.

Sa principale application est l'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité de traces en extrême surface.

Le principe consiste à capter et à analyser en masse les ions secondaires éjectés par pulvérisation. Les ions secondaires sont, en général, des atomes ou des molécules simplement chargés (Figure 15).

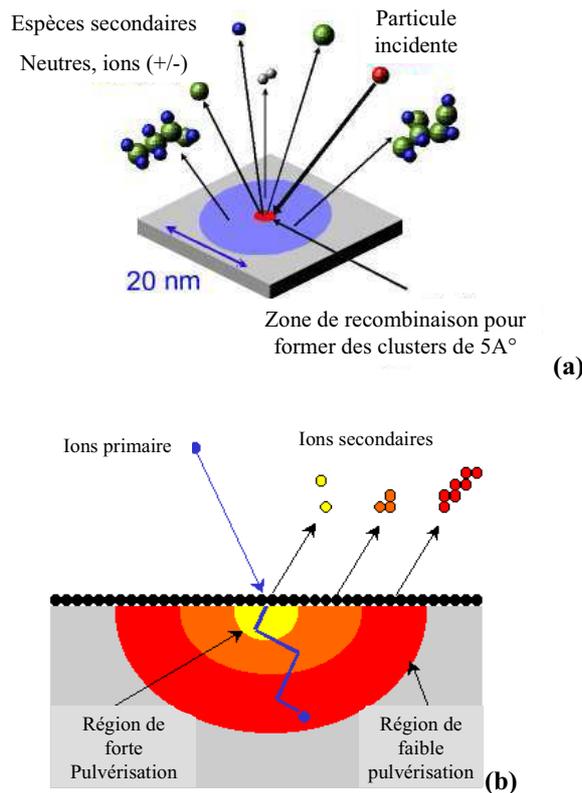


Figure 15 : Principe du ToF-SIMS^[19] (a) vue du dessus, et (b) vue en coupe.

On peut grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires obtenir une cartographie à une résolution submicronique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface.

On peut également, en alternant les séquences d'acquisition et d'abrasion, tracer un profil de composition à très haute résolution en profondeur. La source utilisée, dans notre cas, est Ar^+ à 3 keV.

Les mesures ont été effectuées au moyen du Tof-SIMS à l'institut de Materia Nova de l'université de Mons en Belgique. Cet appareil possède les caractéristiques suivantes :

- I. Haute résolution en masse (> 10.000)
- II. Haute précision de masse (< 10 ppm)
- III. Détection des masses élevées (15000 D)
- IV. Profondeur d'analyse de 0,2 / 0,5 nm (1 monocouche)
- V. Haute résolution latérale (jusqu'à 0,1 μm).

II.2.6. RBS – ERDA

Les analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) et RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont été effectuées à l'institut de physique nucléaire AS CR, Rez proche de Prague (République Tchèque).

II.2.6.1. RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

L'échantillon étudié est irradié par des ions légers (usuellement des particules α à 2,745 MeV et des protons à 2,4 MeV). Les atomes projectiles de masse M_1 sont rétrodiffusés élastiquement à des angles des grandes valeurs et sont détectés. La masse des atomes cibles M_2 (dans l'échantillon) peut être déterminée à partir de l'énergie retrodiffusée. ^[20]

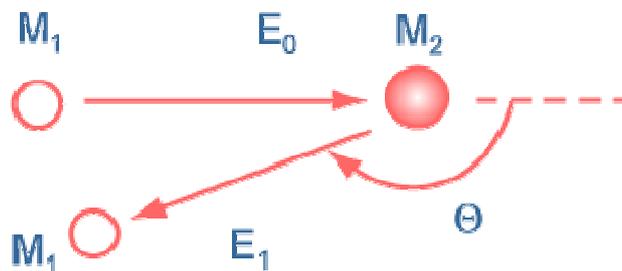


Figure 16 : Schéma classique de la collision et de retro diffusion d'un projectile léger de masse M_1 avec une particule cible de masse M_2 , initialement au repos ^[20].

La sensibilité de la méthode repose sur la probabilité de la rétrodiffusion du projectile

sur l'atome cible et donc de sa section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ définie pour une direction θ dans un angle solide de détection $d\Omega$. Sans rentrer dans les détails, lorsque $M_1 \ll M_2$ l'expression de la section efficace est la suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 [\sin^{-4}(\theta/2) - 2(M_1/M_2)^2 + \dots] \quad \text{Equation II- 16} \quad [21]$$

La section efficace de cette équation est une fonction carré du nombre atomique projectile et de l'atome cible. Ce qui signifie qu'à énergie égale, le rendement de rétrodiffusion obtenu avec des ions hélium est supérieur à celui obtenu avec des protons. De même, les noyaux lourds sont de meilleurs diffuseurs que les noyaux légers. En outre, la section efficace est inversement proportionnelle au carré de l'énergie du projectile, ce qui implique l'utilisation d'énergies incidentes relativement faibles pour un gain en sensibilité.

Ces conditions sont telles qu'il n'existe a priori pas d'effets de migration de l'hydrogène sous le faisceau. Un détecteur à barrière de silicium compte les particules rétro diffusées à 160°, ce qui permet notamment de mesurer le rapport Si/O. Un second détecteur placé à 20° par rapport au faisceau incident, masqué par une feuille d'aluminium de 7 µm d'épaisseur, détecte les atomes d'hydrogène éjectés de l'échantillon, permettant leur quantification jusqu'à 0,4µm de profondeur. Ainsi lors d'une analyse RBS, les particules incidentes légères (He^+) sont détectées après leur rétrodiffusion vers l'arrière, par les atomes plus lourds de la cible. La distribution d'énergie d'ions rétrodiffusés comprend des informations sur la dépendance de profondeur de la composition élémentaire dans une gamme de profondeur de 1 µm au-dessous de la surface. Ce qui explique la non fiabilité des mesures RBS effectuées sur des couches minces de faible épaisseur (quelques dizaines de nanomètres) [22].

II.2.6.2. ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Contrairement à la méthode RBS, où seule la rétrodiffusion de l'atome projectile était considérée, la méthode d'analyse ERDA considère le comportement de recul de l'atome cible après une collision élastique. Dans cette technique, la masse de l'atome projectile est supérieure à celle de l'atome cible. Cette technique est particulièrement adaptée pour mesurer les concentrations d'hydrogène par irradiation par ^4He . La profondeur d'investigation est relativement faible (0,2-0,5 µm) lorsque la configuration d'analyse est en réflexion (Figure 17) [23]. Une analyse ERDA permet de détecter l'hydrogène de masse plus faible que les ions

incidents et diffusés.

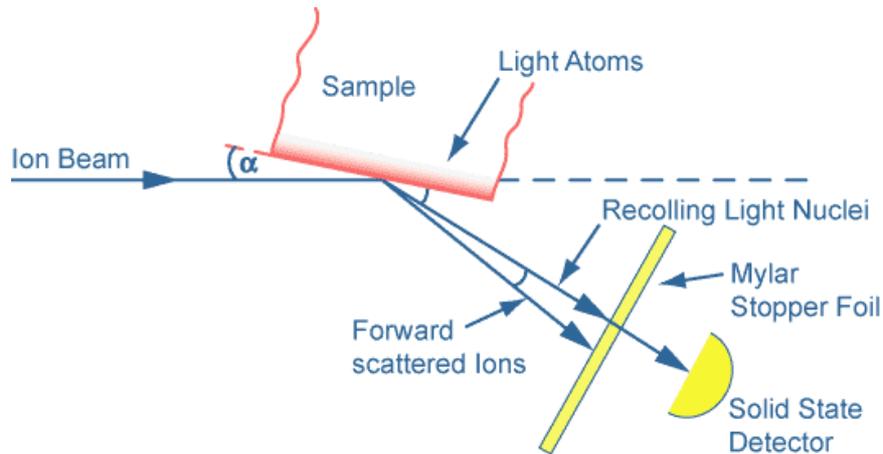


Figure 17 : Schéma de principe de la méthode ERDA ^[23].

II.2.7. Angle de goutte, énergie de surface

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi une détermination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide- solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Au point triple (solide, liquide, gaz) nous pouvons relier les tensions de surface des trois phases par l'équation de Young ^[24] (Figure 18). Le système est en équilibre thermodynamique.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Equation II- 17

avec

γ_{SV} : Tension interfaciale solide-vapeur

γ_{SL} : Tension interfaciale solide-liquide

γ_{LV} : Tension interfaciale liquide-vapeur

θ : l'angle entre la tangente sur la goutte du liquide et l'horizontale.

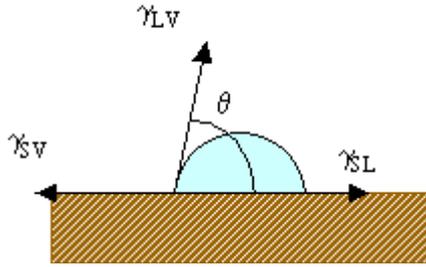


Figure 18 : Décomposition des tensions exercées sur une goutte.

Afin de calculer l'énergie de surface du solide, nous appliquons le Modèle de Owens et Wendt. Dans ce modèle nous considérons que l'énergie de surface s'exprime sous la forme :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^d \quad \text{Equation II- 18}$$

dans laquelle :

- γ_{SV}^d est composante dispersive
- γ_{SV}^p est la composante non-dispersive ou polaire.

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_{LV}(1+\cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d}\sqrt{\gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p}\sqrt{\gamma_{LV}^p} \quad \text{Equation II- 19}$$

Dans ce modèle, au minimum deux liquides différents sont nécessaires pour obtenir l'énergie de surface. Toutefois une approximation est faite sur le terme non dispersif en considérant qu'il est la moyenne géométrique de γ_{SV}^d et de γ_{SV}^p . Cette approximation ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères polaires en milieu aqueux.

L'étude par tensiométrie de l'évolution de l'énergie libre de surface permet de quantifier la perte du caractère hydrophobe.

L'échantillon à analyser est placé sur un plateau réglable en hauteur (Z) et pouvant se déplacer en (XY). Une caméra placée sur un côté de l'échantillon permet d'enregistrer l'image de la surface de l'échantillon. Une source lumineuse placée face à celle-ci permet de jouer sur la luminosité et le contraste. La goutte de liquide est déposée automatiquement à

l'aide d'une seringue à la surface de l'échantillon. Une capture de l'image de la goutte sur l'échantillon est alors réalisée et enregistrée afin de déterminer l'angle de contact.

Un schéma du principe de mesure d'angle de goutte est présenté sur la Figure 19.

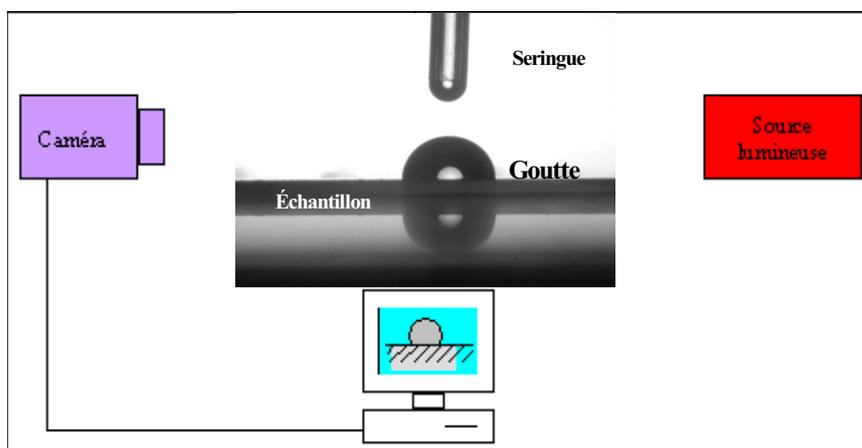


Figure 19 : Principe de mesure d'angle de goutte d'un liquide sur la surface solide.

Parmi les liquides les plus utilisés dans les mesures d'angles de goutte (glycérol, a-Bromonaphtalène, éthylène glycol, Cis-décaline, eau, formamide, diiodométhane), nous avons utilisé les 3 derniers liquides pour leur grande différence entre des composantes polaire et dispersive présentées dans le Tableau I.

Liquide	γ_L (mJ.m ⁻²)	γ_L^d (mJ.m ⁻²)	γ_L^p (mJ.m ⁻²)
Eau	72,8	21,8	51
Formamide	58	39	19
Diiodométhane	50,8	50,8	0

Tableau I : Valeurs des différentes composantes des tensions de surfaces de liquides utilisés dans la mesure de l'énergie de surface.

L'énergie de surface a été calculée à l'aide des mesures d'angle de contact effectuées quelques jours après le dépôt. Les tensiomètres utilisés sont des tensiomètres (GBX Scientific Instruments) situé à l'IEMN (USTL) et (Digiprobe) situé au Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) de l'université de Toulouse III.

II.2.8. Microscopie à Force Atomique (MFA)

Les mesures de rugosité des couches ppTMDSO ont été réalisées par un appareil AFM-Metris 2001A-NC (Burleigh Inst. Inc.) situé au département de physique à l'université J. E. Purkyne en République Tchèque et par un microscope Multimode modèle Nanoscope IIIa de Digital Instruments au laboratoire LCI de l'IEMN.

Le principe de la microscopie à force atomique (MFA) consiste à balayer la surface d'un échantillon avec une sonde mécanique sensible résultant des interactions entre une pointe très fine et la surface. La pointe est attachée à un ressort, qui a une constante de raideur très faible (0,1 à 10 N/m), formant ainsi un bras de levier.

Un schéma typique des microscopes de force est présenté sur la Figure 20. Une pointe miniature, fixée à l'extrémité d'un cantilever¹, est proche de la surface d'un échantillon placé sur une platine de déplacement (balayage XYZ). Le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon donne soit une cartographie de la grandeur mesurée, soit une surface d'« isograndeur », si une boucle d'asservissement ajuste la hauteur de l'échantillon pour maintenir constante la grandeur mesurée.

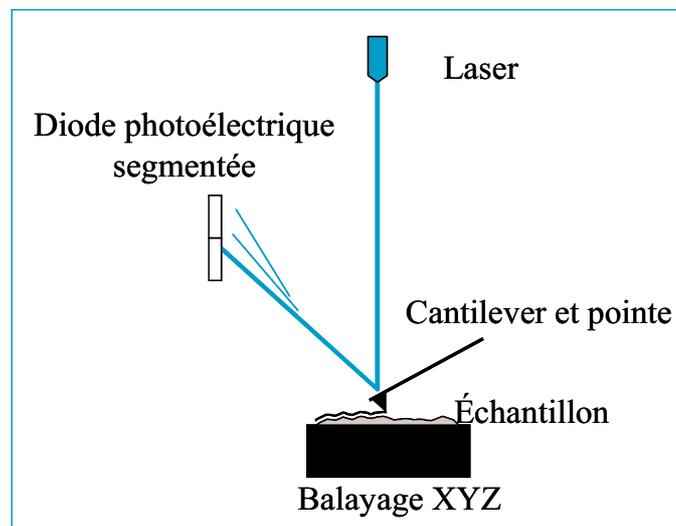


Figure 20 : Principe de microscope à force atomique ^[25].

La déflexion ou la torsion du ressort sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du cantilever et collecté sur une diode photoélectrique segmentée (deux ou quatre cadrans).

Une pointe AFM peut être statique ou mise en mode oscillant. Dans ce dernier cas, on peut faire vibrer le cantilever grâce à une pastille piézo-électrique en contact avec son support. Par ailleurs, une cale piézo-électrique permet d'ajuster finement la distance pointe-échantillon et est utilisée pour asservir l'amplitude de vibration du cantilever.

Trois échelles de mesures ont été utilisées pour balayer des différentes surfaces :

- 500 x 500 nm²
- 1000 x 1000 nm²
- 5000 x 5000 nm².

Les mesures MFA permettent d'analyser la morphologie et d'obtenir la rugosité de la surface. Dans notre étude, nous nous appuyons sur les rugosités, Ra (l'écart moyen de rugosité) étant la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profils à l'intérieur de la longueur de référence qui se traduit la relation :

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad \text{Equation II- 20}$$

et Rq (l'écart quadratique de rugosité) étant la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base qui se traduit par la relation :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad \text{Equation II- 21}$$

avec Z la hauteur du profil, x la distance parcourue par le cantilever, l la longueur totale de mesure (Figure 21, Figure 22).

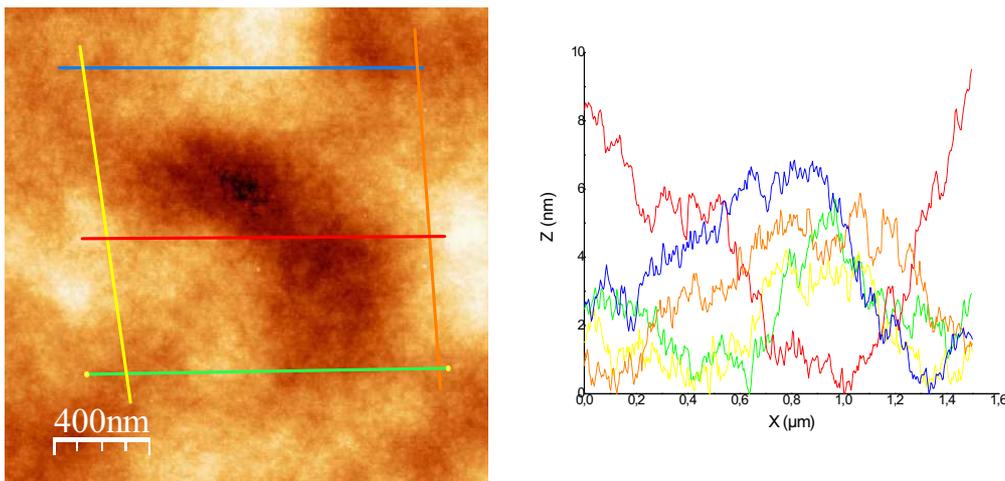


Figure 21 : Image MFA et les profils correspondants suivant les lignes (L) tracés aléatoirement sur la surface.

¹ le terme anglais *cantilever* désigne une pointe suspendue en porte à faux.

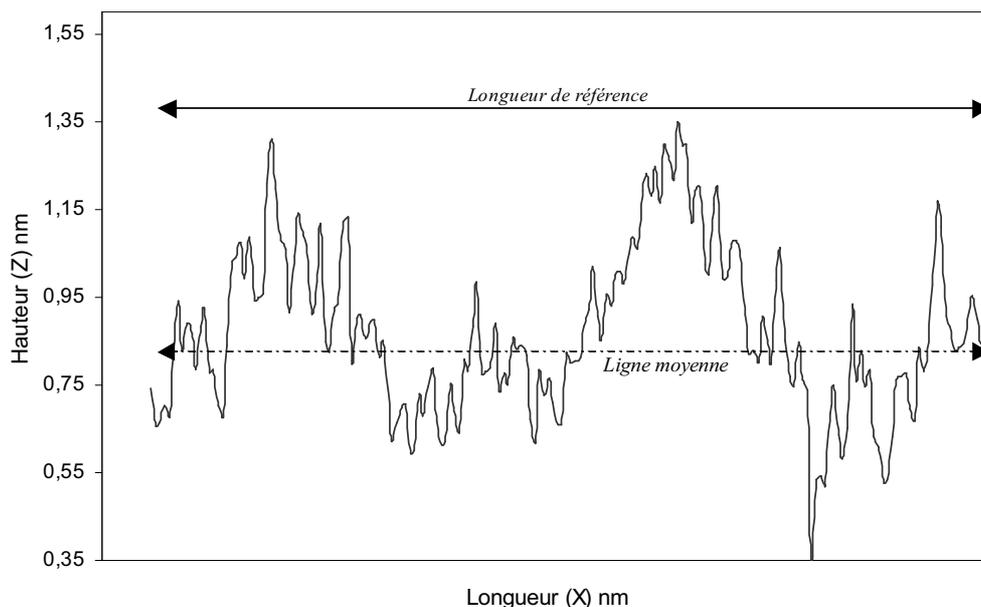


Figure 22 : Profil d'une mesure MFA sur une surface d'un matériau organosilicié.

II.2.9. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des dépôts a été examinée avec un microscope électronique à balayage ZEISS ULTRA 55 situé à l'IEMN.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil d'observation puissant (grandissement jusqu'à 50 000) qui utilise le rayonnement des électrons secondaires, Auger et rétrodiffusés issus d'un bombardement électronique de la surface du matériau. La zone de focalisation des électrons sur la surface de l'échantillon a un diamètre de 50 à 100 Å. Sous l'impact des électrons, cette zone émet des rayons X, des électrons rétrodiffusés (énergie élevée) et des électrons secondaires (énergie faible). Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 à 5 nm.

La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est 15 kV, et le courant de sonde 99 pA, la distance de travail variant entre 15 et 19 mm (Figure 23). La préparation et l'observation de coupes en section transversale a également permis de mesurer l'épaisseur des dépôts.

Les dépôts obtenus ne conduisant pas superficiellement l'électricité et à cause d'effets de charge, une couche d'or a été déposée sur ceux-ci par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en appliquant une tension de 12 mA durant 10 min. La résolution de la topographie est de l'ordre de 10 nm. Cette problématique, toujours, persistante nous a conduit à utiliser une autre technique de mesure d'épaisseur : la profilométrie.

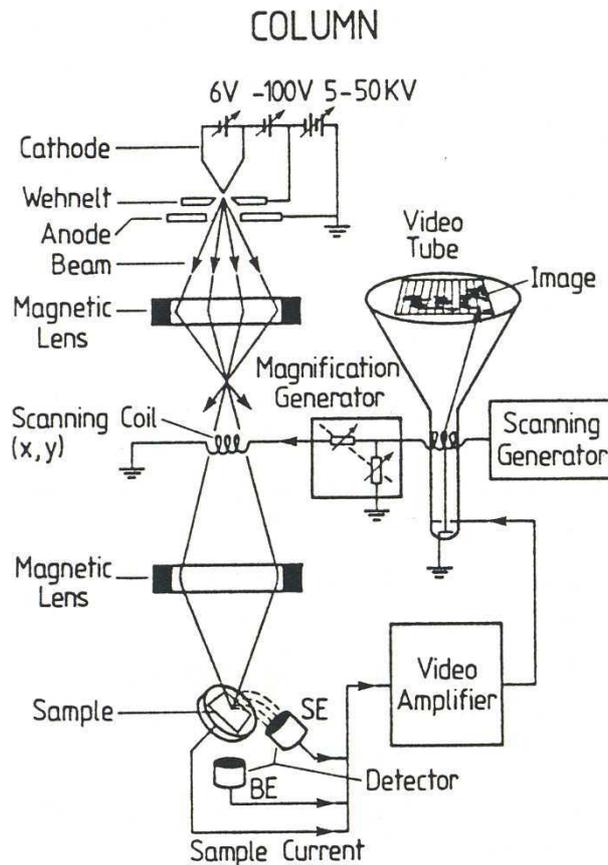


Figure 23 :Schéma du dispositif d'un microscope électronique à balayage ^[26]..

II.2.10. Profilométrie

Un profilomètre Alphastep (IQ), situé à l'IEMN, est utilisé pour les mesures d'épaisseur des dépôts effectués sur substrats de silicium. L'épaisseur est exprimée avec une précision de l'ordre de 10 nm. Afin de pouvoir mesurer les épaisseurs des couches déposées, nous avons réalisé une marche au moyen d'un ruban adhésif placé sur une moitié de la surface du substrat avant la phase de dépôt. Le ruban adhésif est alors retiré, la différence permettant

la mesure d'épaisseur entre le substrat recouvert de dépôt et le substrat vierge correspond à l'épaisseur du film (Figure 24).

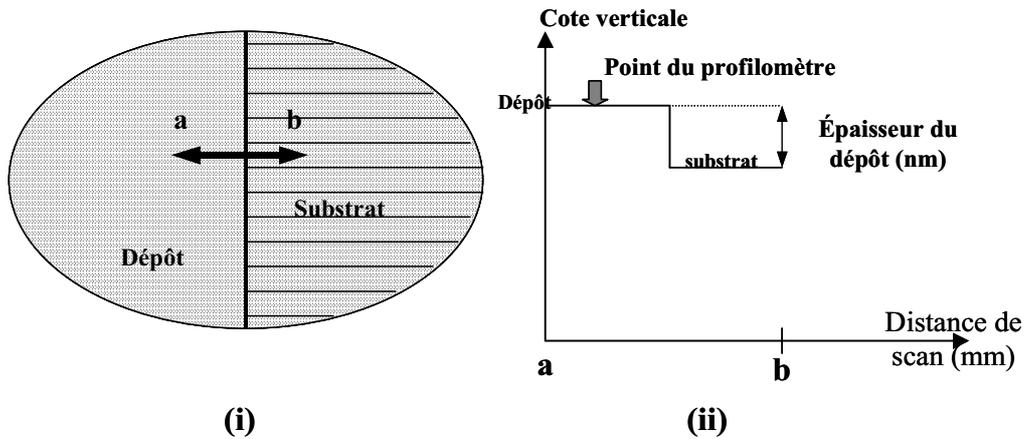


Figure 24 : Représentations schématiques (i) de l'échantillon et (ii) du profilogramme théorique.

Rappelons qu'à ce stade et après la présentation des différentes techniques, leurs applications et leurs limites d'utilisation, nous allons présenter dans les deux chapitres suivants les résultats concernant la variation des paramètres et les conditions de dépôt, ainsi que la transformation des films organosiliciés dans une post-décharge d'un plasma N_2/O_2 .

Bibliographie

- [1] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.* 3 p.100 (2006).
- [2] P. supiot, O. Dessaux and P. Goudmand *High. Temp. Chem. Processes* 4, p.67-73 (1995).
- [3] H. Yasuda, *J. Macromol. Science Chemistry*, Vol.10, N°3, p.383-420 (1976).
- [4] C. Foissac, Thèse n° 2877, Université de Sciences et de Technologies de Lille I (2000).
- [5] S. Mazouffre, C. Foissac, P. Supiot, P. Vankan, R. engeln ; D.C. Schram, N. Sadeghi, *Plasma sources science & technology*, vol. 10, p.168-175 (2001).
- [6] O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.*, 30(2), p.137 (1983).
- [7] B. Mutel, Thèse n°919, Université de Lille I (1981).
- [8] B. Mutel, Thèse n°704, Université de Lille I (1986).
- [9] R. d'Agostino, *Plasma Deposition Treatment, and etching of polymers*, Academic Press Ed. (1990), San Diego (USA).
- [10] Ryan, M. E.; Badyal, J. P. S. *Macromolecules*, 28, p.1377 (1995).
- [11] Hopkins, J.; Badyal, J. P. S. *J. Phys. Chem.*, 99, p.4261 (1995).
- [12] Hopkins, J.; Badyal, J. P. S. *Langmuir* 1996, 12, p.3666 (1996).
- [13] Godfrey, S. P.; Kinmond, E. J.; Badyal, J. P. S. *Chem. Mater.*, 13, p.513 (2001).
- [14] Woodward, I.; Schofield, W. C. E.; Roucoules, V.; Badyal, J. P. S. *Langmuir*, 19, p.3432 (2003).
- [15] Riekerink, M. B. O.; Terlingen, J. G. A.; Engbers, G. H. M.; Feijen, J. *Langmuir* 1999, 15, p.4847 (1999).
- [16] I.P. Herman, *Optical Diagnostics for thin film processings*, Academic press (1996).
- [17] A. Rebey, M.M. Habchi, Z. Benzarti, B.El Jani, *Microelectronics journal*, 35, p.179-184 (2004).
- [18] F. Bernoux, J.-P. Biel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, J.-L. Stehlé, *Techniques de l'ingénieur* R6-490 1.
- [19] A. Richardt, A.M. Durand, *Le vide, Les couches minces, Les couches dures*, Edition In Fine (1994).
- [20] http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods_rbs.html
- [21] H. Lüth, *Surface and interfaces of solid materials*, Springer, Third Edition p.219 (1998).

- [22] W.K.Chu, J.W.Mayer, and M.-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, *Academic Press*, New York, (1978).
- [23] http://neutron.ujf.cas.cz/vdg/methods_erda.html
- [24] T. Young, *Phil. Trans. Royal. Society London*, 95 p.65-87 (1804).
- [25] J.C. Rivoal, C. Frétny, *Microscopie à Force Atomique, Techniques de l'ingénieur*, R 1 394.
- [26] H. Lüth, *Surface and interfaces of solid materials, Springer*, Third Edition, p.128 (1998).

CHAPITRE III

Chapitre III. Films de ppTMDSO : caractérisation et croissance

Les deux chapitres précédents nous ont permis d'introduire les notions requises concernant les principales espèces réactives qui se trouvent dans une post-décharge lointaine d'un plasma d'azote, le procédé de dépôt et le dispositif expérimental associé, ainsi que les différentes analyses et caractérisation des matériaux déposés.

Dans ce chapitre, l'influence des paramètres du procédé décrits ci-après a été étudiée :

- le débit du gaz du transport (Φ_{O_2}) au travers du paramètre τ_{O_2} :

$$\tau_{O_2} = \frac{\Phi_{O_2}}{\Phi_{TMDSO} + \Phi_{O_2} + \Phi_{N_2}}$$

- le débit du gaz monomère réactif (Φ_{TMDSO}) au travers du paramètre τ_{TMDSO} :

$$\tau_{TMDSO} = \frac{\Phi_{TMDSO}}{\Phi_{TMDSO} + \Phi_{O_2} + \Phi_{N_2}}$$

Nous avons également considéré pour certaines études le rapport (**R**) des débits des gaz *monomère/transport* :

$$R = \frac{\Phi_{TMDSO}}{\Phi_{O_2}}$$

- la puissance micro-onde transmise au plasma (**Pu**),
- le temps de dépôt (**t_d**) conduisant à des films d'épaisseurs différentes.

Les paramètres τ_{O_2} et τ_{TMDSO} font apparaître le débit d'azote Φ_{N_2} comme gaz de transport. Nous avons en effet maintenu constant, sauf exception qui sera commentée, le débit total du mélange (monomère, oxygène) lors de la variation de Φ_{O_2} et Φ_{TMDSO} en ajoutant de l'azote, afin de limiter les effets liés au changement des conditions d'écoulement lors de la variation de l'abondance d'un des composés. Le paramètre **R** permet d'explorer le rôle de la variation du flux total des réactifs sur le processus de dépôt.

Les films correspondants ont été analysés par différentes techniques afin de les caractériser et tenter de comprendre l'influence de chaque paramètre sur le processus de polymérisation.

Nous verrons avant toute étude paramétrée les caractéristiques communes des films rencontrés au travers de l'analyse par IRTF. Nous discuterons de la nature des liaisons

possibles dans ce type de matériaux. Un regard plus précis sera posé notamment sur les liaisons de types Si-O-Si et Si-H.

Dans un premier temps, pour un débit de monomère et des épaisseurs fixés, nous présenterons les résultats de l'étude des différences apportées par la variation des deux paramètres τ_{O_2} et Pu sur la croissance du film suivie par interférométrie laser, la qualité optique analysée par ellipsométrie, la qualité de surface sondée par MFA et sa nature physico-chimique analysée par IRTF. Nous regroupons ces deux paramètres par commodité de présentation, la discussion étant abordée séquentiellement.

Dans un deuxième temps, pour une puissance micro-onde Pu fixée et un débit d'oxygène Φ_{O_2} fixé ou assurant un rapport constant $R = 1/5$, nous étudierons l'influence de τ_{TMDSO} sur la nature du film ainsi que sa croissance dans la phase de dépôt.

Sur la base de ces résultats, une réflexion a été menée concernant les processus responsables de la polymérisation du précurseur et mise en regard du modèle établi antérieurement [1]. Nous tenterons ainsi de proposer un nouveau modèle des mécanismes gouvernant la phase gazeuse permettant d'interpréter ces résultats.

Enfin, nous nous sommes intéressés au suivi de la croissance du film, pour la condition $\tau_{O_2}=0,83$ pour des épaisseurs allant de ~ 60 nm à ~ 3 μ m, ce qui correspond à des temps de dépôt t_d inférieurs à 3 min. Ce travail a permis, pour une condition expérimentale donnée, de suivre l'évolution des propriétés de surface et physico-chimiques des films avec le temps de dépôt. Nous avons étendu notre étude à des films de 30 μ m ($t_d \sim 30-40$ min), le nombre de moyens d'analyse pour de telles épaisseurs étant plus réduit. Une attention particulière sera portée à l'état de surface et, corrélativement, au suivi de la croissance par interférométrie. Ces derniers échantillons feront, en effet, l'objet, à terme, d'une caractérisation diélectrique jusqu'aux fréquences terahertz, très sensibles à la qualité de l'interface métal/polymère.

III.1. Caractéristiques infrarouge générales des dépôts

L'analyse IR permet de remonter à des informations sur la structure du matériau déposé sur le substrat de Si, transparent au rayonnement dans ce domaine spectral. Après analyse des spectres des différents films obtenus et du monomère TMDSO (liquide : formule semi-développée donnée par la Figure 1) enregistrés en mode transmission, nous avons pu identifier les différences, visibles sur la Figure 2, en nous basant sur les bandes et les pics d'absorption mentionnées dans la littérature. Les nombres d'ondes des bandes rencontrées

sont rassemblés dans le Tableau I et nous confirme, sans surprise, que celles-ci sont de nature voisine de celle du monomère.

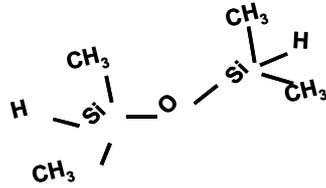


Figure 1 : Structure chimique du monomère : TMDSO.

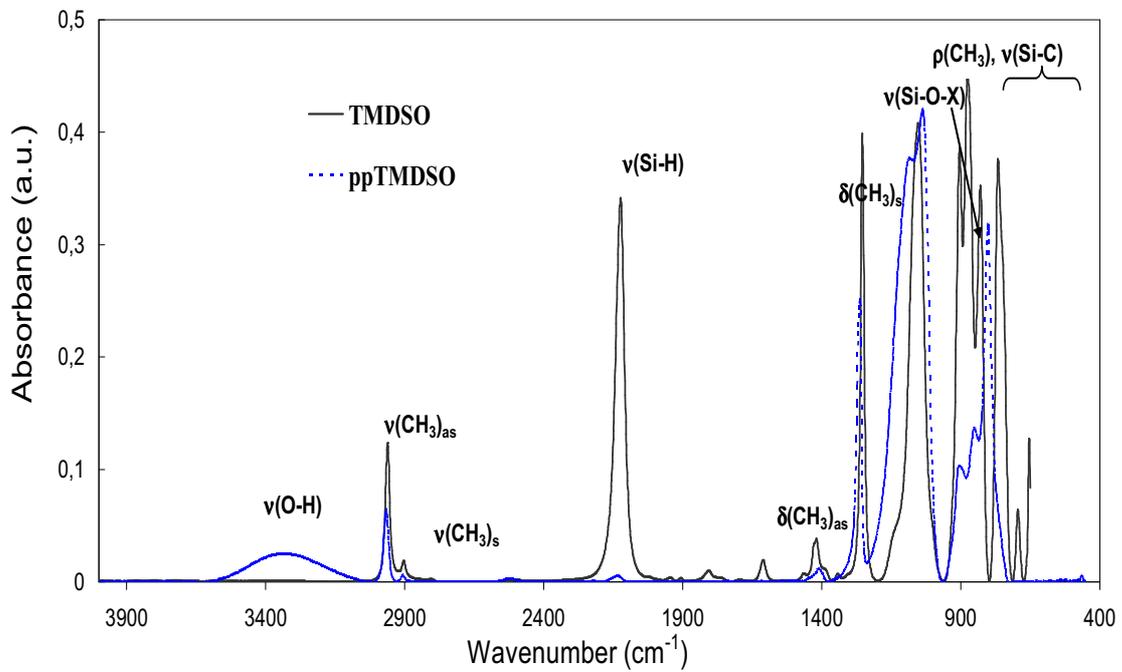


Figure 2 : Spectres infrarouge du monomère TMDSO (trait plein) et du polymère ppTMDSO (pointillé).

Position (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Commentaire (dans)	Références
3600-3400	v(O-H)	Si-OH et O-H	[2,3,4,5]
3343	v(N-H)	Si-NH-Si	[2]
2969	v _a (C-H)	Si-CH ₃	[5,6,7,8,9]
2907	v _s (C-H)	CH ₃	
2135	v(Si-H)		[2, 3, 7]
2300-2100	v(Si-H)	H-SiO ₃ , H-SiO ₂ Si ou H-SiOSi	[10,11,12,13,14,15,16]
1725	v(C=O)		[17]
1665	C=C		
1443	δ _a (CH ₂)	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si	
1412	δ _a (CH ₃)	Si-CH ₃	[2, 18]
1352	δ _a (CH ₂)	Si-CH ₂ -Si	[17,19,20,21]
1260	δ _s (CH ₃)	Si-CH ₃	[2,18,3,7,22]
1160	δ(N-H)	Si-NH-Si	[2]
1100-1000	v _a (Si-O-Si), v _a (Si-O-C)		[2,3,5,7,8, 22,23]
1030	ω(CH ₂)	Si-(CH ₂) _n -Si, n=1,2	
940-917	v _a (Si-N-Si)	Si-NH-Si	[2,24]
885-750	ρ(CH ₃), v(Si-C)	Si-(CH ₃) _n , n=1,2,3	[25,3,8,22]
900	ρ(CH ₃), v(Si-C)	Si-(CH ₃) ₂	[2,18]
850	ρ(CH ₃), v(Si-C)	Si-(CH ₃) ₃	[2,18]
800	ρ(CH ₃), v(Si-C)	Si-(CH ₃) ₂	[2,18]
760	ρ(CH ₃), v(Si-C)	Si-(CH ₃) ₃	[2,18]
700	v(Si-C)		[25]
620-600	v _s (Si-C)		[2]
560	v _s (Si-O-Si)		[2]
440	ρ(Si-O-Si)		[3,5,7]

Tableau I : Modes de vibration et positions des pics d'absorption pour les films organosiliciés (SiO_xC_yH_z)

La Figure 2 permet de visualiser le caractère effectif de la polymérisation, marqué par la première étape qui consiste en l'abstraction d'un hydrogène labile (bande Si-H à 2300-2100 cm⁻¹ fortement présente dans le monomère et considérablement estompée dans le dépôt) et l'élargissement de la liaison Si-O-Si (bande 1200-1000 cm⁻¹) déjà présente dans le monomère (Figure 1) qui se manifeste dans le polymère par l'apparition d'une structure

tridimensionnelle. La diminution de l'intensité de la bande associée à la liaison Si-H ramenée à celle des vibrations de Si-O-X (X=Si majoritairement) peut être grossièrement évaluée. On passe d'une valeur de deux Si-H par Si-O-Si à une valeur de une pour deux cents. Le film sera donc pauvre en liaisons Si-H.

D'un point de vue général, quelles que soient les valeurs de τ_{O_2} , de P_u et de τ_{TMDSO} , tous les films présentent la même allure de spectres infrarouge.

Les deux zones déjà mentionnées ci-dessus ($1200-1000\text{ cm}^{-1}$, $2300-2100\text{ cm}^{-1}$) ne sont pas les seules à distinguer le film du monomère parmi toutes les bandes caractérisant notre polymère. Les bandes $\nu(\text{Si-OH})$ (liaisons silanol) localisées à $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ sont visibles dans les films (Figure 3). Ces liaisons étaient peu marquées dans les films préparés à partir du TMDSO par un procédé semblable, mais dans un réacteur différent [26]. En effet, nous pouvons attribuer ce phénomène aux espèces oxygénées piégées dans le film, non désorbées et fixées aux atomes de silicium de façon non pontante. Les bandes $\nu(\text{CH}_3)$ asymétriques et symétriques se situent à 2960 et 2910 cm^{-1} (Figure 3), les bandes $\delta(\text{CH}_3)$ asymétriques et symétriques à 1410 et 1260 cm^{-1} et les bandes $\rho(\text{CH}_3)$ et $\nu(\text{Si-C})$ comprises entre 900 et 700 cm^{-1} (Figure 4), respectivement. La bande large correspondant aux groupements $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ située entre 950 et 700 cm^{-1} peut se décomposer en une élévation et une rotation de la bande $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ qui sont responsables de l'absorption à 905 et 805 cm^{-1} , alors que celles associées à $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ se rencontrent dans le domaine relatif à 850 et 775 cm^{-1} (Figure 4).

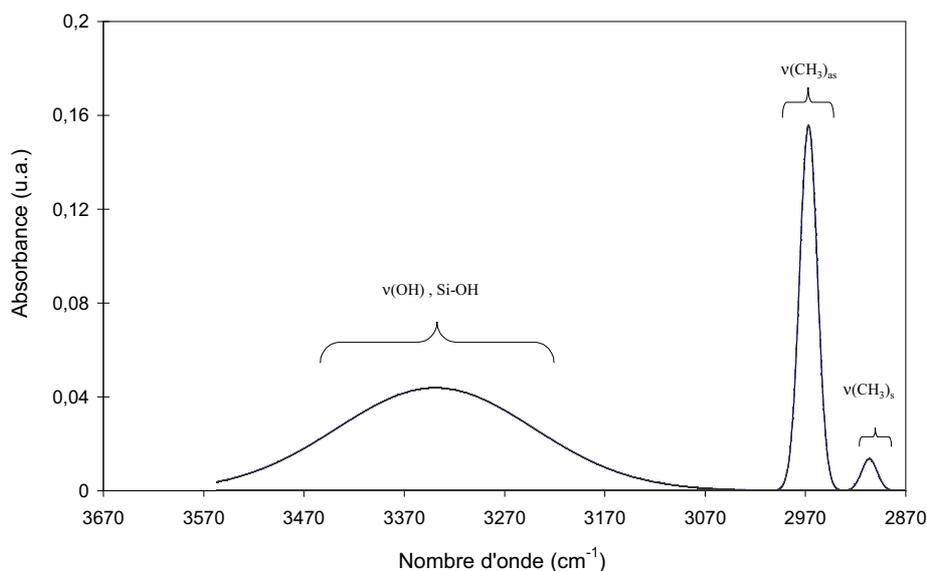


Figure 3 : Spectre infrarouge ($3570-2870\text{ cm}^{-1}$) du film ppTMDSO d'épaisseur 1240 nm.

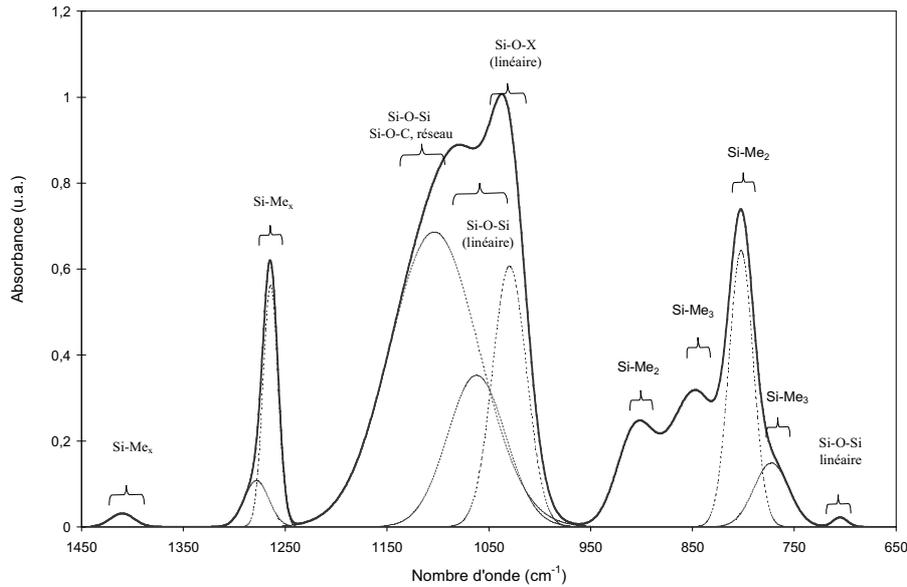


Figure 4 : Spectre infrarouge ($1400-700 \text{ cm}^{-1}$) d'un film ppTMSO déposé à 200 W, 550 Pa, $\Phi_{\text{O}_2}=25 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{TMSO}}=5 \text{ sccm}$.

- **Bande ν (Si-O-Si)**

La bande ν (Si-O-Si) asymétrique localisée de 1200 à 1000 cm^{-1} est celle qui a l'intensité maximale (Figure 4). Cette bande constitue la bande caractéristique des polymères siloxane. La forme du spectre IR associé aux liaisons Si-O-Si a été discuté par l'introduction de l'angle θ entre les deux atomes Si et O dans le groupement. Schématiquement, la valeur est près de 120° quand Si-O-Si est soumis aux forces de répulsion de paires électroniques de l'hydrogène ou des groupements méthyles attachés à Si dans $\text{Si-O}_2\text{-X}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$)), comme dans des structures de siloxane. Notons que cet effet pourrait aussi venir d'électrons disponibles sur des sites radicalaires. Cette valeur peut être rapprochée à la composante de basse fréquence dans la gamme de $1025-1029 \text{ cm}^{-1}$ dans tous les spectres [27].

Elle est divisée en trois contributions dont chacune correspond à un angle d'ouverture de la liaison Si-O-Si [27]. L'absorption à 1115 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O-Si réticulée ou la liaison Si-O-C sous forme de cage avec un angle de 150° , celle à 1065 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O-Si linéaire avec un angle proche de 144° (déficiente en groupes méthyle : la répulsion entre eux est alors moins forte) et, finalement, celle à 1030 cm^{-1} est attribuée à la liaison Si-O-Si linéaire (la répulsion est maximale). Celle-ci est très proche de celle qui existe sur la structure du monomère (Figure 2).

• **Bande ν (Si-H)**

Les contributions spectrales dans le domaine 2300-2100 cm⁻¹, relatives aux liaisons Si-H, ont une intensité très petite devant celle du pic le plus intense (Si-O-Si) pour ce qui concerne le dépôt (Figure 2). La faiblesse de cette intensité ne nous empêche pas de pouvoir discerner plusieurs contributions comme l'a antérieurement mentionné C. Vallée [28] pour ses films. Cet auteur a en effet détaillé cette bande Si-H et discuté de l'environnement immédiat d'un polymère plasma ppHMDSO. Différentes fréquences apparaissent selon la nature de l'environnement de cette liaison, très sensible à l'électronégativité de ses voisins. La Figure 5 met en évidence, de façon plus fine, la structure du spectre dans un cas typique nous concernant.

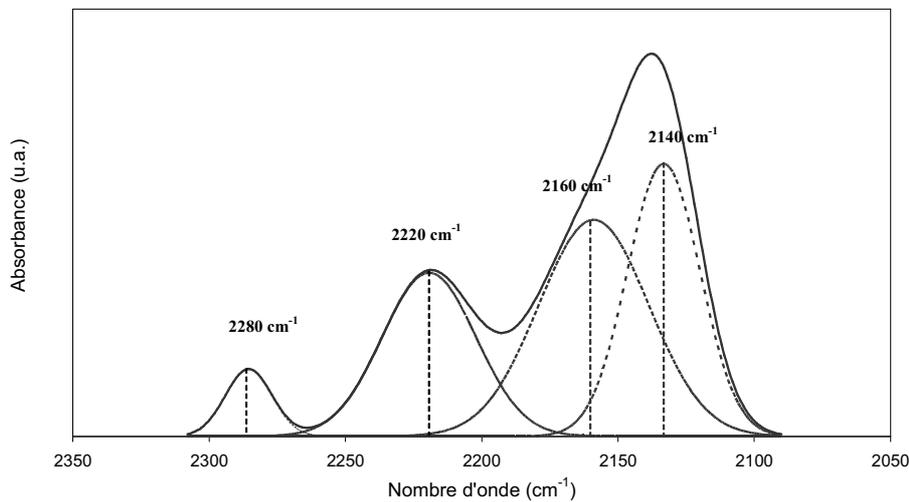


Figure 5 : Spectre infrarouge typique (domaine spectral 2350-2050 cm⁻¹) d'un film ppTMDSO montrant les différentes composantes pour ν(Si-H)

Il est alors possible de rapprocher les fréquences du mode local d'intégration de Si-H dans une configuration générale de type HSiR₁R₂R₃ par la relation empirique suivante [29]:

$$\nu(\text{SiH}) = 1740,7 + 34,7 \sum_{j=1}^3 SR(R_j) \quad \text{Equation III- 1}$$

où les SR(R_j) sont les électronégativités, au sens de Sanderson, des seconds voisins R_j [30]. On peut donc calculer les électronégativités résultantes de différents groupements. Nous avons rassemblé les valeurs correspondant à un certain nombre de groupements dans le Tableau II. Nous constatons qu'une liaison de Si-H avec O verra toujours une électronégativité supérieure

à une liaison avec H et à un groupement carboné, quelle que soit la longueur de la chaîne derrière cet atome d'oxygène. A l'extrême, on peut retrouver pratiquement l'électronégativité de celui-ci lorsqu'il se trouve inséré dans un réseau de silice amorphe. En se basant sur les données de ce tableau et l'équation III-1, nous pouvons calculer les valeurs des nombres d'ondes correspondant aux groupements voisins d'une liaison Si-H que nous pouvons rapprocher des valeurs relevées sur nos spectres expérimentaux.

Groupement	SR(R _j)	Groupement	SR(R _j)
Si	2,62	-Si(O-) ₃	4,39
C	3,79	-SiMe ₂ H	3,32
O	5,21	-SiMe ₃	3,33
H	3,55	-OSi(O-) ₃	4,78
-CH ₃	3,61	-OSiMe ₂ OSiMe ₃	4,24
-OH	4,3	-OSiMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃	4,25
-OSiMe ₂ H	4,16	-OSi(OMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃) ₃	4,43
-OSiMe ₃	4,17		

Tableau II : Valeurs des électronégativités de certains groupements voisins de la liaison Si-H

Le Tableau III présente les nombres d'ondes calculés à partir de l'équation III-1 pour différentes combinaisons de groupements voisins de la liaison Si-H. Nous nous sommes limités à la 5^{ième} ou 6^{ième} liaison voisine de Si-H. D'après ce tableau, nous pouvons vérifier que cette approche empirique nous permet de retrouver le nombre d'onde exact mesuré pour le monomère, c'est-à-dire la valeur de 2135 cm⁻¹.

Nous établissons ainsi une approche qualitative relativement claire de l'environnement de cette liaison. En effet, nous constatons que les positions spectrales autour de 2140 cm⁻¹ renvoient à un environnement où Si-H peut être considéré comme en bout d'une chaîne de siloxane plus ou moins longue avec deux groupements méthyles sur l'atome Si. On peut envisager avoir affaire soit à une oligomère, soit à une chaîne liée au réseau à son extrémité opposée. La deuxième composante mise en évidence par l'expérience se situe autour de 2160 cm⁻¹. Les résultats de calculs montrent clairement que l'on a affaire à des liaisons Si-H voyant dans leur environnement un seul groupe méthyle et deux chaînes siloxanes. Cette liaison se trouve donc en milieu de chaîne siloxane. On ne peut écarter que cette liaison soit au carrefour

de trois chaînes siloxanes longues non liées au réseau (2183 cm^{-1}), mais ce scénario ne semble pas dominant, car aucun pic ne semble franchement apparaître dans nos spectres. La contribution spectrale suivante apparaît nettement autour de 2220 cm^{-1} . Elle semble, quant à elle, pouvoir être attribuée à un environnement plus oxydé, résultat d'un mélange entre chaînes longues et réseau réticulé. Les groupements méthyles sont complètement absents de l'environnement immédiat de la liaison Si-H.

Nombre d'onde expérimental (cm^{-1})	HSi -R1, -R2, -R3	Nombre d'onde calculé (équation III-1) (cm^{-1})
2140-2135	2-Me,-OSiMe ₂ H	2135,39
	2-Me,-OSiMe ₂ OSiMe ₃	2138,31
2160	-Me,2-OSiMe ₂ H	2154,44
	-Me,2-OSiMe ₂ OSiMe ₃	2160,26
	3-OSiMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃	2183,21
2220	-OSi(O-) ₃ , 2-OSiMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃	2201,61
	3-OSi(OMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃) ₃	2201,46
	2-OSi(O-) ₃ , -OSiMe ₂ H	2216,76
	2-OSi(O-) ₃ , -OSiMe ₂ SiMe ₂ OSiMe ₃	2220,01
	-OH, 2-O(SiO) ₃	2221
2280	3-O(SiO-) ₃	2238,40
	-O ₃	2283,06
	Autres groupements	Nombre d'onde (cm^{-1})
	-C≡N	2250
	-N=C=O	2275

Tableau III : Valeurs des nombres d'ondes des pics observés expérimentalement, de ceux calculés suivant les groupements voisins de la liaison Si-H d'après les données du Tableau II et de ceux de liaisons possibles dans notre cas.

Des ramifications de type O-(SiO-)₃ jouent ainsi un rôle, non dominant, dans la structure du matériau. Notons que les groupements silanols peuvent alors être mentionnés.

Enfin, la contribution à 2280 cm^{-1} est plus délicate d'interprétation sur la base de la relation III-1, même si elle peut être considérée comme la forme la plus oxydée des groupements en liaison avec Si-H. En effet, nous obtenons 2238 cm^{-1} en considérant la configuration 3-O(SiO-)₃ qui renvoie à la forme la plus réaliste et la plus réticulée. Nous sommes encore loin de la valeur rencontrée expérimentalement. Remarquons que les groupements nitrile et isocyanate à 2250 et 2275 cm^{-1} pourraient être envisagés. Leur présence aurait alors été révélée par les produits de leur hydrolyse ^[31], des fonctions amines primaires et secondaires dans les films. Hors les films déposés ne présentent pas les groupements nitrile et isocyanate à 2250 et 2275 cm^{-1} . Seule HSiO₃ est compatible avec cette valeur de nombre d'onde. Cette position spectrale est celle relevée dans le cas de la silice amorphe. Il semblerait donc que l'existence d'un réseau de ce type induise une quasi-préservation du caractère oxydant de l'atome d'oxygène vu par la liaison Si-H. Ceci est la seule interprétation que nous suggérons.

Au final, nous pouvons conclure que nos films présentent des liaisons d'une nature très variée. Cette variété n'a, à notre connaissance, pas été observée dans les autres dépôts mentionnés dans la littérature. On peut indiquer, en résumé, que les contributions se trouvant entre $2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ renvoient à des chaînes relativement linéaires et modérément réticulées, contrairement à celles correspondant aux nombres d'ondes plus élevés ($2300\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$) qui signifient une réticulation plus marquée dans la structure du polymère par les atomes O. La Figure 6 permet de visualiser les différentes configurations types.

Cette analyse relativement détaillée nous permettra de discuter les résultats concernant $\nu(\text{Si-H})$ en fonction des différents paramètres.

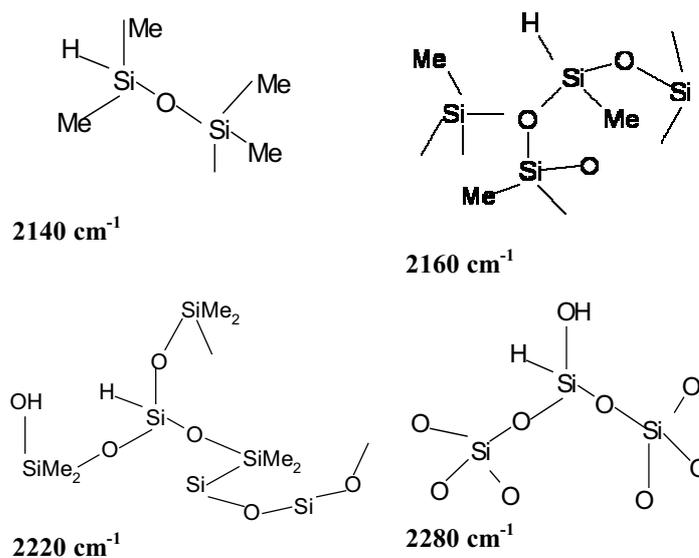


Figure 6 : Schéma illustrant l'environnement voisin possible de la liaison Si-H ($2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$).

III.2. Etude paramétrée des couches minces déposées

La variation des différents paramètres du procédé, la richesse relative en oxygène ($\tau_{O_2}=0,17-0,83$), en monomère ($\tau_{TMDSO}=0,03-0,17$) et la puissance micro-onde (**Pu : 200, 300, 400W**), génère un nombre de conditions expérimentales trop important pour être abordé sur toutes les conditions de débit. Nous avons limité cette étude à des conditions s'écartant significativement de celles ayant déjà été utilisées par V. Mille ^[32] pour la réalisation du prototype de mesure THz.

III.2.1. Influence de l'ajout d'oxygène et de la puissance micro-onde

Les conditions expérimentales considérées dans ce paragraphe sont rassemblées dans le Tableau IV, ainsi que les valeurs de τ_{O_2} résultantes. Le débit total associé au pré-mélange réactif est maintenu égal à 30 sccm.

Pu (W)			200	300	400
$\Phi_{TMDSO} = 5$ sccm					
Φ_{O_2} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)	τ_{O_2}	x	x	x
5	20	0,17	x	x	x
10	15	0,33	x	x	x
15	10	0,50	x	x	x
20	5	0,67	x	x	x
25	0	0,83	x	x	x

Tableau IV : Tableau récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés.

Les paragraphes qui suivent décriront les résultats de mesure obtenus concernant la vitesse de dépôt par interférométrie en réflexion, les propriétés optiques par ellipsométrie, la structure chimique par IRTF, la morphologie de surface par MFA et la tension de surface par mesure d'angle de goutte

III.2.1.1. Vitesse de dépôt

L'analyse des signaux interférométriques enregistrés lors de différentes phases de dépôt sous différentes conditions de puissance et de débit d'oxygène sont affichés dans le Tableau IV, ainsi que les vitesses de croissance V_d des dépôts déduites par interférométrie. Le signal enregistré (Figure 7) (§ II.2.1) nous a permis de déterminer, dans l'hypothèse d'un indice de 1,42 pour le polymère déposé ^[33], les épaisseurs (la période correspondant à une épaisseur déposée $d = 273$ nm) et d'en déduire les vitesses de croissance des films pour les différentes conditions. Les figures 8 et 9 rassemblent, sous deux formes différentes, les valeurs des vitesses de dépôts déduites par cette technique, l'une en fonction de τ_{O_2} (paramétrée en puissance), l'autre en fonction de Pu (ou de la concentration relative en atomes d'azote, $[N]$, paramétrée par τ_{O_2}).

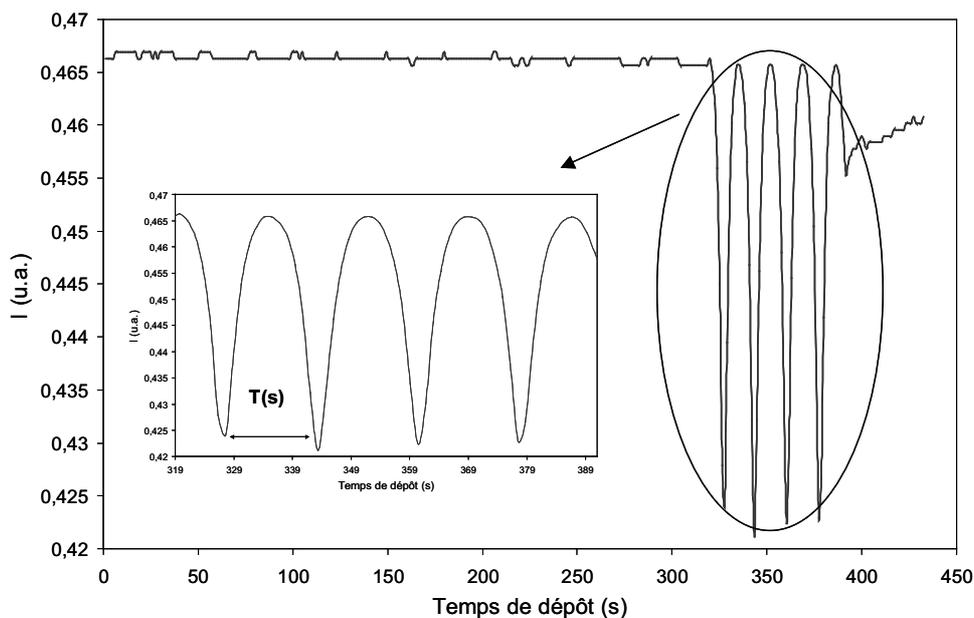


Figure 7 : Interférogramme enregistré lors du prétraitement et du dépôt d'un film ppTMDSO. Le zoom représente le signal correspondant à la phase de dépôt de ce film d'épaisseur 1 μ m déposé en 73 s.

La Figure 8 nous informe que la vitesse de croissance du polymère augmente de façon monotone avec τ_{O_2} , quelle que soit la puissance considérée. Des vitesses de l'ordre de 8 à 15 $nm.s^{-1}$ sont observées. L'oxygène moléculaire influence sensiblement mais modérément sur la chimie de polymérisation. Ce résultat, déjà observé qualitativement au laboratoire ^[34] pour les faibles débits d'oxygène ajouté, n'avait pas été établi en découplant l'effet chimique (réactivité du gaz de transport) de l'effet mécanique (variation du flux de molécules). Nous

constatons ainsi que la sensibilité par rapport à l'oxygène décroît lorsque la puissance augmente. On constate toutefois que l'ensemble des courbes se rejoignent lorsque τ_{O_2} tend vers les valeurs maximales, indiquant une insensibilité du milieu réactif par rapport à l'oxygène ajouté. On peut parler d'un excès d'oxygène dans ce cas. Nous voyons mieux ce phénomène en observant la Figure 9. Les variations de la vitesse de dépôt par rapport à la puissance, pour les différentes valeurs de τ_{O_2} , fournissent en effet deux informations. Cette vitesse augmente avec la puissance, c'est-à-dire avec $[N]$, la concentration en atomes d'azote, surtout en passant de 200 W à 300 W. Le passage à 400 W s'accompagne en effet d'un saut plus faible. Le fait remarquable est l'existence de deux paquets de courbes. Le premier correspond aux deux plus faibles valeurs de τ_{O_2} (0,17 et 0,33) caractérisant les valeurs faibles, mais clairement croissantes, de vitesse de croissance et le second, montrant une loi pratiquement invariante à des valeurs plus élevées, pour les débits d'oxygène associées aux valeurs de τ_{O_2} supérieures à 0,5. Dans le premier cas, nous passons en moyenne d'une molécule d'oxygène à deux molécules pour une molécule de TMDSO. Pour le second, notons que, pour ces valeurs, nous avons plus de trois molécules d'oxygène pour une molécule de TMDSO.

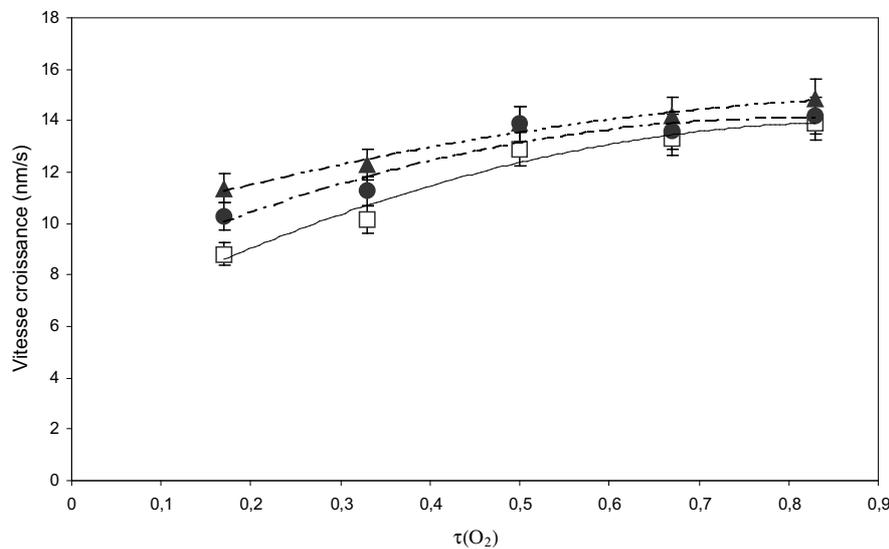


Figure 8 : Variations des vitesses de croissance des dépôts en fonction du coefficient τ_{O_2} pour trois valeurs de Pu : 200 W (□) ; 300 W (●) et 400 W (▲).

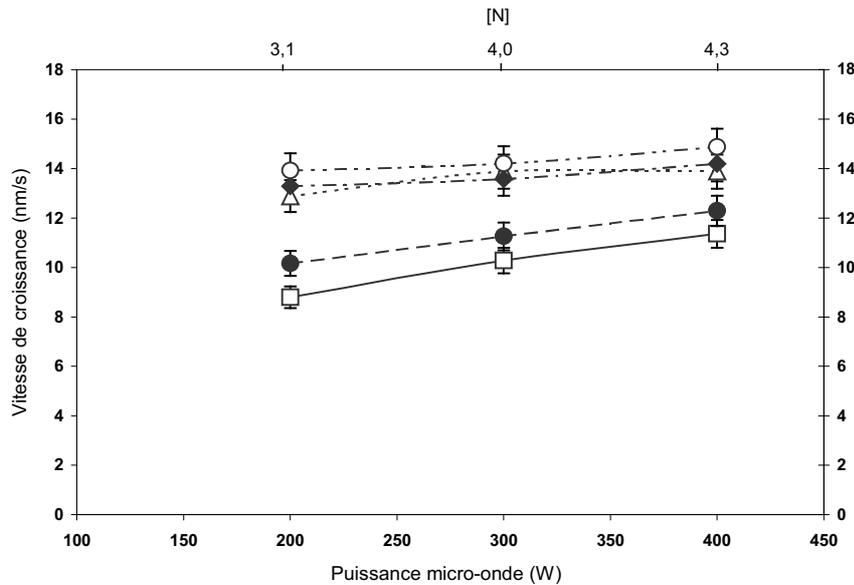


Figure 9 : Variations des vitesses de croissance en fonction de Pu et de [N] pour différentes valeurs de τ_{O_2} ; 0,17 (□) ; 0,33 (●) ; 0,50 (Δ) ; 0,67 (◆) et 0,83 (○) sccm.

Nous avons remarqué que tous les dépôts sont constitués de films transparents sauf ceux déposés avec $\tau_{O_2}=0,17$. Par ailleurs, en marge de cette étude, deux films ont été déposés également avec des valeurs $\Phi(O_2) = 50$ et 100 sccm correspondant à des valeurs τ_{O_2} égales à $0,91$ et $0,95$ respectivement. Nous avons obtenus des films huileux ou sous forme de gel. Nous sommes dans ce cas en large excès d'oxygène. Ceci indique que la polymérisation peut être incomplète ou peut conduire à des oligomères, comme mentionné par Callebert et al [25]. La réactivité du milieu est insuffisante vis à vis du monomère. Des vitesses de dépôts de cette matière peu ou pas réticulée de l'ordre de 12 à 13 $nm.s^{-1}$ ont été mesurées. Notons que nous ne sommes plus dans ce cas dans les conditions de maintien du même écoulement. Ce changement, qui aurait dû induire un dépôt plus important par effet de flux, semble sans incidence marquante. Ceci peut provenir d'une compétition entre les mécanismes de polymérisation et de destruction des atomes d'azote.

Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure que la vitesse de croissance des dépôts est sensiblement croissante à **puissance constante** dans le domaine $\tau_{O_2}=0,17-0,5$ (marque d'un défaut en oxygène) et demeure pratiquement insensible à τ_{O_2} (marque d'un excès). Cette tendance est observée quelle que soit la puissance considérée, donc quelle que soit la densité d'atomes N (§ II.1.1. du chapitre II).

Les résultats concernant l'influence de la puissance, donc de la densité des atomes d'azote arrivant dans le réacteur au contact du mélange (TMDSO, O_2 , N_2), indiquent une

situation de défaut en atomes d'azote et en oxygène moléculaire au regard de la croissance à τ_{O_2} constant et faible ($\tau_{O_2} = 0,17-0,5$) marqué par une augmentation de V_d et d'excès par rapport au monomère pour les plus fortes valeurs constantes de τ_{O_2} .

Les aspects mécanistiques et cinétiques relatifs à cette analyse seront plus largement discutés ultérieurement. Voyons à présent les aspects qualitatifs concernant les films déposés.

III.2.1.2. Structure chimique des dépôts

Voyons à présent l'évolution de la structure chimique vue au travers de la spectroscopie IRTF en nous appuyant sur les informations données au paragraphe III.2. L'évolution en fonction de la richesse en oxygène précède celle liée à la puissance micro-onde.

- **Dépendance par rapport à τ_{O_2}**

La Figure 10 nous montre l'évolution des spectres pour des dépôts obtenus à $P_u = 200W$ et pour différentes valeurs de τ_{O_2} . Cette figure visualise les différentes contributions résultant de la décomposition du spectre sous forme de gaussiennes.

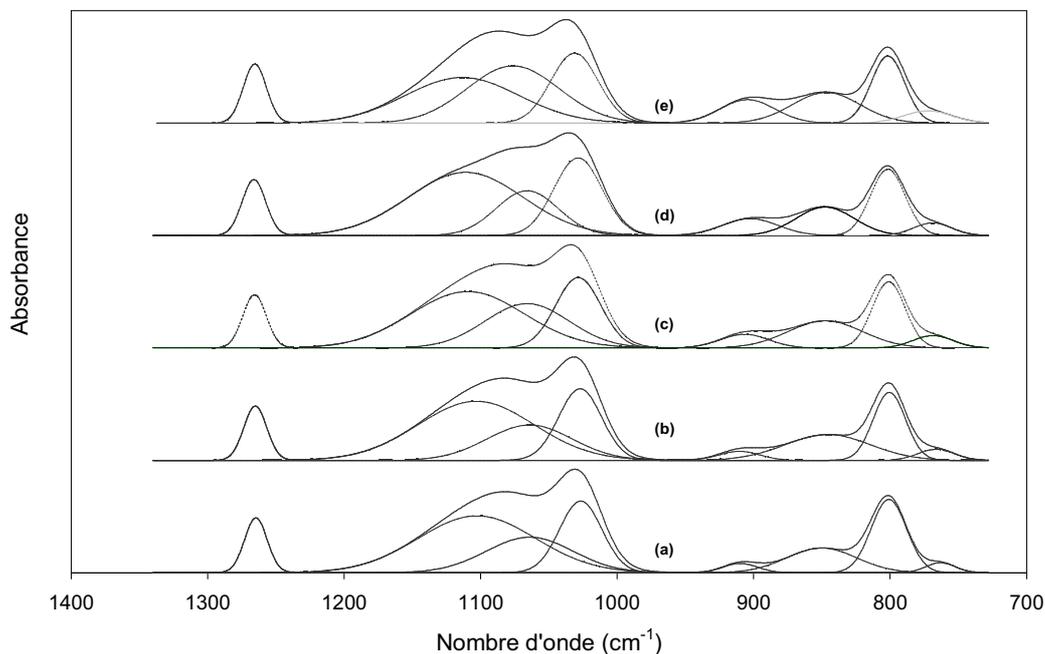


Figure 10 : Spectres infrarouge (1400-700 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés dans les conditions suivantes: $P_u = 200 W$; $\Phi_{TMDSO} = 5$ sccm; $\tau_{O_2} = 0,17$ (a) ; $0,33$ (b) ; $0,5$ (c) ; $0,67$ (d) et $0,83$ (e).

La Figure 11 résume les évolutions des aires des bandes en fonction de τ_{O_2} dans le domaine spectral 1300-1000 cm^{-1} . Il est notable que les bandes à 1030 cm^{-1} (siloxane linéaire)

et 1265 cm^{-1} (Si-CH₃) demeurent peu sensibles à l'ajout d'oxygène. Les films conservent ainsi une richesse similaire en groupements méthyles et leurs chaînes siloxanes demeurent stables. L'oxygène est donc sans effet sur ces groupements durant la polymérisation. Seules les contributions à 1065 cm^{-1} (siloxanes linéaires déficientes en groupement méthyle liées au réseau) et à 1115 cm^{-1} (Si-O-Si en mode cage) sont altérées. Leur évolutions dénotent une évolution significative au delà de $\tau_{\text{O}_2} = 0,67$. L'intensité de la bande 1065 cm^{-1} se réduit par rapport à celle de 1115 cm^{-1} . On assiste donc alors à une réduction de la réticulation à $\tau_{\text{O}_2} = 0,83$.

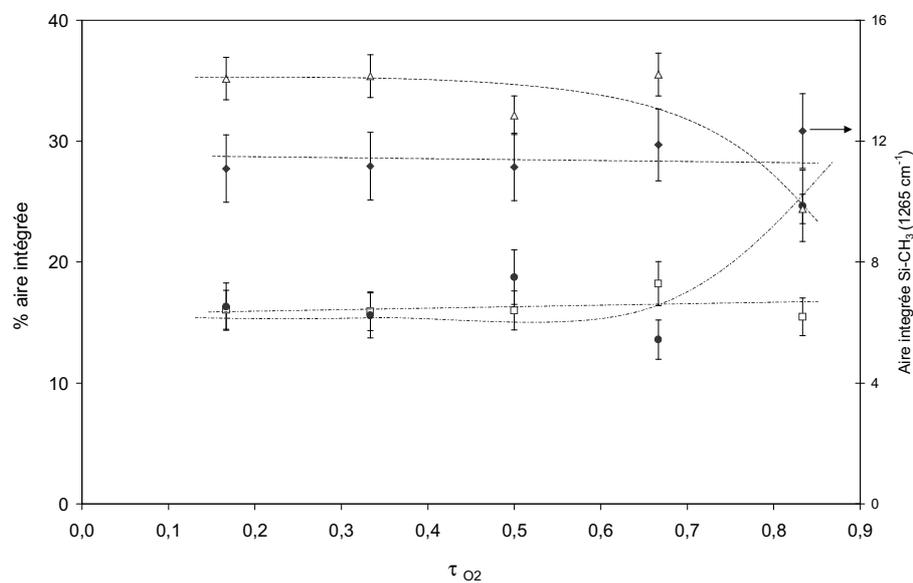


Figure 11 : Evolution des contributions du domaine spectral ($1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{O_2} dans les conditions suivantes: $P_u = 200\text{ W}$; $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5\text{ sccm}$, avec 1030 cm^{-1} (□) ; 1065 cm^{-1} (●) , 1115 cm^{-1} (Δ) et 1265 cm^{-1} (◆).

Il est nécessaire que l'évolution des bandes de vibration de la liaison Si-H, montrant celle de son environnement chimique, soit compatible avec cette observation. La Figure 12 représente les spectres pour les mêmes conditions que celles de la Figure 10. La Figure 13 résume leur décomposition et révèle que les pourcentages des contributions aux nombres d'onde élevés (2220 cm^{-1} et 2280 cm^{-1}) (formes associées à un environnement oxydé, signe d'une réticulation par l'oxygène marquée) diminuent, pour les forte valeurs de $\tau_{\text{O}_2} \geq 0,67$, en faveur de celles à faible nombre d'onde (2135 cm^{-1}) (forme moins réticulée, voyant même des chaînes linéaires de type siloxane) (voir § III.2.). Notons que la bande à 2280 cm^{-1} est la plus sensible et chute à zéro pour $\tau_{\text{O}_2} = 0,67$. Nous avons donc une bonne corrélation entre les

évolutions des bandes Si-O-Si et Si-H et confirmation de la diminution de la réticulation pour $\tau_{O_2} \geq 0,67$ ($P_u=200W$).

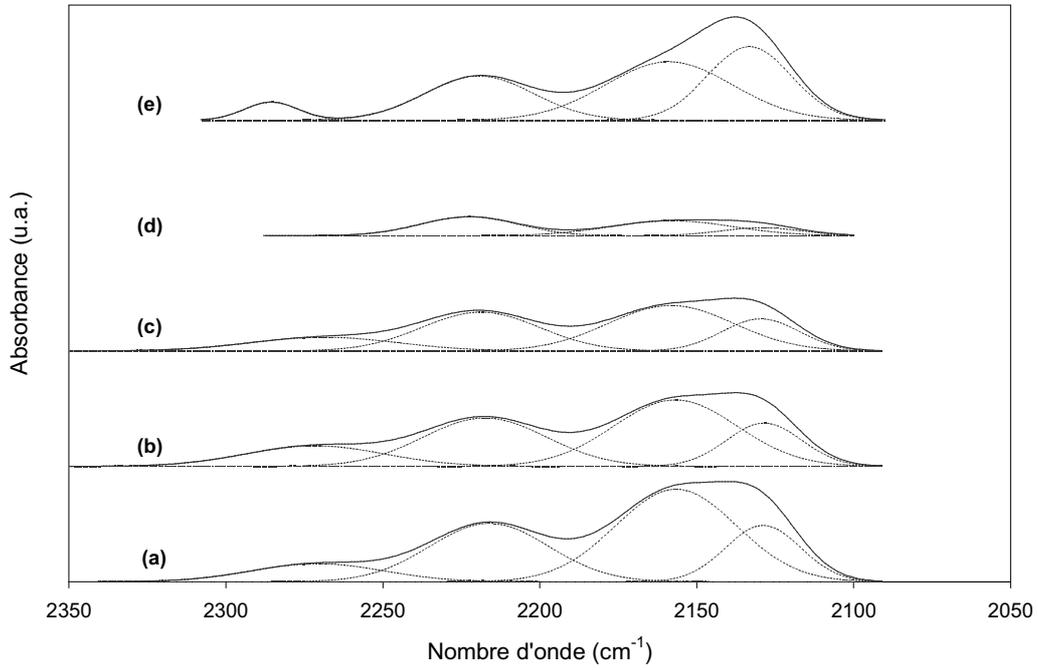


Figure 12 : Spectres infrarouge (bande 2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés dans les conditions suivantes: $P_u = 200 W$; $\Phi_{TMDSO} = 5 sccm$; $\tau_{O_2} = 0,17$ (a) ; 0,33 (b) ; 0,5 (c) ; 0,67 (d) et 0,83 (e).

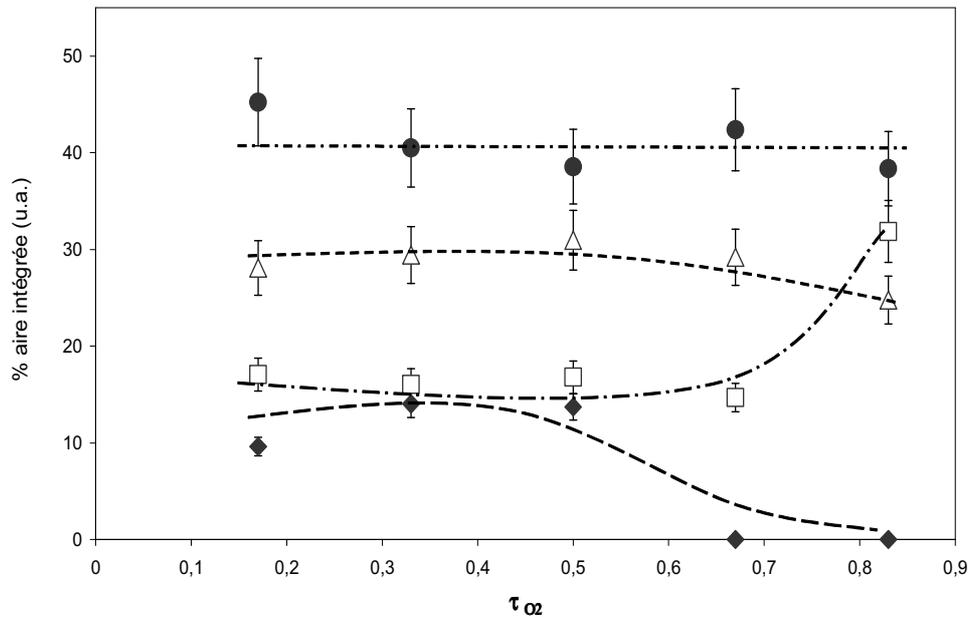


Figure 13 : Evolution des contributions du domaine spectral (2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{O_2} dans les conditions suivantes: $P_u = 200 W$; $\Phi_{TMDSO} = 5 sccm$; avec 2135 cm^{-1} (\square) ; 2155(\bullet) , 2220 cm^{-1} (Δ) et 2280 cm^{-1} (\blacklozenge).

- Dépendance par rapport à **Pu**

Au regard des résultats concernant la vitesse de croissance, nous nous sommes essentiellement attachés à comparer les évolutions en fonction de la puissance des films obtenus pour les valeurs suivantes de τ_{O_2} : **0,17 (faible teneur en O₂)**, et **0,83 (forte teneur en O₂)**. Les figures 14 et 15 fournissent les spectres correspondants dans le domaine spectral 1300-950 cm^{-1} . La décomposition de ces spectres nous permet de tracer les graphes de synthèse (figures 16 et 17) pour les deux valeurs respectives de τ_{O_2} . La Figure 16 nous permet de voir que toutes les bandes sont insensibles à la variation de **Pu**. La densité des atomes d'azote n'a donc aucune influence sur la structure chimique et en particulier sur la réticulation lorsque l'oxygène est peu abondant ($\tau_{O_2}=0,17$). Voyons ce qu'il advient lorsque τ_{O_2} vaut **0,83**. La Figure 17 nous indique que la contribution cage (1115 cm^{-1}) augmente lorsqu'on passe de 200 W à 300 W, et demeure inchangée au delà. Notons qu'elle se fait au détriment de la forme linéaire faiblement réticulée du réseau (1065 cm^{-1}).

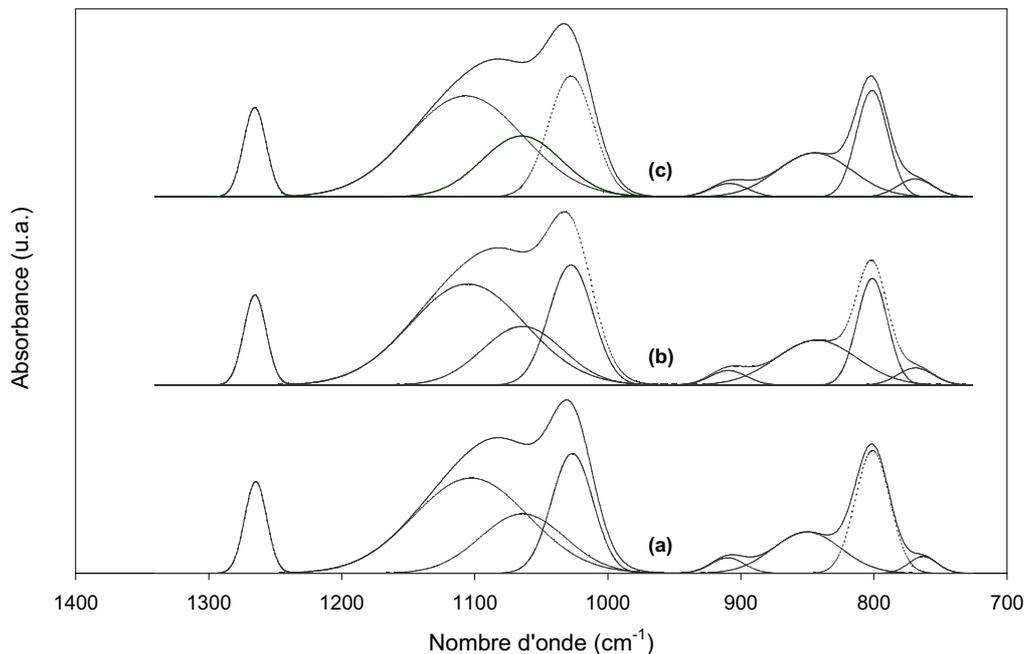


Figure 14 : Spectres infrarouge (1400-700 cm^{-1}) des films ppTMSO déposés dans les conditions suivantes: $\Phi_{TMSO} = 5$ sccm ; $\tau_{O_2} = 0,17$; Pu = 200 W(a), 300 W(b) et 400 W(c).

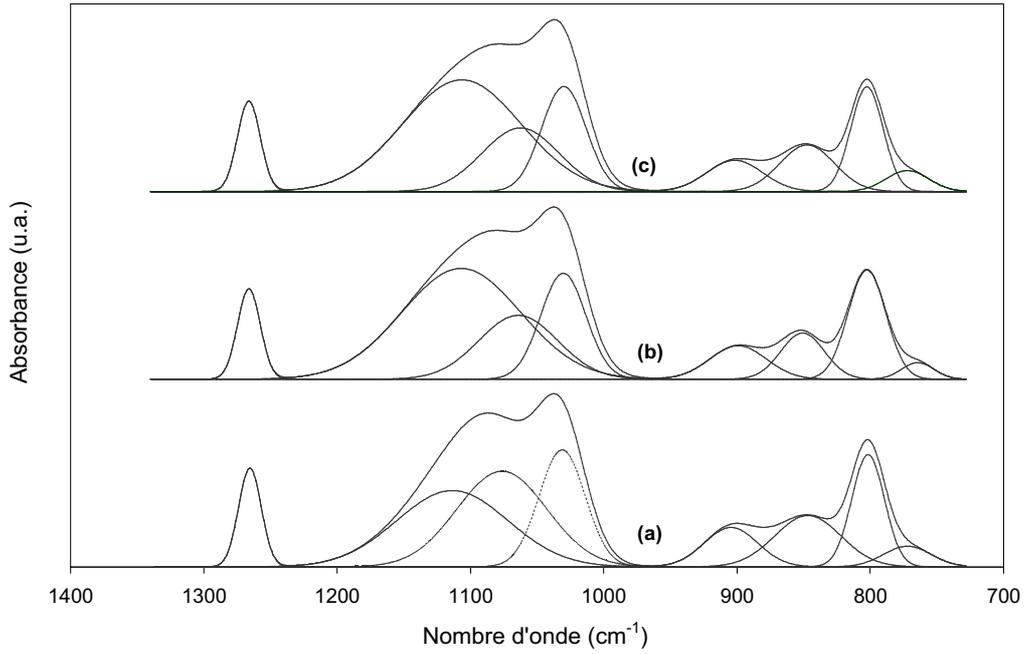


Figure 15 : Spectres infrarouge ($1400-700\text{ cm}^{-1}$) des films ppTMSO déposés dans les conditions suivantes: $\Phi_{\text{TMSO}} = 5\text{ sccm}$; $\tau_{\text{O}_2} = 0,83$; $P_u = 200\text{ W}$ (a), 300 W (b) et 400 W (c).

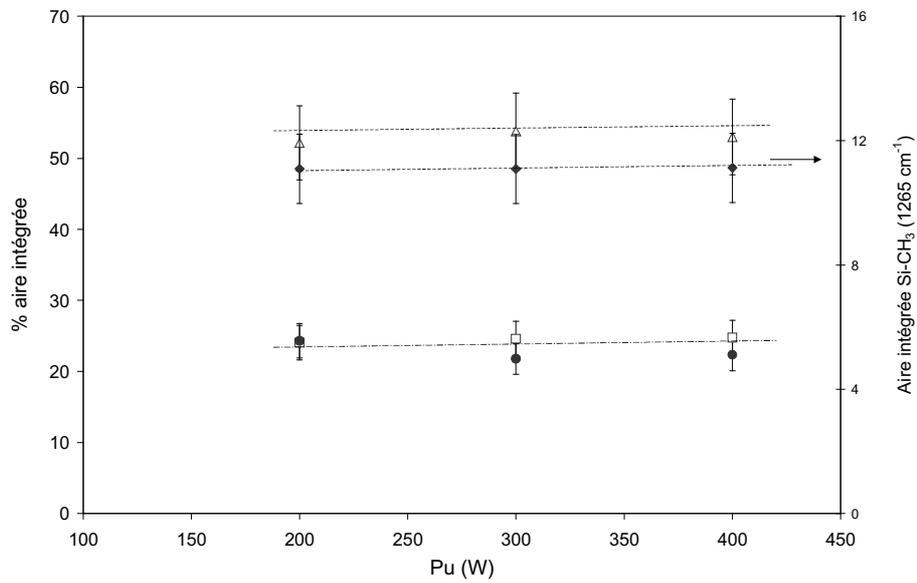


Figure 16 : Evolution des contributions du domaine spectral ($1300-950\text{ cm}^{-1}$) des films ppTMSO déposés en fonction de la puissance P_u dans les conditions suivantes: $\tau_{\text{O}_2} = 0,17$; $\Phi_{\text{TMSO}} = 5\text{ sccm}$; avec 1030 cm^{-1} (\square) ; 1065 cm^{-1} (\bullet) , 1115 cm^{-1} (Δ) et 1265 cm^{-1} (\blacklozenge).

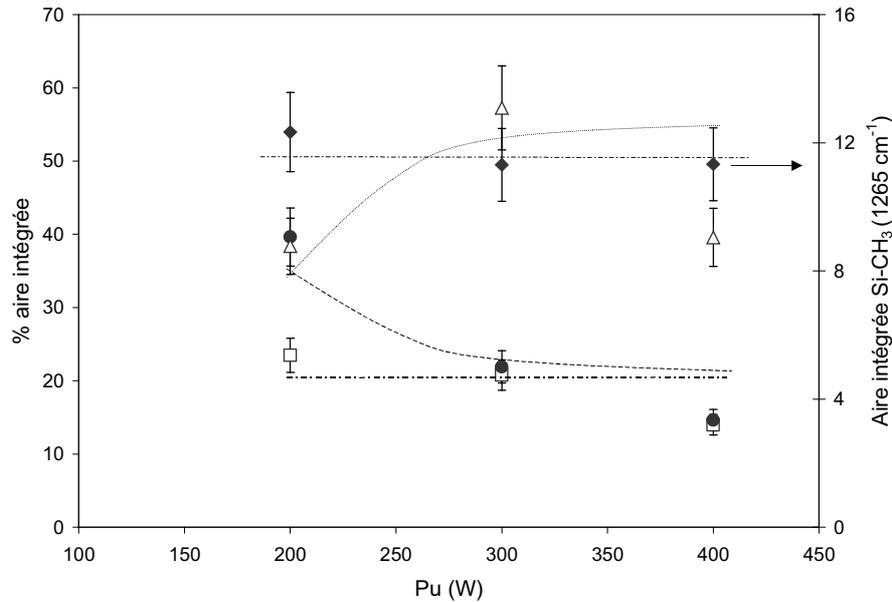


Figure 17 : Evolution des contributions du domaine spectral ($1300-950\text{cm}^{-1}$) des films ppTMDSO déposés en fonction de la puissance Pu dans les conditions suivantes: $\tau_{\text{O}_2} = 0,83$; $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5 \text{ sccm}$; avec 1030 cm^{-1} (\square) ; 1065 cm^{-1} (\bullet) , 1115 cm^{-1} (Δ) et 1265 cm^{-1} (\blacklozenge).

Ces résultats montrent qu'en dépit d'un saut de densité d'atomes N de seulement 30 % (§ I.1.1.), la réticulation du film est altérée lorsque le milieu est riche en oxygène.

Regardons à présent, les spectres de vibration de la liaison Si-H. Les figures 18 et 19 nous fournissent les spectres pour les deux valeurs de τ_{O_2} : **0,17** et **0,83**. Les figures 20 et 21 montrent les graphes résultants des différentes décompositions en quatre contributions des spectres respectifs.

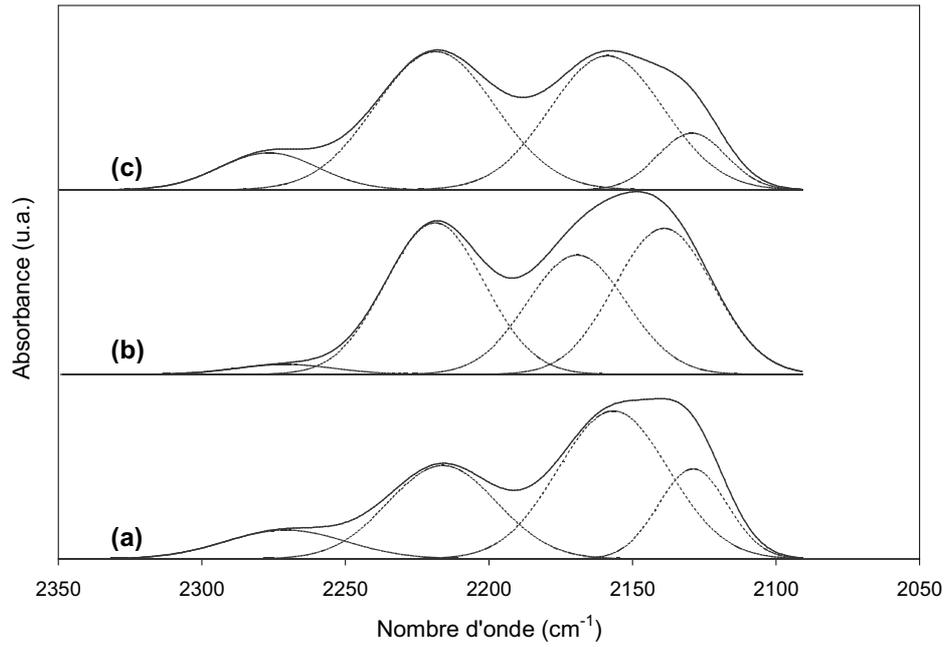


Figure 18 : Spectres infrarouge du domaine spectral ($2350\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$) des films ppTMSO déposés dans les conditions suivantes : $\Phi_{\text{TMSO}} = 5\text{ sccm}$; $\tau_{\text{O}_2} = 0,17$; $P_u = 200\text{ W}$ (a), 300 W (b) et 400 W (c).

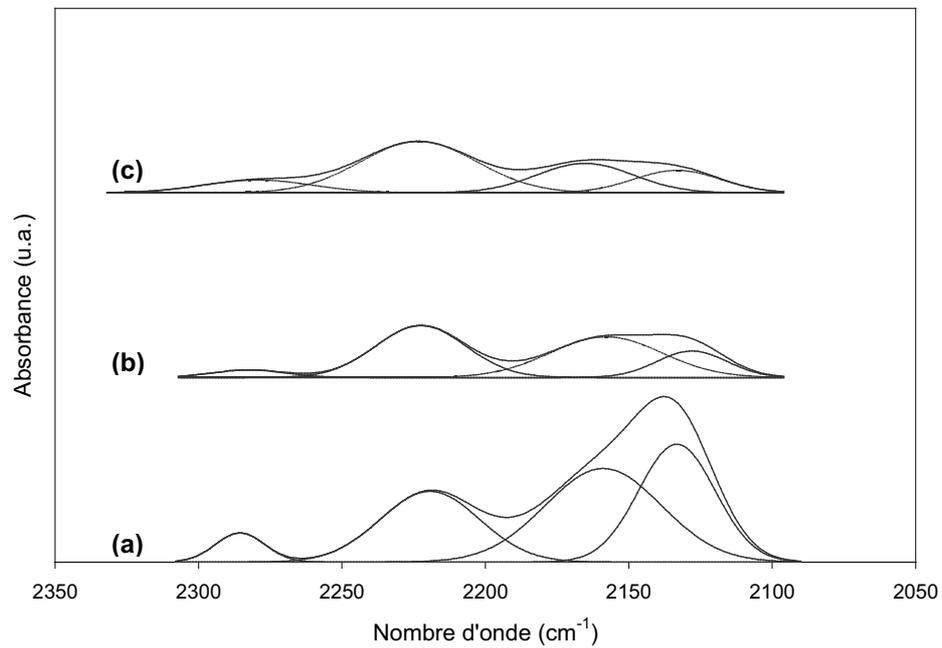


Figure 19 : Spectres infrarouge du domaine spectral ($2350\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$) des films ppTMSO déposés dans les conditions suivantes : $\Phi_{\text{TMSO}} = 5\text{ sccm}$; $\tau_{\text{O}_2} = 0,83$; $P_u = 200\text{ W}$ (a), 300 W (b) et 400 W (c).

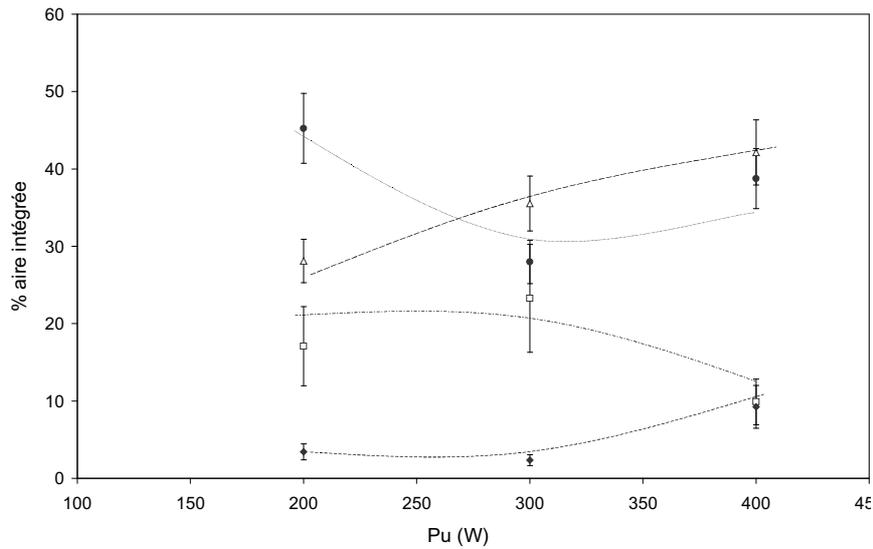


Figure 20 : Evolution des contributions du domaine spectral (2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés en fonction de la puissance P_u dans les conditions suivantes: $\tau_{\text{O}_2} = 0,17$; $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5$ sccm; avec 2135 cm^{-1} (□) ; 2155 (●) , 2220 cm^{-1} (Δ) et 2280 cm^{-1} (◆).

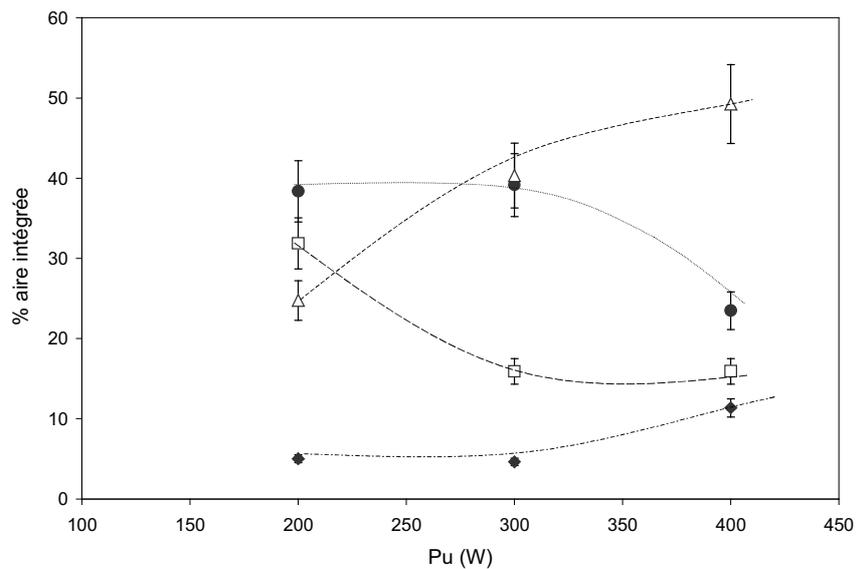


Figure 21 : Evolution des contributions du domaine spectral (2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés en fonction de la puissance P_u dans les conditions suivantes: $\tau_{\text{O}_2} = 0,83$; $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5$ sccm; avec 2135 cm^{-1} (□) ; 2155 (●) , 2220 cm^{-1} (Δ) et 2280 cm^{-1} (◆).

Pour le cas $\tau_{\text{O}_2} = 0,17$, nous pouvons voir (Figure 18) que la liaison Si-H est située dans un environnement modérément sensible à la variation de P_u . Ce constat corrobore dans une certaine mesure les faibles changements observés pour les liaisons Si-O-Si dans les mêmes conditions. On peut toutefois indiquer que l'on a globalement une légère augmentation des contributions plus oxygénées, donc de la réticulation vue par Si-H. La

contribution à 2155 cm⁻¹ semble cependant présenter une dépendance plus complexe. Elle semble baisser lorsque **Pu** passe de 200 à 300W au profit de la contribution à 2220 cm⁻¹ et se stabiliser au delà, cette dernière continuant à augmenter à 400W au détriment de la contribution à 2135 cm⁻¹. Dans cette dernière partie, la contribution à 2280 cm⁻¹ amorce alors sa croissance, confirmant le renforcement de la réticulation. Nous pouvons ainsi penser que, dans le cas $\tau_{O_2} = 0,17$, l'augmentation de puissance, donc de **[N]** conduit à augmenter la réticulation, dans un premier temps en accentuant la réticulation sur des sites déjà réticulé, puis en touchant des chaînes peu ou pas réticulées, de moindre réactivité.

Dans le cas $\tau_{O_2} = 0,83$, la dépendance par rapport à la puissance nous indique qu'à nouveau la composante à 2220 cm⁻¹ et celles à 2280 cm⁻¹ suivent une loi croissante de forme identique à celle vue pour $\tau_{O_2} = 0,17$, mais de plus forte amplitude pour la première. Néanmoins, dans le cas présent, il semble que ce soit la contribution à 2135 cm⁻¹ qui est la première affectée par le passage de **Pu** de 200 à 300W. Les liaisons voyant des chaînes linéaires liées au réseau diminuent brutalement, celles situées en milieu de chaîne siloxane prenant le relais lorsqu'on passe de 300 à 400W. Nous constatons donc une différence de comportement de la croissance par rapport à **Pu** lorsqu'on passe d'une teneur faible à une teneur élevée en oxygène.

Afin de compléter ces analyses, nous avons regardé, pour toutes les valeurs considérées de **Pu** et de τ_{O_2} (Figure 22), l'évolution du rapport de SiC/SiO de chaque film en divisant l'aire intégrée du pic Si-O-Si (1000-1200cm⁻¹) et celle du pic Si-CH_x (à 1265 cm⁻¹), soit :

$$\frac{SiC}{SiO} = \frac{\langle Si-CH_3 \rangle_{1265cm^{-1}}}{\langle Si-O-X \rangle_{1000-1200cm^{-1}}}$$

Nous constatons qu'à 200W, ce rapport n'évolue pas en dépit de l'augmentation de τ_{O_2} . On est donc dans un régime où l'oxygène joue un rôle couplé à la quantité de monomère activé. Cette quantité, modérée à 200W, est ici le facteur limitant et démontre le caractère linéaire du rôle de l'oxygène. L'excès d'oxygène, à plus forte valeur de τ_{O_2} , est donc spectateur de la polymérisation et n'influe pas sur la quantité résultante de groupes méthyles par atome de silicium. Pour des puissances supérieures à 200W, nous constatons que les courbes en fonction de τ_{O_2} se superposent. Elles se caractérisent par la réduction du nombre de liaisons Si-CH₃ relativement à celle de Si-O-X lorsqu'on ajoute de l'oxygène (réduction pratiquement linéaire...).

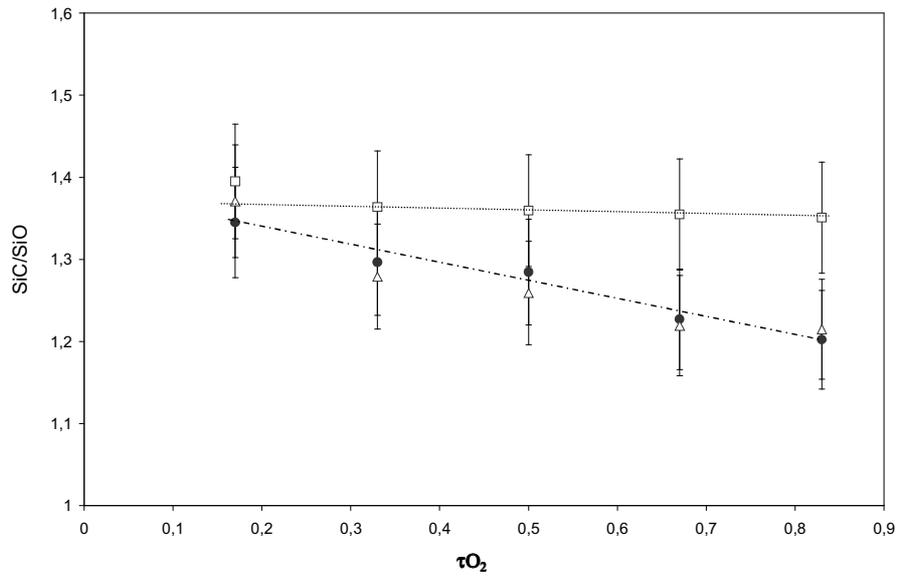


Figure 22 : Variation des rapports SiC/SiO des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{O_2} pour 3 puissances micro-onde transmises : 200 W (□) ; 300 W (●) et 400W (Δ).

Si l'on analyse ces mêmes données en fonction de P_u (lecture verticale des données) en paramétrant les courbes par τ_{O_2} , nous voyons que le changement de la valeur de ce rapport s'opère essentiellement entre 200 et 300 W, valeurs où $[N]$ évolue le plus. Cette différence est accentuée par l'augmentation de τ_{O_2} . Ainsi, dans le cas où $\tau_{O_2} = 0,83$, le rapport SiC/SiO passe de 1,4 à 1,2 (Figure 22). Cette dernière valeur indique donc une augmentation de la réticulation.

Cette analyse par spectroscopie infrarouge nous a fourni des renseignements précieux au travers des résultats relatifs aux liaisons Si-O-Si et Si-H concernant l'évolution de la réticulation.

III.2.1.3. Caractérisation optique (Ellipsométrie)

Nous avons analysé par ellipsométrie les films déposés afin de les caractériser optiquement. Nous n'avons pu mener cette étude que pour une seule valeur de puissance $P_u=200W$.

La Figure 23 présente le graphe des valeurs des indices optiques mesurés *ex situ* et les coefficients d'extinction associés pour différents τ_{O_2} . Les indices de réfraction des couches sont compris entre 1,43 et 1,45 pour une énergie de 4 eV, et entre 1,40 et 1,42 pour une

énergie de 2 eV. Ces variations ne sont pas véritablement significatives car la détermination de cet indice est davantage entachée d'erreur pour nos films que pour des oxydes simples.

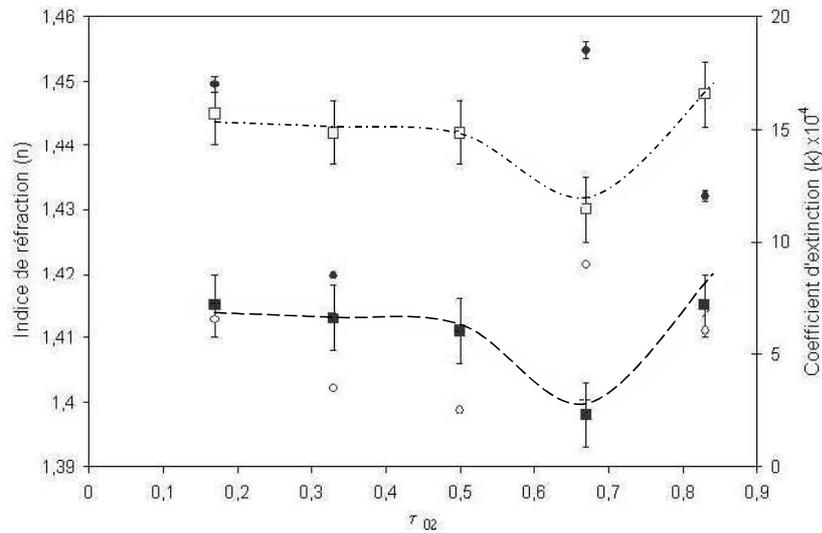


Figure 23 : Variation des indices de réfraction n (carreaux) et coefficients d'absorption k (cercles) en fonction du paramètre τ_{O_2} avec : motifs vides à 4 eV et pleins à 2 eV.

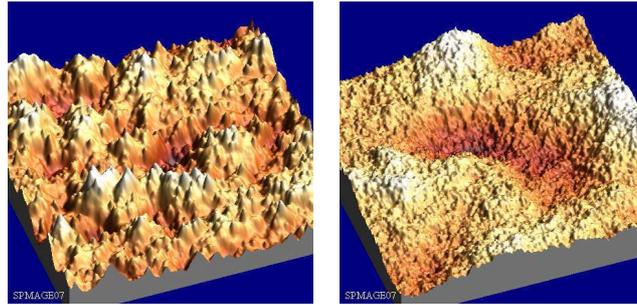
D'un point de vue général, les films tendent à avoir le même indice de réfraction de l'ordre de $1,41 \pm 0,01$ (2eV). Ce constat est compatible avec la faible évolution de la réticulation mentionnée dans les paragraphes précédents. Cette valeur indique que tous les films déposés forment un matériau amorphe constitué d'un réseau relativement dense de silicium, d'oxygène et de groupements carbonés liés entre eux par des liaisons classiques ou par des liaisons hydrogène. La valeur de l'indice est très sensible à la liaison Si-H. On peut remarquer une valeur plus faible de cet indice pour $\tau_{O_2} = 0,67$, valeur où le film, pour une raison inconnue présente une signature plus faible en IR (voir Figure 10 et Figure 11, p.105-106). Les valeurs de coefficient d'absorption sont très faibles et révèlent une teneur en carbone hors groupements méthyles très faible. Ces films restent donc transparents dans une large gamme d'énergie de la gamme optique.

Voyons maintenant l'évolution de leur morphologie.

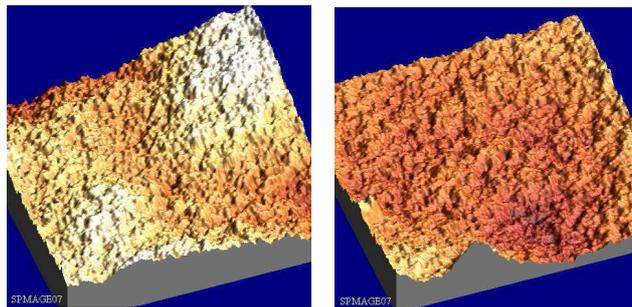
III.2.1.4. Analyse de surface par MFA et par tensiométrie

- Mesures MFA

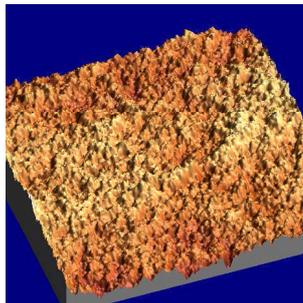
L'analyse par la micrographie Microscopie à force atomique révèle des films plus ou moins lisses (selon le débit d'oxygène). Les résultats MFA en vue 3D pour la série $P_u=200W$ donnés par la Figure 24 montrent que les films déposés avec des débits élevés d'oxygène sont moins rugueux que ceux déposés avec des faibles débits.



$\tau_{O_2}=0,17, Rq =9,6 \text{ nm}$ $\tau_{O_2}=0,33, Rq =2,1 \text{ nm}$



$\tau_{O_2}=0,5, Rq =1,1 \text{ nm}$ $\tau_{O_2}=0,67, Rq =0,7 \text{ nm}$



$\tau_{O_2}=0,83, Rq =0,4 \text{ nm}$

Figure 24: Images MFA 3D sur une échelle de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ des films ppTMDSO déposés dans les conditions suivantes : $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5 \text{ sccm}$; $P_u = 200 \text{ W}$.

L'analyse quantitative des ces surfaces montre (Figure 25) que la rugosité R_q (RMS) a une valeur très grande pour la valeur $\tau_{O_2}=0,17$, puis décroît avec le débit d'oxygène et atteint une valeur limite de 2 à 5 nm avec un taux d'oxygène τ_{O_2} de 0,83. Les films obtenus avec un faible τ_{O_2} présentent des amas de 500 à 600 nm de diamètre et une hauteur moyenne de 30 nm. La rugosité R_q ne présente une sensibilité marquée par rapport à la puissance que pour $\tau_{O_2}=0,17$. Elle passe de 10 nm à 100 nm lorsque P_u varie de 200 à 400W. On peut cependant remarquer que la valeur de R_q croît toujours avec P_u .

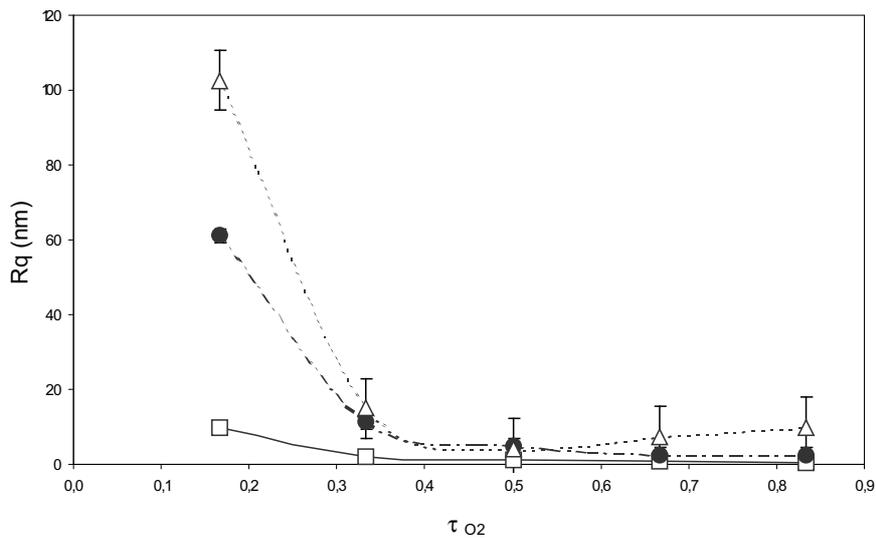


Figure 25 : Variation de la rugosité R_q en fonction de τ_{O_2} pour 3 puissances transmises P_u : 200 W (□) ; 300 W (●) et 400W (Δ).

Un regard sur la texture en mode 2D (Figure 26) nous donne plus d'information. Nous montrons les images à l'échelle $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, pour trois valeurs de τ_{O_2} (0,17 ; 0,50 ; 0,83) et deux valeur de P_u (200W, 300W). Pour $P_u=200$ W, nous visualisons clairement la disparition des nodules, de taille 100 nm à $\tau_{O_2}=0,17$, lorsque τ_{O_2} augmente. Cette disparition est plus progressive dans le cas $P_u=300$ W. Il est notable que la taille initiale des nodules est voisine de 200 nm, soit deux fois plus grande qu'à 200W.

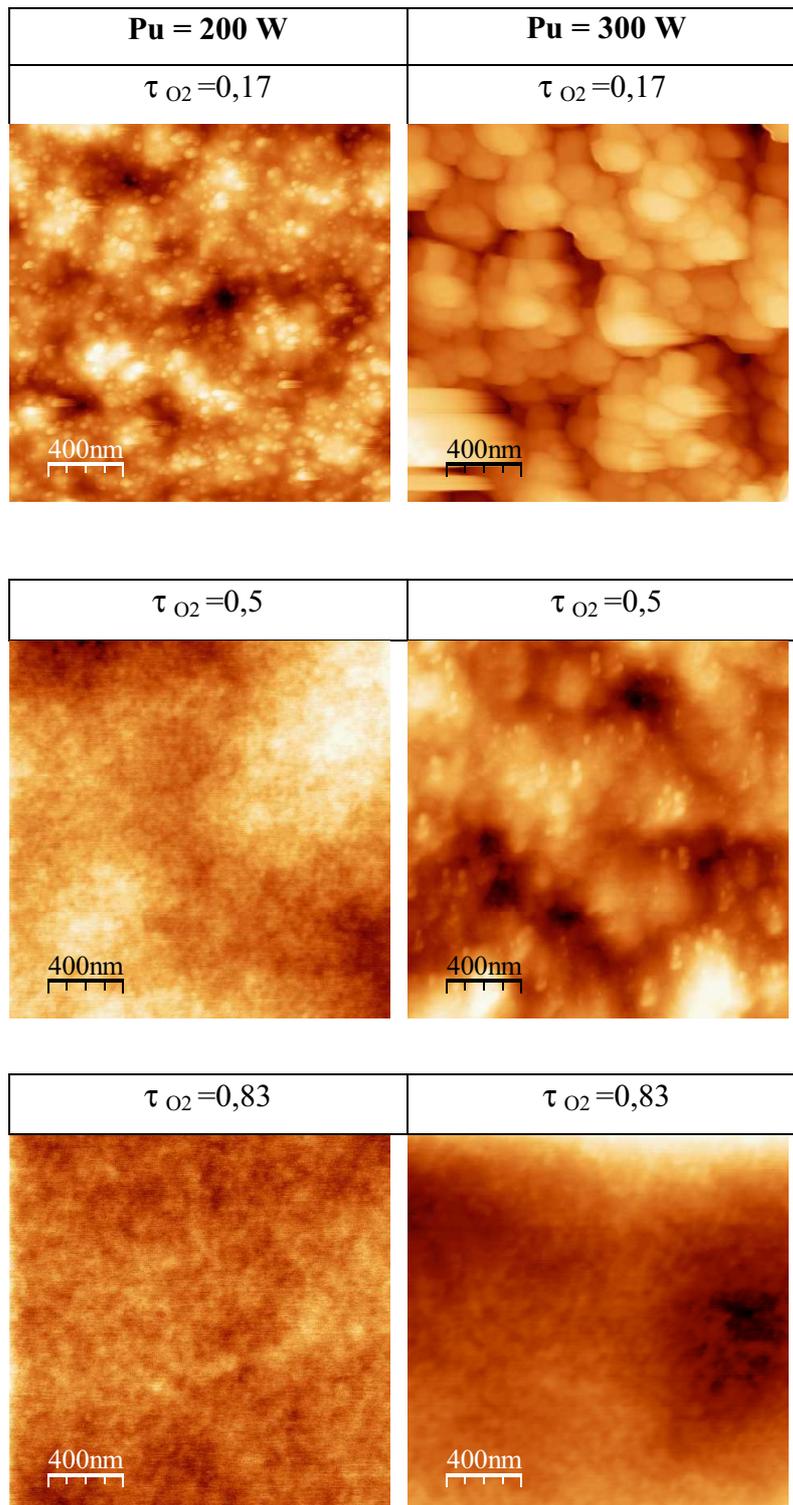


Figure 26 : Images MFA 2D sur une échelle de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ des films ppTMSO déposés avec $\Phi_{\text{TMSO}} = 5 \text{ sccm}$.

Les irrégularités observées peuvent être le résultat de l'incorporation dans la matrice polymère en croissance de fragments ou agrégats. Ces agrégats, initialement dispersés en particules nanométriques ou radicaux, se regroupent sous l'action des forces attractives en phase gazeuse, pour constituer des édifices macroscopiques dont la taille croît avec le temps.

Ceci suppose la formation de poudres à l'échelle nanométrique, de nature semblable au ppTMDSO, qui tombent sur le film et sont ensuite incorporées dans la matrice du film en croissance. Cette hypothèse est renforcée par la présence de la poudre-polymère sur les parois du réacteur RPECVD et sur l'orifice de l'injecteur (faible) décrivant une avant – polymérisation, qui se déroule au niveau de l'injecteur, certes, mais surtout en phase gazeuse.

Les remarques ci-dessus suggèrent, cependant, qu'à faible valeur de τ_{O_2} , il existe une plus forte réactivité en volume ou/et une faible mobilité des chaînes tombant sur la surface du fait de leur forte réactivité conjuguée à celle de cette dernière.

Nous ne pouvons pas sur la seule base de ces résultats conclure. L'ajout d'oxygène semble réduire cette réactivité en volume et/ou la mobilité de chaîne en surface, alors que l'augmentation de la puissance semble jouer à l'opposé. Cette réactivité en volume sera discutée ultérieurement.

- Mesures d'angle de goutte

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées uniquement avec de l'eau. La variation de τ_{O_2} n'a par ailleurs aucune incidence significative sur l'angle de contact avec l'eau (Figure 27). Ces résultats s'expliquent par la nature du dépôt en surface.

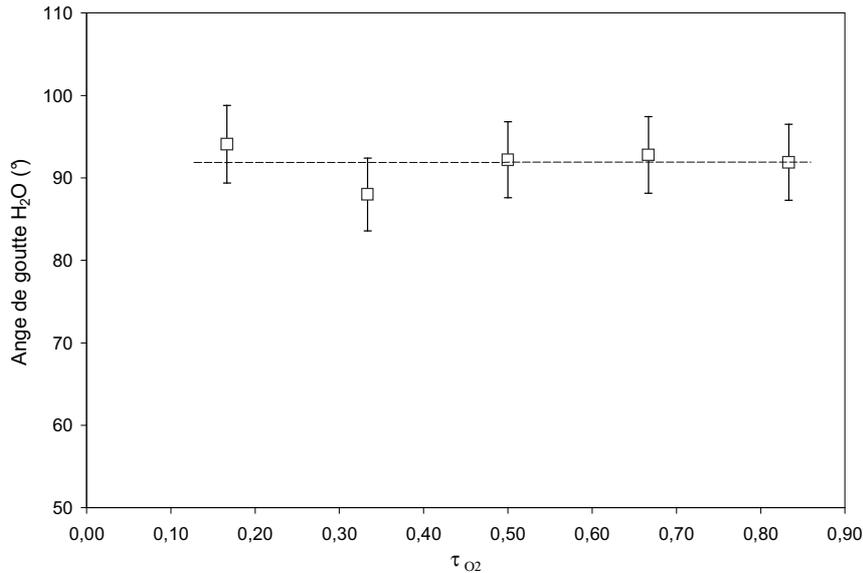


Figure 27 : Angle de goutte de l'eau mesuré en fonction de τ_{O_2} ($Q_{TMDSO} = 5\text{sccm}$, $P_u = 200\text{ W}$).

III.2.1.5. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres du procédé sur les caractéristiques des dépôts et par la suite sur le mécanisme de polymérisation. L'abondance en oxygène pré-mélangé avec le TMDSO et l'azote, à débit total constant, donnée par le paramètre τ_{O_2} et celle des atomes d'azote au travers de la puissance micro-onde transmise au plasma, P_u ont été étudiés.

Nous avons montré l'évolution de la croissance des films en fonction des différents paramètres, ainsi que l'évolution de la structure chimique, la rugosité, la morphologie de surface des films polymères. La spectroscopie IRTF nous a apporté des informations précieuses concernant l'organisation des liaisons chimiques, notamment Si-O-Si (bandes de fortes intensités) et l'environnement de Si-H (bandes de très faible intensité). Ces bandes nous ont permis de décrire de façon cohérente l'évolution de cette organisation.

Nous avons montré que les films déposés à faibles débit d'oxygène (faible valeur de τ_{O_2}) ont une structure plus réticulée que celle des films déposés à plus hauts débits (forte valeur de τ_{O_2}) sans oublier que de point de vue général, ces films ont une structure chimique relativement similaire.

Nous avons montré que la vitesse de croissance augmente avec le débit d'oxygène et que le rapport SiC/SiO est pratiquement constant à une puissance de 200 W. L'oxygène moléculaire, semble donc jouer un rôle essentiel dans la cinétique de croissance et constitue, dans ce cas, un facteur limitant à faible τ_{O_2} , évoluant vers une situation d'excès à plus forte

valeur de τ_{O_2} sans altérer globalement la structure du matériau. L'oxygène moléculaire en excès est en effet alors spectateur de la polymérisation.

Nous avons par ailleurs montré qu'à plus hautes puissances (300 et 400 W) les films sont déposés plus rapidement grâce à la richesse du milieu réactionnel en atomes d'azote qui favorisent l'activation d'un plus grand nombre de molécules de TMDSO, mais aussi probablement de façon multiple (double ablation des H de Si-H).

Les études optiques des films n'ont pas montré de sensibilité forte de l'indice et du coefficient d'extinction par rapport à τ_{O_2} , alors que la morphologie est fortement affectée par la puissance. En effet, la rugosité est d'autant plus grande lorsque la valeur de τ_{O_2} est faible ($\tau_{O_2}=0,17$) et celle de P_u est grande. Les valeurs de rugosité R_q demeurent cependant suffisamment faibles pour ne pas affecter la mouillabilité du matériau qui présente globalement toujours une même énergie de surface.

En dépit du caractère incomplet des études sur le rôle de l'oxygène sur la polymérisation des siloxanes, dans une post-décharge lointaine d'un plasma d'azote (RPECVD), nous avons montré qu'une valeur de débit d'oxygène paraît optimale (25 sccm) pour obtenir un polymère plasma ayant une faible valeur de rugosité et une structure peu réticulée.

III.2.3. Films déposés en fonction de débit du monomère TMDSO

L'étude des films déposés, d'épaisseur 1 μm , en fonction de la quantité de monomère injectée dans la post-décharge lointaine a été effectuée suivant deux axes. Le premier consiste à fixer le débit d'oxygène ajouté au monomère à une valeur de 25 sccm en faisant varier le débit du monomère Φ_{TMDSO} (Tableau V). Le deuxième consiste à fixer le facteur de dilution ($R = \Phi_{\text{TMDSO}}/\Phi_{O_2}$) à une valeur de 1/5 en faisant varier les débits du monomère Φ_{TMDSO} , d'oxygène Φ_{O_2} et d'azote Φ_{N_2} (Tableau VI). Les deux études ont été effectuées à une puissance P_u de 200 W en gardant un débit total des gaz injectés dans la PDL à une valeur de 30 sccm.

Nous avons, en début de Chapitre III, défini le paramètre stœchiométrique τ_{TMDSO} et le rapport R . Nous indiquons les valeurs correspondantes aux diverses situations dans les Tableaux V et VI.

Φ_{TMDSO} (sccm)	Φ_{O_2} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)	τ_{TMDSO}	R	V_d (nm.s ⁻¹)
1	25	4	0,03	0,04	3,1
2	25	3	0,07	0,08	7,7
3	25	2	0,1	0,12	11,5
4	25	1	0,13	0,16	14,1
5	25	0	0,17	0,20	13,8

Tableau V : Valeurs de débits des gaz injectés dans la PDL, de τ_{TMDSO} , de R (croissant) et de V_d pour chaque condition.

Φ_{TMDSO} (sccm)	Φ_{O_2} (sccm)	Φ_{N_2} (sccm)	τ_{TMDSO}	V_d (nm.s ⁻¹)
2	10	18	0,07	5,1
3	15	12	0,1	10,5
4	20	6	0,13	13,9
5	25	0	0,17	13,8

Tableau VI : Valeurs de débits des gaz injectés dans la PDL, de τ_{TMDSO} pour R = 1/5 et de V_d pour chaque condition.

III.2.3.1. Suivi de la croissance par interférométrie

La croissance des films dans ces conditions a été suivie par interférométrie. Les résultats donnant la vitesse de croissance en épaisseur, V_d , sont rassemblés dans les tableaux V et VI. La Figure 28 montre les graphes correspondants en fonction de τ_{TMDSO} . La croissance de la vitesse dans les deux cas (R croissant et R constant) évolue suivant une loi proche, indépendamment de la teneur en oxygène. Ceci va dans le sens d'une situation d'excès d'oxygène et de défaut de monomère. On peut également mentionner que lorsqu'on augmente le flux total de 30 à 55 sccm, on peut obtenir des valeurs plus grandes de τ_{TMDSO} ($\Phi_{\text{O}_2} = 25$ sccm). Les deux derniers points du graphique (τ_{TMDSO} égal à 0,5 et 1) correspondent à deux films dont nous avons juste suivi la vitesse, sans aucune analyse ni caractérisation. Ces deux points nous indiquent que la croissance est limitée par la puissance, donc la concentration en atomes d'azote. En effet, nous obtenons pratiquement la même vitesse de croissance pour $\tau_{\text{TMDSO}} = 0,5$ (avec oxygène) et $\tau_{\text{TMDSO}} = 1$ (monomère pur) avec des grands flux de monomère.

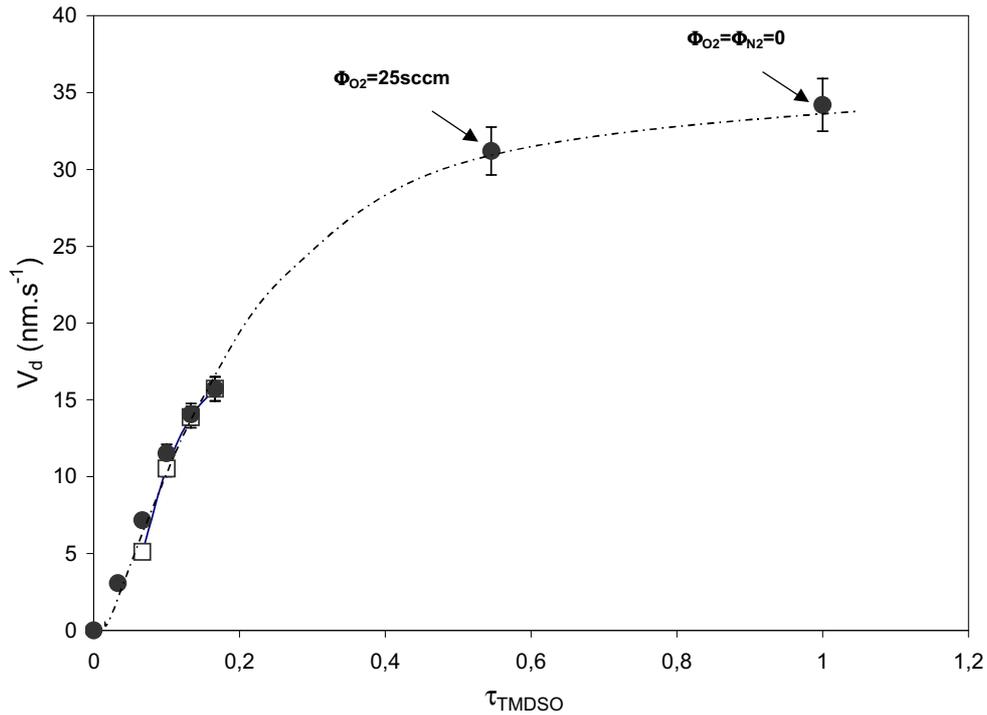


Figure 28 : Variation des vitesses de croissance en fonction de τ_{TMDSO} pour $P_u = 200 \text{ W}$ avec $R = 1/5$ (□) et R croissant (●).

La photo de la Figure 29 qui nous montre l'image de l'intérieur du réacteur et le volume de décomposition renseigne sur θ , l'angle d'ouverture du cône de réaction. Celui-ci est visualisé par le front de réaction s'écartant de l'axe vertical depuis son introduction dans l'enceinte jusqu'au porte-substrat. Notons que nous avons déterminé θ au niveau de la frontière extérieure de l'enveloppe délimitant le milieu de luminescence jaune maximale. Il apparaît que, pour les conditions données par les Tableaux V et VI, la valeur de θ croît de 6° à 12° avec τ_{TMDSO} (Figure 30), suivant une même courbe, que l'on raisonne à R croissant ($\Phi_{\text{O}_2} = 25 \text{ sccm}$) ou à $R = 1/5$.

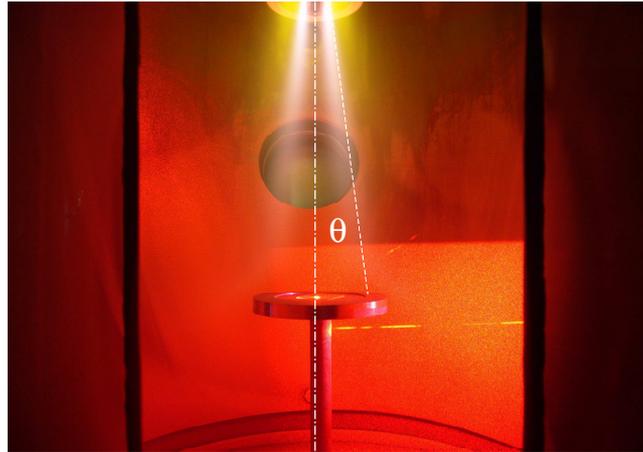


Figure 29 : Image illustrant le cône de réaction ainsi que son angle d'ouverture θ .

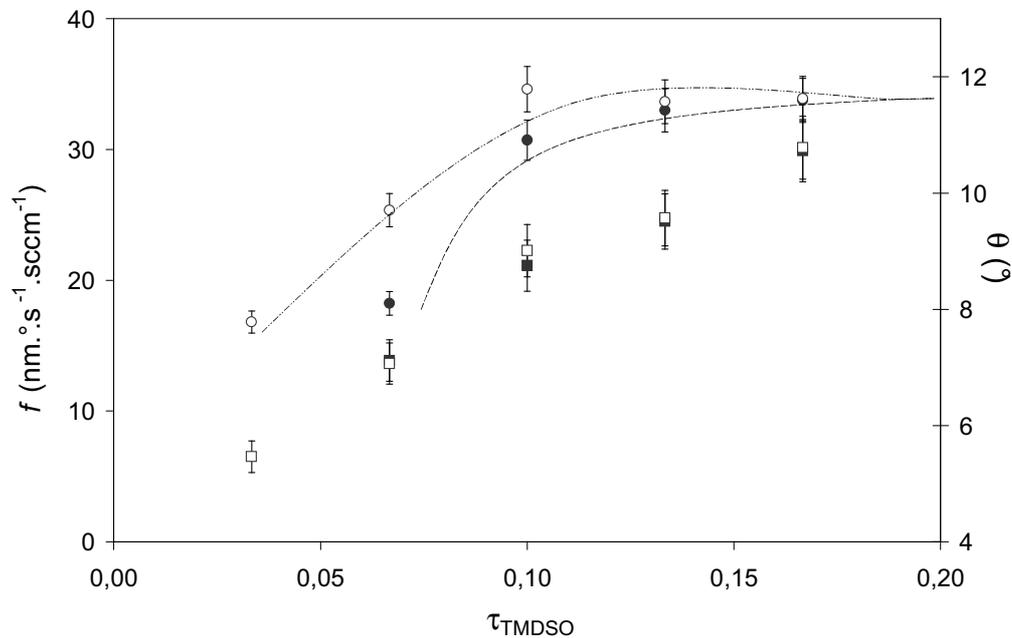


Figure 30 : Evolution du facteur de croissance (f) et de l'angle d'ouverture θ du cône réactionnel en fonction de τ_{TMSO} : cercles pour (f), carreaux pour θ , motif plein pour R constant et vide pour R croissant.

Afin de pouvoir estimer le rendement de croissance en fonction du débit du monomère, nous définissons le facteur de croissance (f) ou de rendement comme étant :

$$f = \frac{V_d \times \theta}{\Phi_{TMSO}} \quad \text{Equation III- 2}$$

exprimé en nm.degré.s⁻¹.sccm⁻¹.

Le numérateur intègre l'étendue du dépôt en fonction de l'angle θ . Cette correction permet de rendre compte de la masse totale de matière déposée en supposant que toute la

matière est contenue dans ce cône. Nous remarquons qu'à **R** croissant (Figure 30), nous obtenons un rendement plus grand par rapport aux rendements obtenus à **R** constant. Ceci est dû au débit d'oxygène (maintenu constant dans le cas de **R** croissant), qui assure un bon transport des fragments fils du monomère TMDSO.

Les résultats des caractérisations physico-chimiques des films sont exposés dans la suite de cette partie.

III.2.3.2. Etude de la présence de la poudre polymérique

La formation de poudre dans le réacteur a été largement observée dans maintes conditions de dépôt, que ce soit à faible ou forte puissance et faibles ou forts débits d'oxygène ou de TMDSO mais dans des proportions relativement changeantes. Cette remarque s'appuie également sur les études présentées antérieurement. Nous avons remarqué que la quantité formée est plus grande à faible débit d'oxygène ($\tau_{O_2} < 0,33$). La poudre représente des agrégats formés lors de la polymérisation en phase gazeuse. La détection de ces particules a été possible par l'enregistrement du signal résultant de la diffusion (de Mie) de la lumière d'un faisceau laser He-Ne par celles-ci. En faisant varier la position du faisceau le long de l'axe du flux gazeux, depuis la position de l'injecteur jusqu'au porte substrat, une cartographie complète de l'ensemble du réacteur a été réalisée. La Figure 31, résultant d'un traitement d'image, intègre l'ensemble des signaux enregistrés. La présence de poudre est signalée par les traces horizontales perpendiculaires à l'axe du flux. Nous n'avons pas pu déterminer les dimensions des particules, toutefois, nous pouvons considérer dans le cadre de la théorie de la diffusion qu'elles peuvent être de l'ordre de 60 nm ou supérieures ($\geq \lambda/10$). Nous constatons sur cette image que nous avons des faibles signaux dans la partie centrale sous l'injecteur, ce qui signifie qu'il y a peu, voire pas de particules poudreuses à l'intérieur de ce cône. Notons que nous avons utilisé pour ces expériences un injecteur rectangulaire de dimensions 30x9 mm² orienté perpendiculairement au plan de l'image.

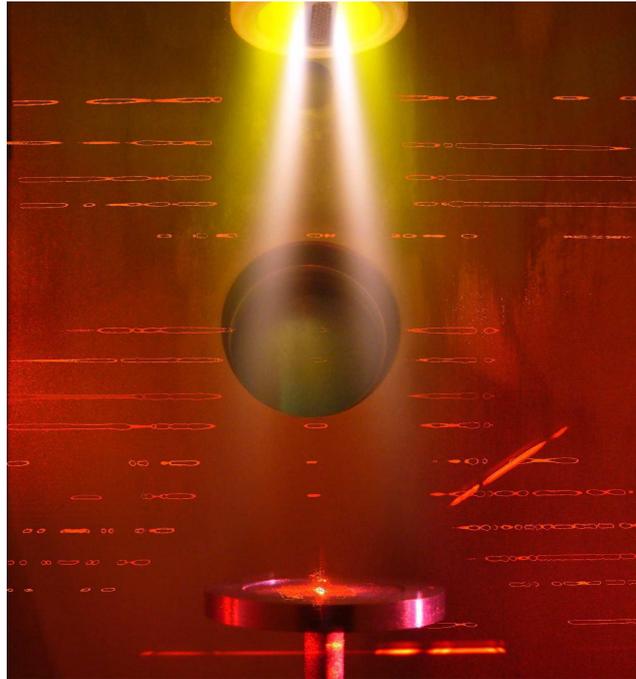


Figure 31 : Image montrant la répartition spatiale des particules en suspension dans le réacteur durant la phase de dépôt.

La contribution oblique sur la droite de l'image correspond au faisceau laser utilisé pour la mesure in situ de l'épaisseur des films en croissance. Sa contribution dans le plan de l'axe du flux confirme notre affirmation précédente. Le faisceau n'est plus visible lorsqu'il pénètre dans la zone centrale du cône de décomposition. Cette contribution demeure moins visible après la réflexion sur le substrat du fait de la perte d'intensité du faisceau. Le premier constat est que la poudre est présente pratiquement dans l'ensemble du volume du réacteur. Il apparaît cependant qu'elle se situe essentiellement dans la périphérie du cône de décomposition qui mène au dépôt de polymère et se trouve à la verticale du substrat.

A l'opposé, cette étude nous montre donc que les particules visibles sont situées en dehors du cône. Elles proviennent donc d'une re-circulation du gaz dans l'enceinte. La faible rugosité des films dans ces conditions de dépôt indique que ces particules ont une probabilité relativement faible de pénétrer dans le cône de décomposition. Néanmoins, nous ne pouvons pas écarter cette possibilité pour les particules les plus petites.

III.2.3.3. Analyse par Spectroscopie infrarouge

Les films déposés montrent, sur la base des spectres IRTF (domaine 1400-700 cm^{-1}) donnés par les figures 32 et 33 pour les deux situations respectives R variable et $R=1/5$, une structure plus ou moins réticulée en fonction de τ_{TMDSO} à R croissant ou constant. Nous retrouvons toutes les contributions que nous avons rencontrées dans les conditions précédentes (τ_{O_2} et P_u variables § III.3.1.2.). En examinant le domaine spectral 1400-700 cm^{-1} , deux pics supplémentaires apparaissent à faible valeur de τ_{TMDSO} (0,07) à 940 cm^{-1} et à 1185 cm^{-1} et sont reliés à la liaison $\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}\equiv$ (Figure 32 (a)). Cette fixation d'azote relativement faible apparaît pour de faibles teneurs en oxygène. Cette observation a déjà été relatée dans le chapitre I (§ I.3.3.2.2.). Il faut par ailleurs être dans une situation d'excès en atomes d'azote par rapport au monomère. L'étude des spectres ne révèle cependant aucune contribution $\nu(\text{NH})$ dans le domaine spectral 3600-3400 cm^{-1} . La bande est la seule relevée dans ce domaine.

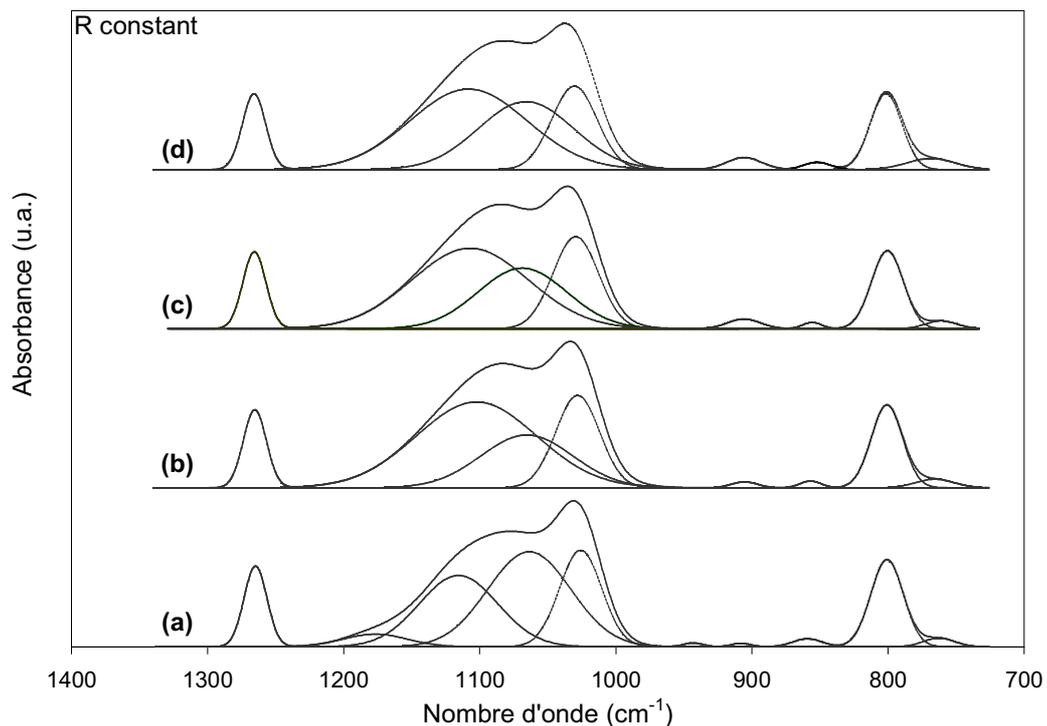


Figure 32 : Spectres infrarouge (bande 1300-700 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés dans les conditions suivantes: $P_u = 200$ W; R (1/5) constant ; $\tau_{\text{TMDSO}} = 0,07$ (a) ; 0,1(b) ; 0,13 (c) et 0,17 (d).

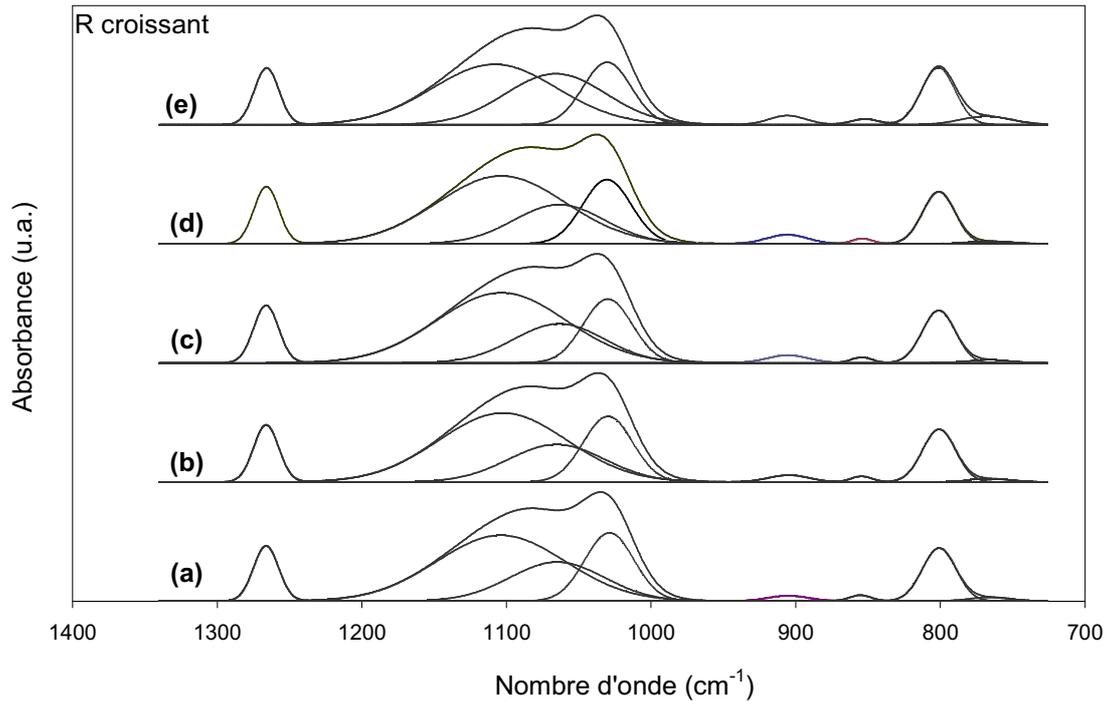


Figure 33 : Spectres infrarouges (bande 1300-700 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés dans les conditions suivantes: $P_u = 200 \text{ W}$; R croissant; $\tau_{\text{TMDSO}} = 0,03$ (a) ; $0,07$ (b) ; $0,1$ (c) ; $0,13$ (d) et $0,17$ (e).

Nous avons tracé le graphe de la Figure 34 montrant l'évolution du pic $\nu(\text{Si-OH})$ en fonction de τ_{TMDSO} . Cette bande $\nu(\text{Si-OH})$ présente une augmentation de son intensité lorsque R augmente, indiquant une fixation d'oxygène croissante par ce biais. Nous pouvons interpréter ce résultat en considérant que l'oxygène joue un rôle secondaire dans l'amorce de ce processus. Le problème de la stabilité des groupes silanols dans le film devra également être abordé ultérieurement. Le monomère semble, lui, jouer un rôle actif de ce point de vue. Lorsqu'on augmente conjointement les teneurs en monomère et oxygène (R constant), l'absorption de Si-OH diminue légèrement.

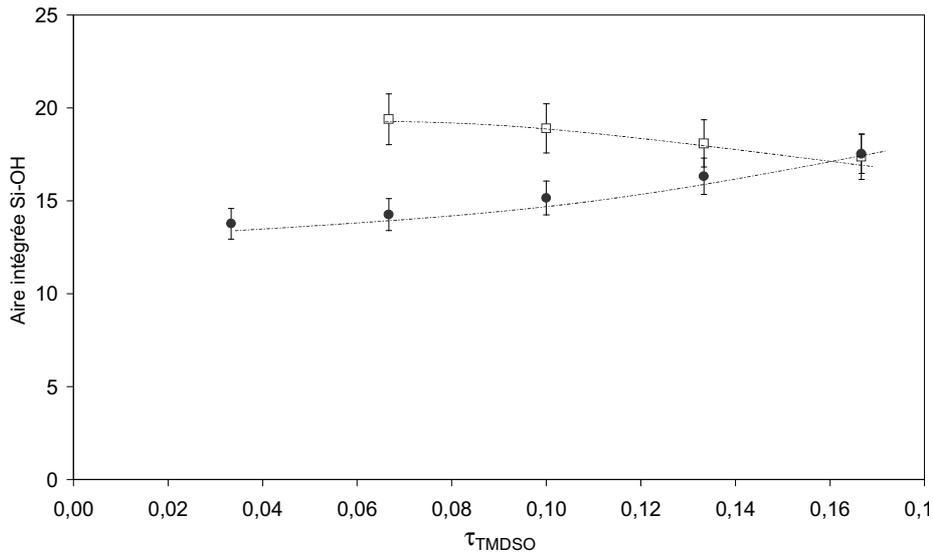


Figure 34 : Evolution de l'aire du pic Si-OH dans le domaine spectral 3600-3400 cm^{-1} : **R** constant (□) ; **R** croissant (●).

Examinons à présent les spectres dans le domaine 1300-950 cm^{-1} , le plus révélateur de la structure générale, et plus particulièrement, les bandes associées à la vibration de Si-O-X (X=Si,C) et celle de la liaison Si-CH₃. Les figures 35 et 36 représentent les graphes des variations des pourcentages de l'aire intégrée des trois bandes recensées et de l'aire intégrée de la liaison Si-CH₃ en fonction de τ_{TMDSO} à **R** croissant et **R** constant, respectivement. Nous devons avant tout indiquer qu'aucune variation majeure n'est visible dans ces deux cas pour la bande de vibration de Si-CH₃. La teneur organique par silicium des films ne semble donc pas évoluer considérablement. Dans le premier cas (**R** croissant), la contribution à 1030 cm^{-1} des chaînes siloxanes linéaires ne voyant pratiquement pas le réseau, du fait de leur longueur, demeure constante comme celle de la bande de vibration de Si-CH₃. Il faut conserver à l'esprit que les chaînes linéaires sont les plus riches en ce type de groupement. Le parallélisme de ces tendances est donc logique. La légère décroissance de ces deux mêmes bandes, dans le cas **R** constant, confirme cette dernière affirmation.

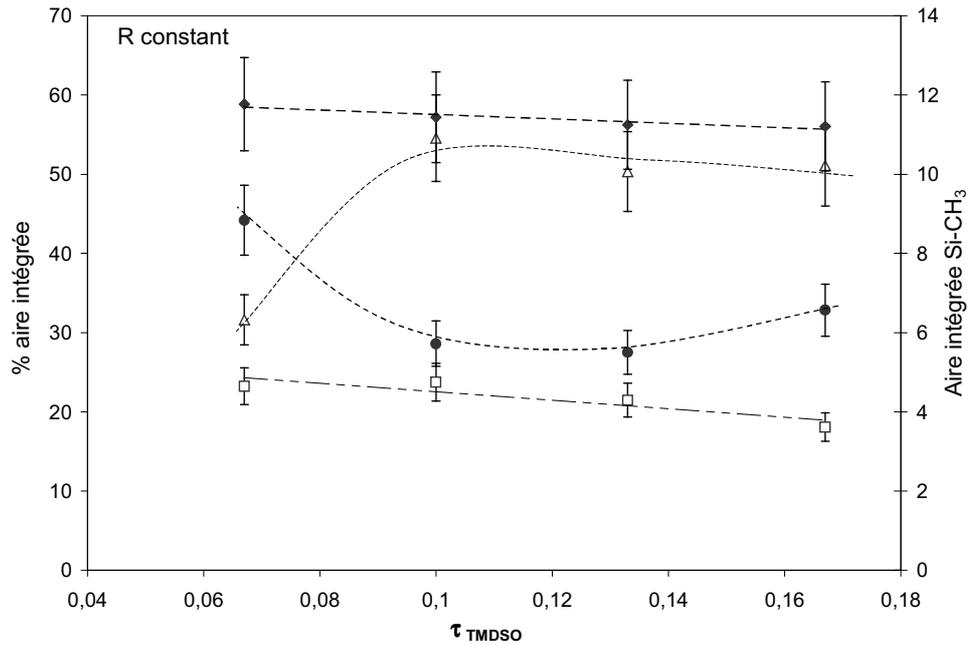


Figure 35 : Evolution des contributions du domaine spectral ($1300-950\text{cm}^{-1}$) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{TMDSO} pour R constant dans les conditions suivantes: $P_u = 200\text{ W}$, avec 1030 cm^{-1} (□) ; 1065 cm^{-1} (●), 1115 cm^{-1} (Δ) et 1265 cm^{-1} (◆).

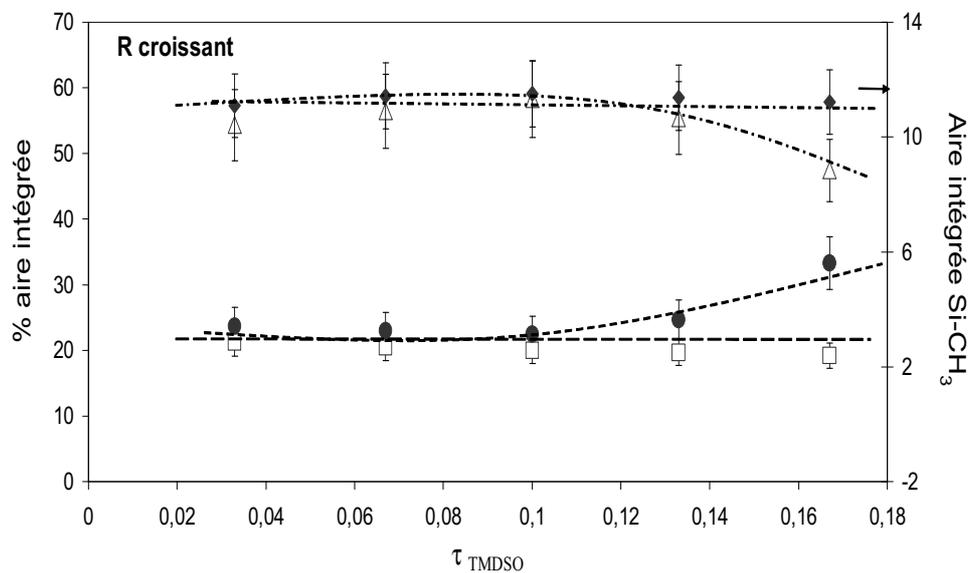


Figure 36 : Evolution des contributions du domaine spectral ($1300-950\text{cm}^{-1}$) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{TMDSO} pour R croissant dans les conditions suivantes: $P_u = 200\text{ W}$, avec 1030 cm^{-1} (□) ; 1065 cm^{-1} (●), 1115 cm^{-1} (Δ) et 1265 cm^{-1} (◆).

Pour la liaison Si-O-Si, intéressons nous d'abord au cas **R** croissant (Figure 36). Dans ce cas, la contribution à 1065 cm^{-1} (chaînes linéaires voyant la proximité du réseau) montre, après une invariance jusqu'à $\tau_{TMDSO} \sim 0,1$, une augmentation de son poids relatif. Cette

évolution, corrélative avec la diminution de la contribution à 1115 cm^{-1} , de type « cage » (mode cage tridimensionnel), indique une diminution globale de la réticulation du polymère au delà de $\tau_{\text{TMDSO}} = 0,1$. Ce changement tend à rééquilibrer les poids de ces deux formes de vibration, tout en conservant une composante cage majoritaire. Dans le cas $R=1/5$ (constant) (Figure 35), l'évolution est inverse. Le film passe d'une structure moins riche en contribution à 1115 cm^{-1} (mode cage tridimensionnel) ($\tau_{\text{TMDSO}} = 0,07$) à celle d'un matériau plus réticulé où elle devient majoritaire au delà de $\tau_{\text{TMDSO}} = 0,1$. Cette valeur de τ_{TMDSO} renvoie à la plus forte valeur du pourcentage correspondant à la composante à 1115 cm^{-1} (chaîne réticulée tridimensionnelle, mode cage) qui semble légèrement diminuer au delà. La forme de la courbe associée à composante à 1065 cm^{-1} semble, quant à elle, passer par un minimum. Nous sommes donc en présence d'une évolution complexe lorsque l'on fait varier τ_{TMDSO} en maintenant R constant. Remarquons enfin que la valeur $\tau_{\text{TMDSO}}=0,1$ renvoie à une condition charnière dans la cinétique de dépôt, tant au niveau de la vitesse de croissance que de sa qualité.

Le calcul du rapport SiC/SiO pour les deux situations permet de construire le graphe de la Figure 37. A R croissant, ce rapport demeure inchangé en fonction de τ_{TMDSO} , alors que nous remarquons une légère diminution à R constant. La valeur plus grande de SiC/SiO à faible valeur de τ_{TMDSO} (0,07) est à associer avec le constat du plus faible poids du mode « cage » à 1115 cm^{-1} observé sur le graphe de la Figure 36. Le film est donc globalement moins réticulé, et plus riche en groupes méthyles. En général, nous pouvons admettre que les films ont un rapport SiC/SiO quasi constant quel que soit τ_{TMDSO} .

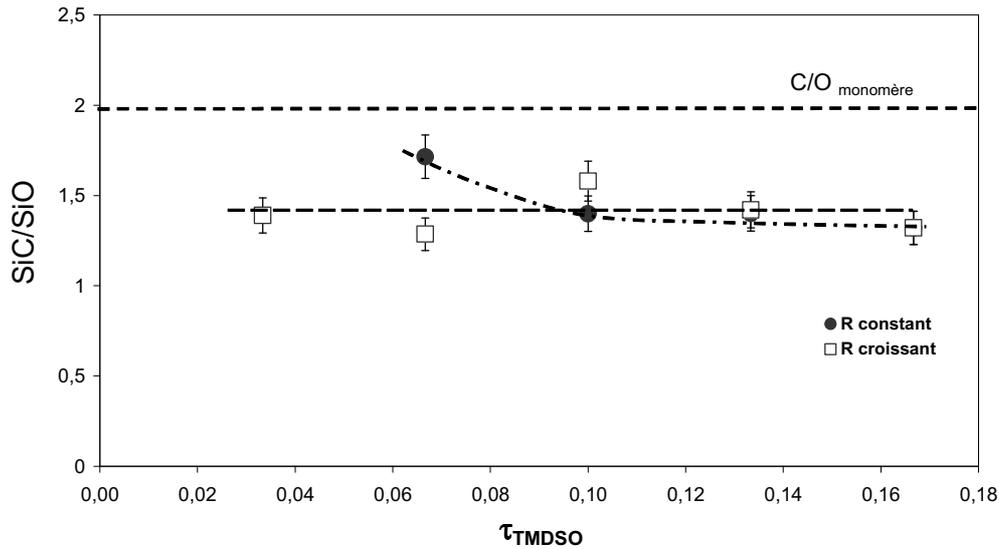


Figure 37 : Variation des rapports SiC/SiO des films en fonction de τ_{TMDSO} pour R croissant (□) et R constant (●).

Les figures 38 et 39 montrent les évolutions des spectres IR dans la région 2350-2050 cm^{-1} (liaison Si-H) des films polymères respectifs dans le cas R croissant et R constant. Le premier constat est celui d'une évolution très différente.

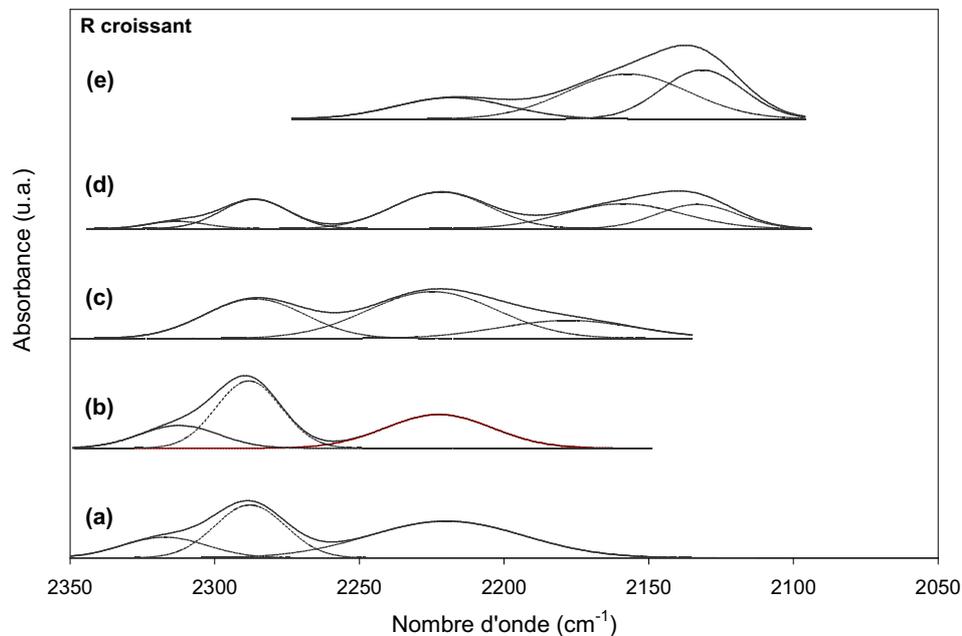


Figure 38 : Spectres infrarouge (bande 2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés pour R croissant dans les conditions suivantes: $P_u = 200 \text{ W}$; $\tau_{TMDSO} = 0,03$ (a) ; 0,07 (b) ; 0,1 (c) ; 0,13 (d) et 0,17 (e).

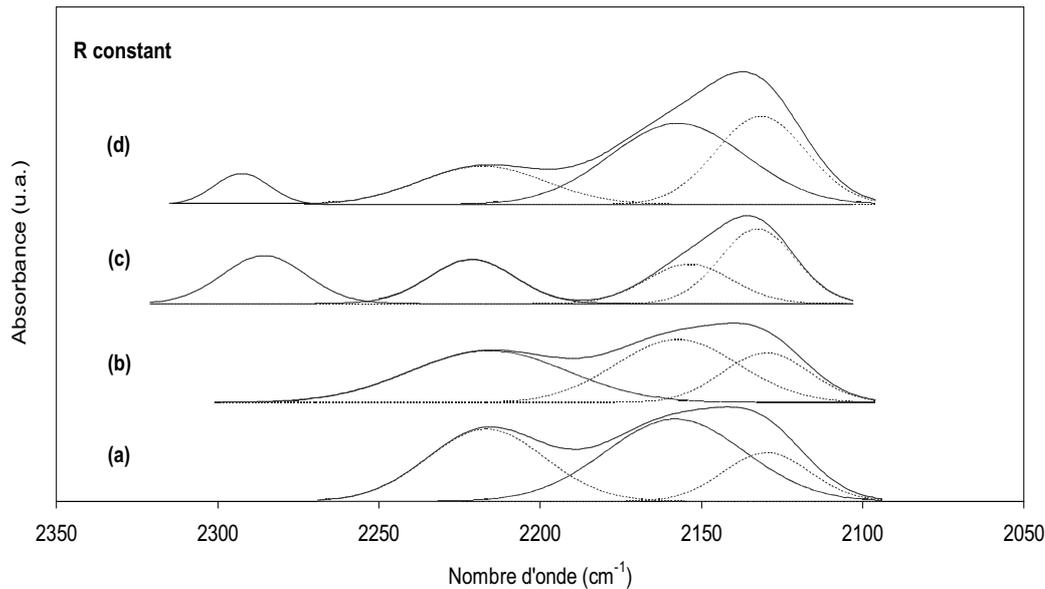


Figure 39 : Spectres infrarouge (bande 2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMSO déposés pour **R** constant dans les conditions suivantes: $P_u = 200 \text{ W}$; $\tau_{\text{TMSO}} = 0,07$ (a) ; 0,1 (b) ; 0,13 (c) et 0,17 (d).

Dans le premier cas, un glissement des contributions des nombres d'onde élevés vers les plus faibles est observé. Ceci montre d'emblée un changement radical de l'environnement de la liaison Si-H. L'évolution semble moins marquée dans le cas **R** constant. Les figures 40 et 41 représentent les évolutions des pourcentages de l'aire intégrée de chaque composante.

La Figure 40 (cas **R** croissant) montre des évolutions parallèles et de même sens pour les deux contributions à 2135 et 2155 cm^{-1} (Si-H voyant des chaînes de polymère linéaires) et pour celles situées à 2220 et 2285 cm^{-1} (insérées dans des environnements très oxydés). L'allure franche des courbes indique le passage d'un environnement très réticulé vers une situation plus mélangée ou la réticulation coexiste avec des chaînes de polymères relativement longues. Cette transition progressive montre que les processus associés sont probablement de même nature. Dans le cas **R** constant (Figure 41), le graphe est beaucoup plus complexe et ne laisse apparaître aucune tendance monotone.

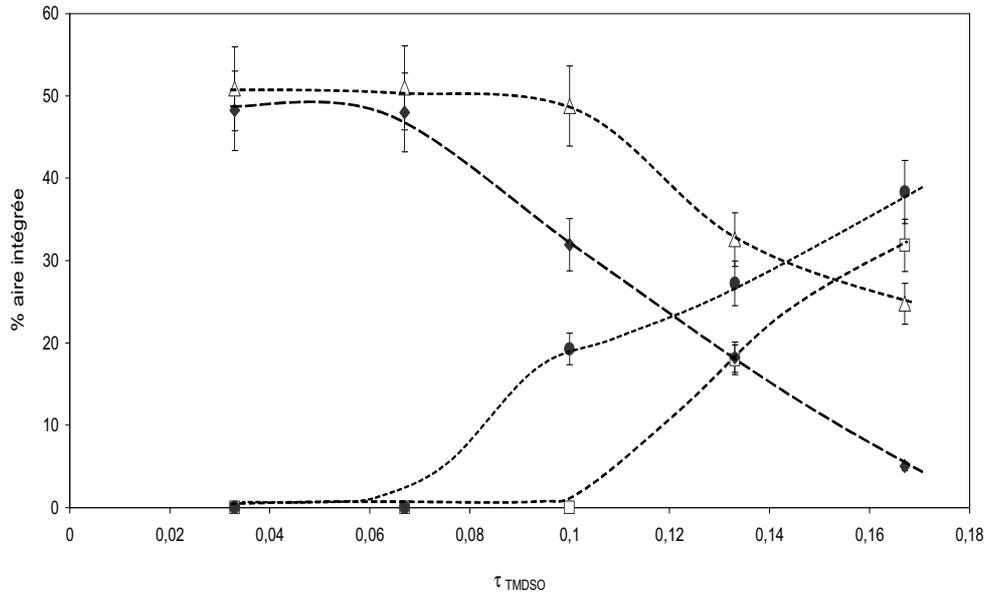


Figure 40 : Evolution des contributions du domaine spectral (2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{TMDSO} avec R croissant avec : 2135 cm^{-1} (□) ; 2155 (●) ; 2220 cm^{-1} (Δ) et 2285 cm^{-1} (◆).

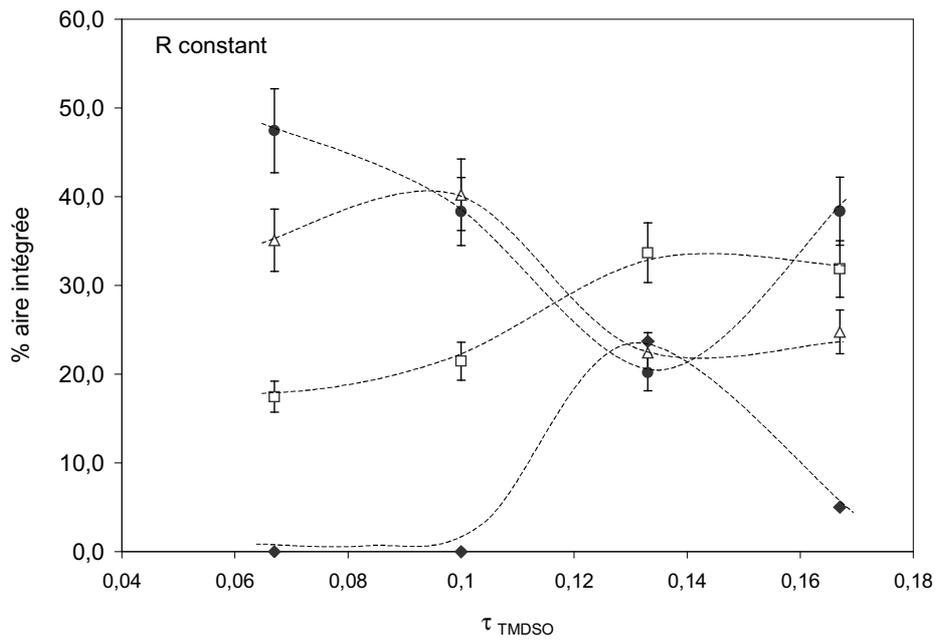


Figure 41 : Evolution des contributions du domaine spectral (2350-2050 cm^{-1}) des films ppTMDSO déposés en fonction de τ_{TMDSO} avec R constant avec : 2135 cm^{-1} (□) ; 2155 (●) ; 2220 cm^{-1} (Δ) et 2285 cm^{-1} (◆).

Des variations de large amplitude sont observées. Pour faire l'analyse de ce graphe, il est indispensable de le rapprocher de celui concernant Si-O-Si (Figure 33). Le changement brutal des poids des contributions « cage » et « chaîne linéaire dans le réseau » pour Si-O-Si observé lorsque τ_{TMDSO} passe de 0,07 à 0,10 semble moins marqué pour Si-H. On passe bien d'un environnement moins réticulé à un autre qui l'est légèrement plus. Cependant, nous devons constater que nous ne pouvons plus au delà de cette valeur rendre compte d'une évolution constante. La nature des causes de la présence de la liaison Si-H peuvent varier de façon non linéaire en fonction des débits et conduire à des chimies différentes.

III.2.3.4. Conclusion

Cette étude a permis de clarifier certains aspects concernant la réactivité, les mécanismes, la diffusion et la présence de la poudre polymérique.

Nous avons montré que quels que soient les paramètres utilisés, nous formons de la poudre dans la chambre réactionnelle, des particules ou agrégats qui croissent avec les faibles débits d'oxygène. Leur présence a été détectée par un faisceau laser He-Ne. Ces particules, se répartissant dans le volume de l'enceinte, sont peu présentes dans le cône réactionnel.

Nous avons remarqué que les films déposés à **R** croissant ont un rendement plus grand comparés à ceux déposés à **R** constant. Ceci est dû, dans le cas **R** croissant, au débit d'oxygène fixe élevé, gaz qui assure un bon transport des espèces vers le substrat.

Dans les deux cas (**R** croissant et **R** constant), la contribution des chaînes siloxanes linéaires ne voyant pratiquement pas le réseau et celle la vibration de Si-CH₃ restent constantes quel que soit le τ_{TMDSO} .

En augmentant la valeur de τ_{TMDSO} à **R** croissant, on passera d'un film plus réticulé (mode cage, réticulation par 2 ou 3 oxygènes) à un autre moins réticulé avec des chaînes linéaires voyant des réticulations, et des liaisons Si-H voyant des chaînes linéaires (Me₂SiOSiMe₂).

A **R** constant, l'évolution est inversée, on passe d'un film moins réticulé vers un autre plus réticulé (mode cage tridimensionnel) en augmentant la valeur de τ_{TMDSO} .

III.3. Interprétation mécanistique de la décomposition du TMDSO

L'ensemble des résultats expérimentaux acquis sur les propriétés du procédé et des matériaux l'on été en faisant varier, indépendamment ou non, la densité des atomes d'azote d'une part, les débits d'oxygène et du monomère, d'autre part. Nous avons, dans le Chapitre I retracé le squelette du modèle proposé pour rendre compte de la dynamique de croissance des films ainsi que de leurs propriétés. Notons que ce modèle n'a pas intégré la variation de la densité des atomes d'azote. Ces atomes jouent un rôle clé, bien sûr, dans l'initiation de la décomposition et dans le processus de polymérisation qui en découle. Il est indispensable de confronter cette approche avec nos nouveaux résultats, obtenus, certes, sur une plage de valeurs des paramètres beaucoup plus réduite, mais avec un paramètre supplémentaire. Mais avant tout, voyons comment interpréter les résultats concernant la distribution spatiale du monomère dans l'espace du réacteur de dépôt au travers des propriétés de transport et de la répartition des luminescences observées. Ensuite, nous tenterons de revisiter les différentes étapes du mécanisme antérieur^[25] et de discuter de sa compatibilité avec nos mesures.

III.3.1. Transport et diffusion

La théorie cinétique permet l'interprétation des lois phénoménologiques à l'aide de modèles simples où l'on suppose réaliser l'équilibre thermodynamique local, c'est à dire que chaque élément de volume du gaz satisfait aux lois relatives à un gaz en équilibre. Elle permet de relier les coefficients phénoménologiques aux grandeurs moléculaires (masse, diamètre) et d'établir ainsi des relations entre ces coefficients. Nos résultats concernant le cône de réaction nous ont amené à nous intéresser au transport du monomère en sortie d'injecteur. Nous n'avons pas pu développer un code de mécanique des fluides permettant un traitement global du problème. Nous proposons une approche simple mais réaliste afin de dégager un schéma de compréhension lisible des phénomènes.

III.3.1.1. Lisière du cône

Pour visualiser le flux et le degré de pénétration mutuelle des vecteurs d'énergie et du mélange précurseur de dépôt, nous avons utilisé un injecteur de forme spécifique. Celui-ci permet de ramener l'injection et le volume de décomposition conique lorsque l'injecteur est tubulaire à une géométrie globalement en cône 2D avec une dimension linéaire suivant la longueur de l'injecteur. La Figure 42 représente sa géométrie. Sa dimension externe est de 9 x

30 mm². Sa forme impose pratiquement à l'azote circulant sur son extérieur de passer de part et d'autre de l'axe définissant la longueur de cet injecteur. La surface de 4 x 20 mm² ouverte est réduite, du fait de la grille utilisée pour assurer une répartition homogène.

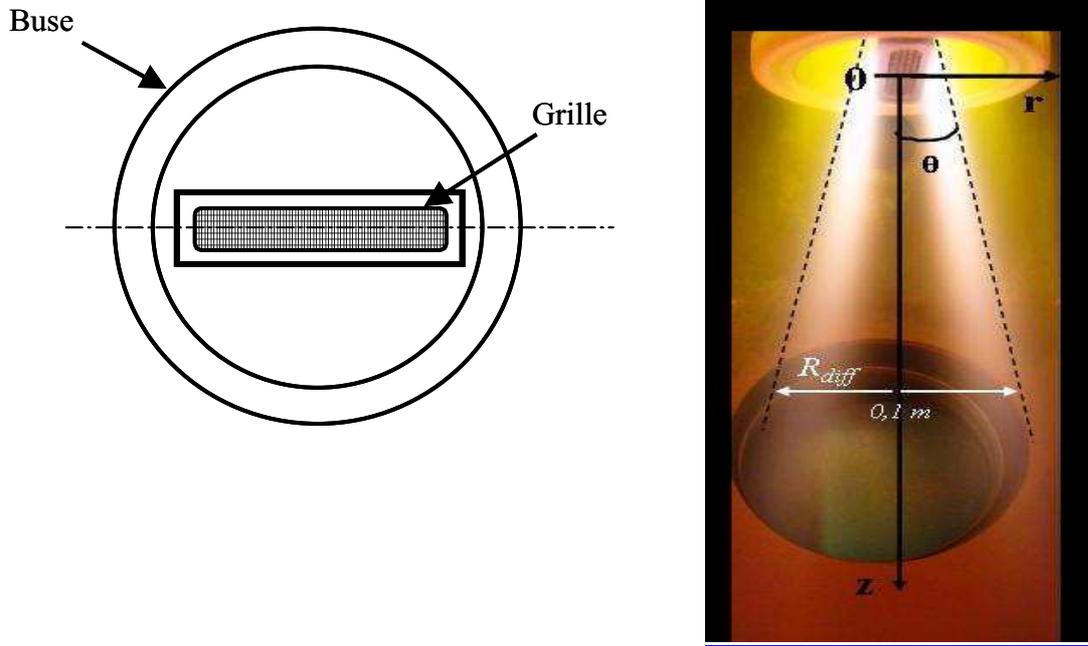


Figure 42 : Géométrie de l'injecteur rectangulaire en aluminium (grille en inox) vue de dessous suivant l'axe du flux. La buse d'arrivée dans le réacteur de la post-décharge (flux d'atomes) est visible sur la périphérie. Image de l'injecteur avec les différents paramètres utilisés.

Au paragraphe III.2.3.1., nous avons constaté que la valeur de θ croît de 6° à 12° avec celle de τ_{TMDSO} suivant une même courbe, que l'on raisonne à R croissant ($\Phi_{\text{O}_2} = 25$ sccm) ou à $R = 1/5$. Nous n'avons pas les éléments pour interpréter cette tendance de façon certaine. Cependant, la diffusion du monomère dans l'azote est le premier facteur à invoquer pour en rendre compte. Nous avons considéré que l'ouverture du cône est due au déplacement radial effectué par le monomère diffusant dans l'azote. En effet, la position radiale R_{Diff} du front de diffusion à une cote z depuis la position de l'injection, correspond à un temps t de transport dans le flux. La vitesse axiale instantanée, $v(t)$, est telle que $v(t=0) = v_0$ (v_0 est la vitesse initiale du flux d'azote contenant le monomère). La quantité R_{Diff} est calculable à une cote z donnée par la connaissance de θ . Ainsi nous avons :

$$R_{\text{Diff}} = z \tan (\theta) \quad \text{Equation III- 3}$$

Le graphe de la dépendance de R_{Diff} par rapport à τ_{TMDSO} est donné par la Figure 43 pour la position $z = 0,1$.

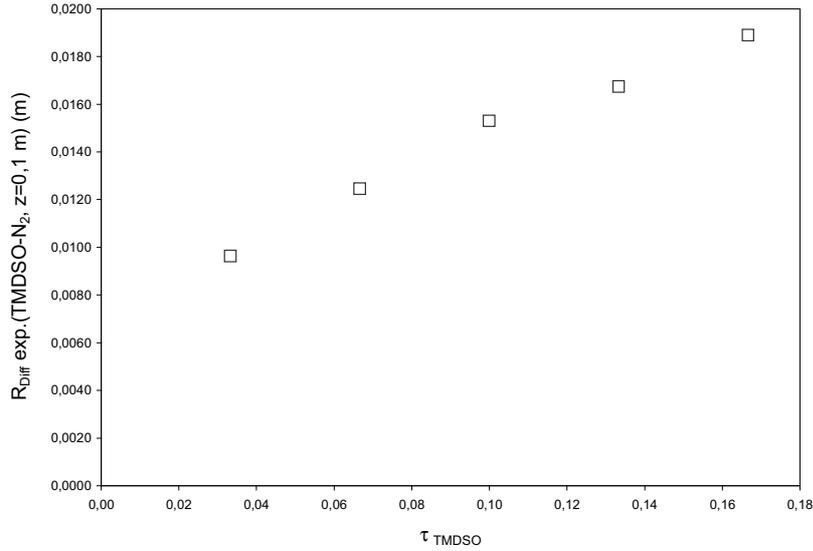


Figure 43 : Variation de R_{Diff} mesuré expérimentalement en fonction de τ_{TMDSO} .

R_{Diff} définit la lisière ou la limite extérieure du cône formé lors de la diffusion du TMDSO, où l'on fait l'hypothèse qu'il n'est plus présent.

Afin de pouvoir rendre compte des résultats de la Figure 43, nous proposons dans le paragraphe suivant, un modèle fondé sur ce phénomène de diffusion.

III.3.1.2. Modèle de diffusion du monomère

La théorie de la cinétique permet de traiter le problème. La forme de la distribution de déplacement total des molécules de TMDSO depuis le point de concentration maximum (point d'injection) est de type gaussienne ($F(r) = A \exp\left(-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)$) semblable dans sa forme mathématique à la loi de Maxwell [35]. La Figure 44 donne deux profils de distributions correspondant à deux temps de diffusion. Cette fonction est normalisée suivant la relation :

$$\int 4\pi r^2 F(r,t) dr = 1 \quad \text{Equation III- 4}$$

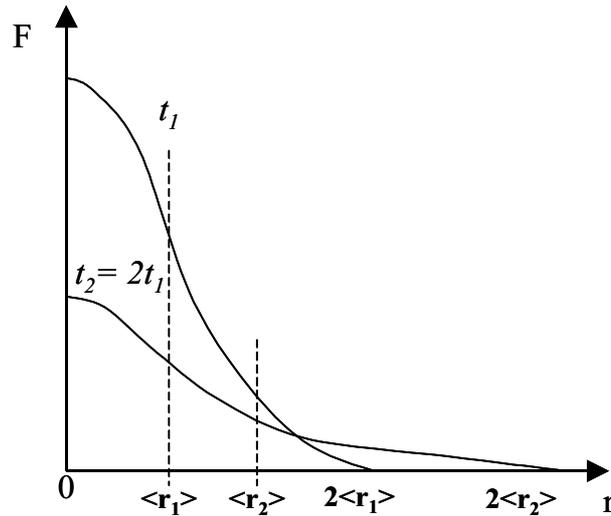


Figure 44 : Distribution normalisée du déplacement total $F(r,t)$ en fonction de $r = |r|$ [35].

et permet de définir le déplacement moyen radial [25] par :

$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{D t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III- 5}$$

où D est ici le coefficient de diffusion du monomère dans l'azote et t le temps de transport dans le flux.

Nous rappelons les méthodologies de calcul utilisées pour évaluer ce déplacement moyen $\langle r \rangle$.

En se basant sur un principe simple d'écoulement des gaz et en prenant comme hypothèse que les gaz en interaction sont des gaz quasi parfaits (notre pression n'est pas très basse). La viscosité des gaz parfaits est due au transport de quantité de mouvement. Nous pouvons alors, pour interpréter les phénomènes de transport des gaz comme la viscosité, considérer les interactions et la taille des molécules et tenir compte des diffusions ayant lieu.

La viscosité d'un gaz, indépendante de la pression dans la gamme ($1,33 - 10^6$ Pa), peut être exprimée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{(mkT)^{1/2}}{\sqrt{\pi} d^2} \quad \text{Equation III- 6}$$

avec m la masse de la molécule gazeuse, T la température, k la constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ et d le diamètre apparent de la molécule ou diamètre moléculaire.

En effet, le coefficient d'auto-diffusion d'un gaz, qui dépend de la pression p du gaz dans l'enceinte, s'exprime par :

$$D = \frac{6}{5} \frac{mkT\eta}{p} \quad \text{Equation III- 7}$$

Pour calculer $\langle r \rangle$, il est nécessaire de connaître le coefficient d'interdiffusion du TMDSO dans l'azote, en négligeant l'oxygène par rapport à l'azote, du fait qu'il diffuse plus rapidement que le TMDSO.

N'ayant pas trouvé la valeur de la viscosité du TMDSO (D_{TMDSO}), nous sommes donc forcés de l'estimer. A l'aide de cette donnée, on peut calculer D à partir de la relation suivante [36]:

$$D = D_{\text{TMDSO-N}_2} = x_{\text{N}_2} D_{\text{TMDSO}} + x_{\text{TMDSO}} D_{\text{N}_2} \quad \text{Equation III- 8}$$

où x_{N_2} et x_{TMDSO} définissent les fractions molaires des deux gaz en contact dans un même volume alors que D_{TMDSO} et D_{N_2} sont les coefficients d'autodiffusion de chacun des gaz.

Le calcul de D_{N_2} et D_{TMDSO} passe par le calcul du diamètre apparent des molécules. Celui du TMDSO a été évalué sur la base de la somme des rayons covalents des atomes formant la molécule suivant sa dimension linéaire la plus grande. A titre d'exemple, la taille de trois molécules, le propane, le 2,2,3-triméthylbutane et le TMDSO, est calculée suivant l'axe de la plus longue chaîne formant la molécule (Figure 45).

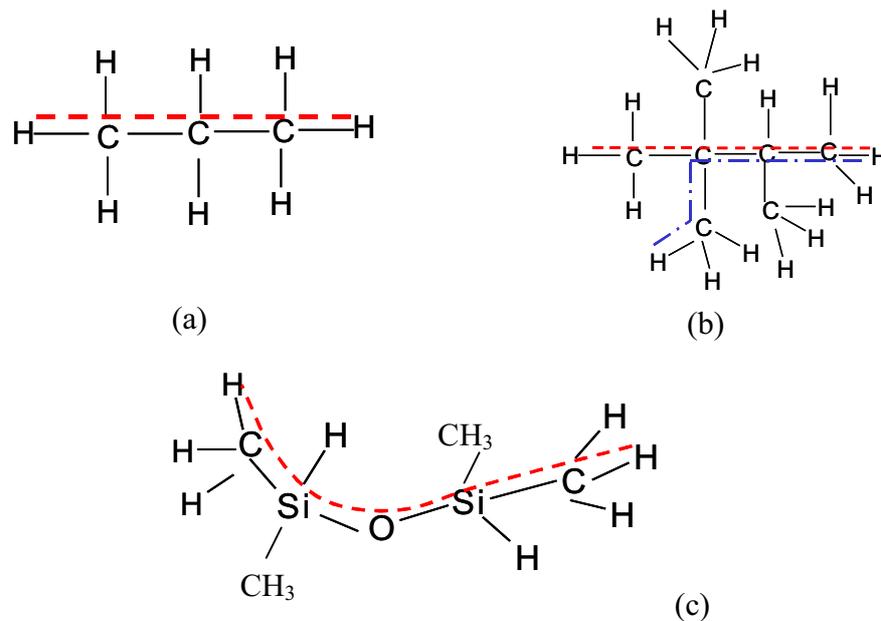


Figure 45 : Exemples de modèle permettant de calculer la taille (diamètre apparent) d'une molécule à partir des rayons covalents de ses atomes : propane C_3H_8 (a), 2,2,3-triméthylbutane C_7H_{14} (b) et TMDSO (c).

Le Tableau VII rassemble les valeurs des rayons covalents de certains atomes formant des molécules rencontrés dans la littérature.

Atome	r_{covalent} (pm)
C	77
O	70
N	73
Si	117
S	103
H	37

Tableau VII : Rayons covalents de certains atomes ^[37].

Le Tableau VIII et la Figure 46 montrent que les valeurs (diamètre, viscosité) que nous avons calculé sur cette base pour différentes molécules, semblent raisonnables et respectent les ordres de grandeur donnés dans la littérature.

Molécule	d_{apparent} (pm)	m (g.mole ⁻¹)	T (K)	η calculée.10 ⁻⁶ (SI)	η 10 ⁻⁶ (Littérature)	Réf.
C ₃ H ₈	610	44	273	7,9	7,6	[38]
C ₆ H ₆	764	78	287	6,8	7,4	[39]
n_pentane	918	72	298	4,6	6,8	[39]
TriméthylButane (2,2,3)	918	100	343	5,9	7,3	[39]
SO ₂	486	64	273	14,9	11,5	[38]
CO ₂	434	44	273	15,5	13,6	[38]
TMDSO	1064	134	300	4,7	-	-
N ₂	292	28	273	27,4	16,7	[38]
O ₂	280	32	273	31,8	19,0	[38]

Tableau VIII : Tableau récapitulatif des différentes molécules, leurs diamètres apparents, leurs masses molaires, leurs viscosités calculées et celles trouvées dans la littérature.

On constate que l'accord est meilleur pour les molécules de grande taille, ce qui convient pour celle du TMDSO. Nous avons donc considéré que la valeur de d calculée, 1064 pm, est raisonnable. On obtient une valeur de viscosité de $4,7 \cdot 10^{-6}$ SI. Nous pouvons ainsi calculer le coefficient D_{TMDSO} d'autodiffusion.

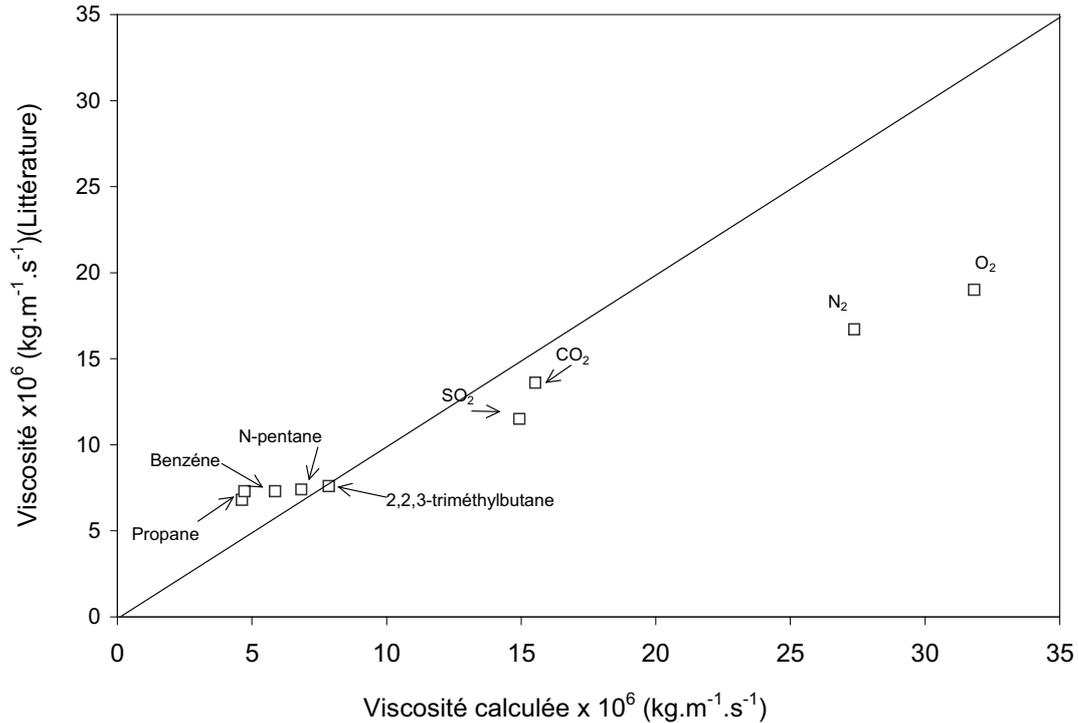


Figure 46 : Corrélation des valeurs de viscosités calculées et rencontrées dans la littérature pour certaines molécules gazeuses.

L'évaluation du temps de transport correspondant à une cote z n'est pas aisée à déterminer, sans un code de calcul dédié à ce problème.

Nous avons considéré que la vitesse $v(t)$, décroissante le long du flux pourrait être donnée par une loi empirique proche d'une exponentielle. Après le test de plusieurs fonctions nous avons choisi la suivante :

$$v = v_0 \frac{\exp\left(\frac{-z}{z_0}\right)}{1 + \frac{z}{z_0}} \quad \text{Equation III- 9}$$

où z_0 renvoie à la cote parcourue par le flux présentant une vitesse pratiquement négligeable, avec v_0 la vitesse initiale virtuelle du flux d'azote en contact avec le monomère et un temps de transport t dans le flux à une cote z depuis la position de l'injection. On déduit t par la relation suivante :

$$t = \frac{z \exp\left(\frac{z}{z_0}\right)}{v_0} \quad \text{Equation III- 10}$$

Nous montrons sur la Figure 47 les profils de la vitesse instantanée $v(t)$ à différentes valeurs de τ_{TMDSO} à différentes valeurs de cote z .

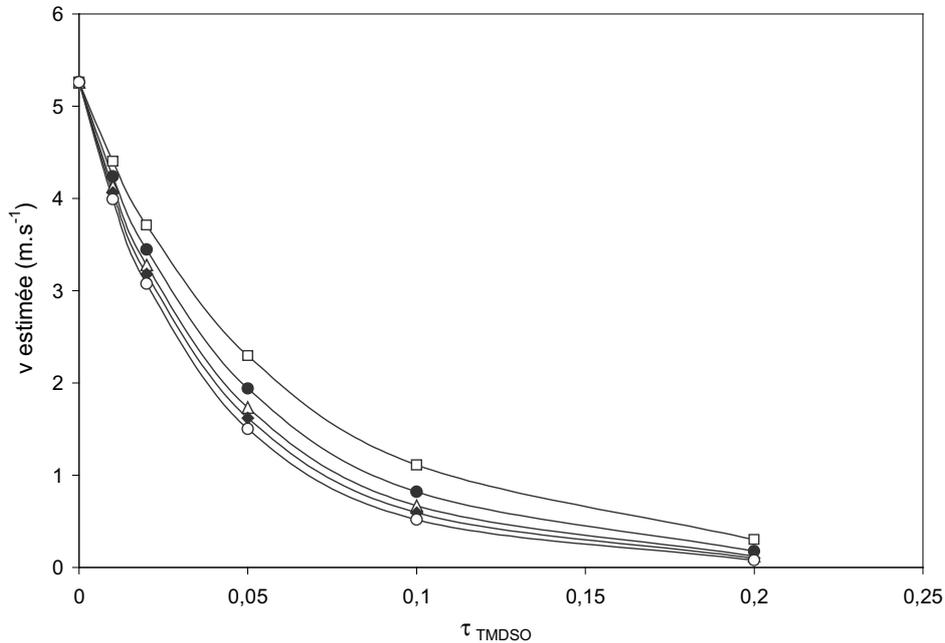


Figure 47 : Evolution de la vitesse v instantanée en fonction de la cote z pour chaque condition de τ_{TMDSO} : 0,03 (□) ; 0,07 (●) ; 0,1(Δ), 0,13(◆), et 0,17 (○).

Le coefficient de diffusion D dépendant des richesses respectives en chaque espèce et calculé à l'aide de l'équation III-5 devient :

$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{D z \exp\left(\frac{z}{z_0}\right)}{\pi v_0} \right)^{1/2} \quad \text{Equation III- 11}$$

La vitesse initiale du flux contenant le monomère est dans nos conditions égale à 5,3 m.s^{-1} , celle du flux d'azote, périphérique est de l'ordre 6,3 m.s^{-1} . Elles constituent un maximum suivant cette direction, car le flux fait face à un point d'arrêt au niveau du substrat. Nous obtenons les valeurs des débits (monomère, azote) transitant par le volume commun aux deux espèces données par le Tableau IX.

Nous avons pris en considération le fait que R_{Diff} calculé à partir de l'équation III-11 correspond à 2 fois la valeur de $\langle r \rangle$ (voir Figure 44), c'est-à-dire à une valeur pratiquement nulle de $F(r)$.

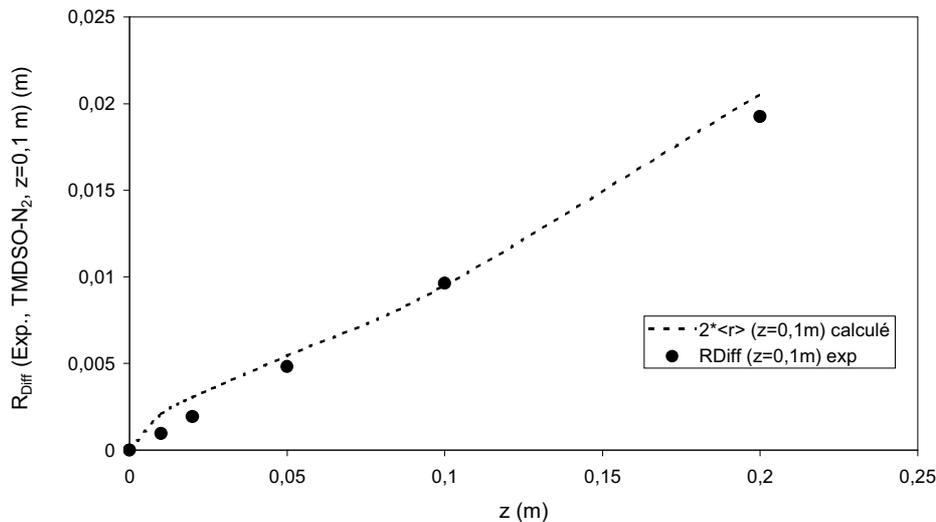
Φ_{TMDSO} (sccm)	Φ_{N_2} local (sccm)	x_{N_2} minimal	Φ_{N_2} (sccm)	τ_{TMDSO}	z_0 (m)	R_{Diff}	$2^*\langle r \rangle$ (m) (z=0,1 m)
1	20	0,96	4	0,03	0,11	0,0096	0,0095
2	20	0,92	3	0,07	0,09	0,0125	0,0121
3	20	0,89	2	0,1	0,08	0,0153	0,0144
4	20	0,86	1	0,13	0,075	0,0167	0,0163
5	20	0,83	0	0,17	0,07	0,0189	0,0182

Tableau IX : Valeurs de débit du monomère, du débit local initial de N_2 transitant par le même volume que le monomère, fraction de l'azote x_{N_2} , de τ_{TMDSO} , z_0 , R_{diff} et $2^*\langle r \rangle$ pour R croissant.

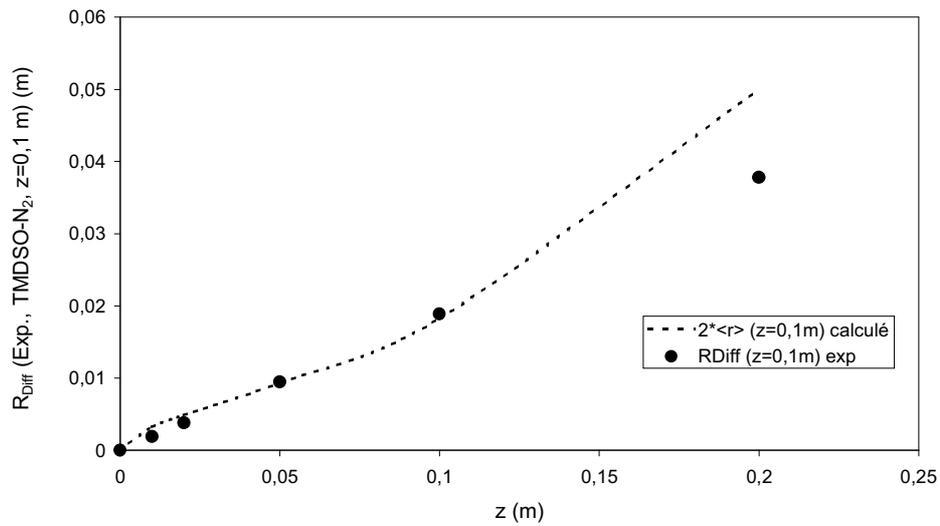
L'ajustement de la loi $v = f(z)$ et de x_{N_2} (loi linéaire croissante) ont permis le calcul de D suivant l'équation III-8. La valeur de x_{N_2} est toujours supérieure à 96 % pour $\tau_{TMDSO}=0,03$ et à 83 % pour $\tau_{TMDSO}=0,17$.

Les Figures 48 et 49 montrent une bonne corrélation entre les valeurs du modèle calculées à partir de l'équation III-9 et celles obtenues expérimentalement à partir de l'angle θ .

Par ce modèle, qui reste grossier, nous avons montré que l'ouverture du cône résulte de l'interdiffusion du monomère TMDSO dans l'azote, en négligeant le rôle de l'oxygène dans le mélange.



(a)



(b)

Figure 48 : Corrélation entre valeurs calculées et expérimentales de déplacement moyen radial à une cote allant de 0 à 0,1 m pour deux cas extrêmes de τ_{TMDSO} : 0,03 (a) et 0,17 (b).

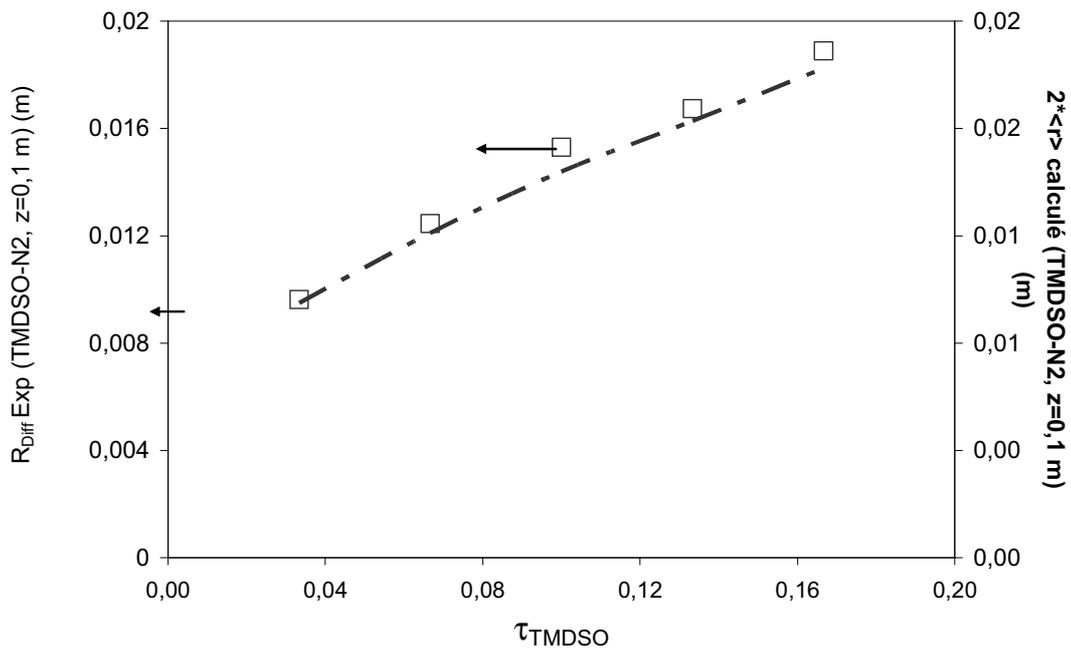


Figure 49 : Evolution de la diffusion du TMDSO dans N₂ en comparant R_{Diff} expérimental et r_{Diff} calculé de monomère à une cote z = 0,1 m.

III.3.1.3. Aspect spectroscopique

Si l'on ramène nos conditions expérimentales (richesse en monomère, en oxygène et en atomes d'azote (puissance)) à celle décrite, nous sommes dans une situation relativement proche de celle utilisée par Supiot et al^[40] (420 Pa, $\Phi_{N_2}=1800$ sccm, P_u (433 MHz)=300W, $\Phi_{O_2}=0-98$ sccm) pour l'étude spectroscopique du milieu réactionnel. Certes, notre cône de réaction est en espace libre (dans notre réacteur), contrairement à celui utilisé par l'auteur (tube de diamètre intérieur 38 mm). Plus exactement, nous avons introduit de 1 à 5 sccm de TMDSO et de 5 à 25 sccm d'oxygène. Ainsi, nous avons un rapport $\Phi_{N_2}(\text{décharge})/\Phi_{O_2}$, entre le débit d'oxygène et celui d'azote introduit en décharge variant de 0,3 % à 1,4 %. Nos conditions renvoient donc à une teneur extrêmement faible en oxygène (les plus faibles considéré par Supiot et al). Ces auteurs avaient alors montré la présence de différentes émissions les plus intenses dans le domaine UV-Visible (250-600 nm), en particulier celles de N_2^* (Lewis-Rayleigh, voir Chapitre II), Si^* (251 nm), SiN^* (428 nm), CN^* (388nm, 525 nm), CH^* (431 nm) et lorsque de l'oxygène est ajouté, les contributions de NO^* (243 nm et 247 nm), NH^* (336 nm) et OH^* (308 nm) apparaissent. Ces émissions ont toutes, hormis Si^* et SiN^* , une valeur maximale dans les conditions qui correspondent aux nôtres. Celles du domaine visible sont relatives à N_2^* , CN^* et CH^* majoritairement. En dépit du fait que nous n'ayons pas mené de travaux approfondi en spectroscopie sur le milieu réactionnel, la photo de la Figure 29 et l'analyse relative au mélange des réactifs (diffusion mutuelle) (voir § III.3.1.2.) nous permettent de faire quelques remarques fondées sur l'observation dans le domaine visible. Nous constatons que la luminescence rose (lilas) présente une intensité maximale à l'intérieur du cône délimité par les positions données par l'angle θ . Cette luminescence est atténuée considérablement dans la région centrale du cône. Il y a donc, de façon certaine, un lien fort avec la proximité de concentrations importantes en atomes d'azote à la frontière du cône, qui sont maximales à l'extérieur de celui-ci. Nous pouvons donc penser que la luminescence rose provient plus majoritairement des espèces carbonées, liées à la luminescence jaune venant de N_2^* (Lewis Rayleigh). Elles sont le signe d'une attaque des groupements méthyles par les atomes d'azote, en forte concentration dans cette zone par des processus dissociatifs. Nous discuterons ce point par la suite. Cette luminescence disparaît au centre du cône du fait de la raréfaction des atomes d'azote, qui après une rapide diffusion, sont consommés dans le volume. Le schéma de la Figure 50 résume, pour une cote z donnée, une représentation grossière des profils des espèces principales (N, TMDSO et espèces filles, O_2) mises en jeux dans les réactions impliquant la polymérisation.

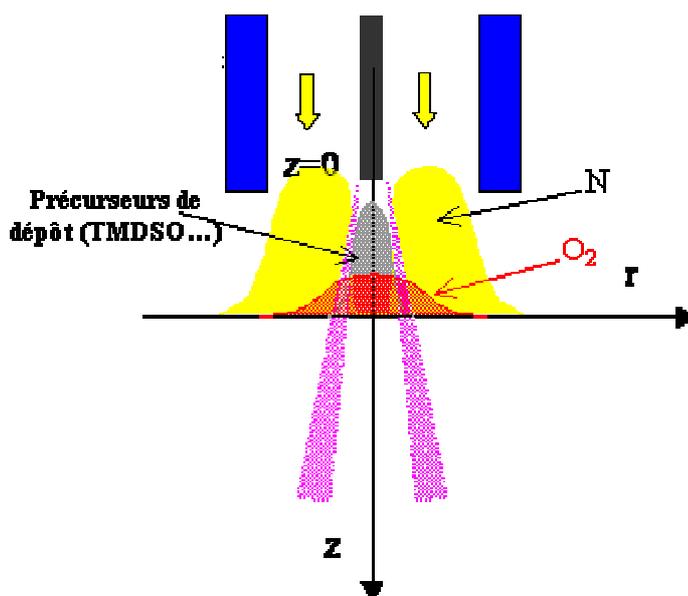


Figure 50 : Schéma symbolisant la répartition spatiale des atomes d'azote (jaune), des précurseurs de dépôts (grisé) et des molécules d'oxygène (rouge, dans l'hypothèse peu ou non réactive) à une cote z donnée. La frontière externe du cône est délimitée par la luminescence rose.

Nous avons visualisé un profil type de l'oxygène moléculaire sur le schéma de la Figure 50 dans l'hypothèse d'une diffusion sans réaction rapide. Comme nous l'avons vu au § III.3.1.2., l'oxygène moléculaire possède une viscosité très voisine de celle de l'azote moléculaire. Leurs coefficients de diffusion sont donc voisins. La forme écrasée de ce profil nous indique que l'oxygène a diffusé beaucoup plus rapidement que le monomère et ses espèces filles. Nous devons cependant discuter la question de sa réactivité qui peut être un facteur limitant de sa diffusion.

Ce schéma, bien que simpliste, nous permet de comprendre que l'on ne rencontre pas ou peu de monomère carboné en dehors du cône. Sa diffusion est donc pratiquement limitée par les atomes d'azotes. Les espèces primaires, dissociées et largement appauvries en groupements méthyles ($((\text{CH}_3)_{x-2}\text{SiO}^\bullet$, $(\text{CH}_3)_{x-2}\text{Si}^\bullet\text{-O-}^\bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_{y-2}$, $(\text{CH}_3)_{x-2}\text{Si}^\bullet$), voire exemptes (SiO^\bullet , $^\bullet\text{Si-O-Si}^\bullet$, Si^\bullet), vont donc diffuser vers l'extérieur du cône, mais aussi vers son intérieur et ainsi rentrer dans le flux. Elles ne sont plus visibles du fait de l'arrêt de la production d'espèces carbonées radiatives dans le domaine détectable par notre appareil photo. Un lien est possible entre ces espèces silicatées, mais non carbonées et de petite taille initiale, et la présence de poudres dans la partie supérieure du réacteur, lieu où les vitesses sont faibles et la diffusion dominante. La grande réactivité de ces espèces primaires peut probablement faciliter leur agrégation et conduire à des nanoparticules dont le cœur est de

type SiO_x. Cette remarque vaut également pour les espèces restant dans le cône diffusant et transportées dans le flux. Ainsi, sans considération mécanistique complexe, nous pouvons d'ores et déjà expliquer l'apparition dans nos films d'une composante très réticulée (contribution « cage » en IRTF) liée à l'existence de ces fragments, acteurs pontant à l'origine des nœuds du réseau. Cette composante coexiste ainsi avec des composantes moins réticulées faites de chaînes de polysiloxane.

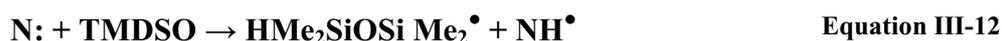
Cette courte discussion concernant les émissions nous a permis d'assumer qu'une dissociation pratiquement totale, menant à des espèces pratiquement minérales, peut apparaître sur la périphérie du cône où N se trouve en excès. Les processus s'opérant à l'intérieur du cône induiront des molécules moins dissociées et donc plus carbonées. Cette approche simple semble fournir une bonne argumentation solide pour expliquer le paradoxe de cette coexistence des composantes « cage » et « linéaires » dans nos spectres IRTF et pour expliquer l'apparition dans certaines conditions de poudre dans le réacteur. Voyons à présent plus en détails les mécanismes réactionnels possibles rendant compte de ses observations.

III.3.2. Mécanisme réactionnel

Dans ce paragraphe, une description des réactions admises ou discutables sera faite avec le souci de rapprochement de leurs conséquences sur la dynamique de croissance, les propriétés des films analysés en fonction des différents paramètres de l'étude.

• *Etape d'initiation de la décomposition*

Les réactions responsables de l'activation du monomère par abstraction d'hydrogène par l'azote^[25,40] ne peuvent être remises en cause de par le principe de ce procédé et les faits expérimentaux mentionnés antérieurement. La réactivité importante du monomère du fait de la présence de la liaison Si-H a été confirmée par de nombreux auteurs. Le processus d'abstraction de H menant à un monoradical :



puis à un di-radical :

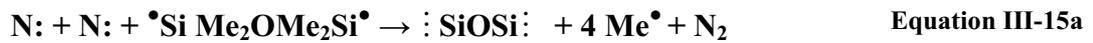


Ces deux réactions sont à considérer en premier chef lorsque l'on fait varier la puissance à débit de monomère constant, indépendamment de la présence d'oxygène ajouté.

En effet, elles conditionnent la quantité de monomère pouvant être activé par ces deux réactions. Lorsque les atomes d'azote sont en large excès, les réactions de décomposition plus avancées du monomère (rupture du pont Si-O-Si et ablation des atomes d'hydrogène) sont à considérer:



et peuvent être suivies de celles conduisant à l'ablation directe des groupes méthyles et à la production de Si atomique :

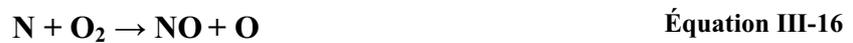


Les équations III-14 et III-15 concernent les situations suivantes. La première est la chimie de la décomposition du monomère sans ajout d'oxygène en pré-mélange. Elle conduit essentiellement à des petits fragments extrêmement réactifs mais, en contrepartie, à une faible vitesse de croissance [25]. Les atomes d'azote pénètrent donc dans le cône et activent le monomère selon les processus III-12 et III-13. Si la puissance augmente, il est vraisemblable que l'on observera une progression vers l'intérieur du cône et un épaissement suivant le rayon de la zone d'ablation des groupes méthyles et de forte dissociation des liaisons SiOSi. Nous n'avons pas traité ce cas dans nos expériences, cependant, le cas $\tau_{\text{O}_2}=0,17$ renvoyant à une teneur très faible en oxygène, correspond dans une certaine mesure à la deuxième situation où les processus III-14 et III-15 demeurent importants.

Pour fixer les idées, considérons quelques chiffres avant de raisonner sur τ_{O_2} . Il a été démontré que la PDL contenait dans nos conditions typiquement 1% d'atomes d'azote dans leur état fondamental, donc transportés par le flux sans perte jusqu'au réacteur de dépôt. Nous avons montré, au travers du modèle succinct de diffusion, que l'azote moléculaire constituait au minimum 86% du gaz (cas $\tau_{\text{TMDSO}}=0,17$) dans le cône de réaction dans sa partie supérieure. Nous conserverions sans considération chimique une abondance de $0,86\% \sim 1\%$ d'atome d'azote dans la zone intérieure du cône (la diffusion des atomes est supérieure à celle des molécules). Cette quantité est comparable à celle du monomère pour $\tau_{\text{TMDSO}}=0,03$ (Le tableau permet d'estimer sa fraction molaire par rapport à N_2 pour la diffusion, soit environ 2%) inférieure à $\sim 14\%$ pour $\tau_{\text{TMDSO}}=0,17$. La zone d'ablation des groupements carbonés,

d'épaisseur limitée, montre bien que les atomes N ne sont pas globalement en excès. Ils ne le sont qu'autour de la position correspondant à R_{Diff} . L'impact des réactions III-12 et III-13 dans le volume du cône est donc de ce fait limité sur cette simple base. On doit donc activer une fraction très faible du monomère sans le relais de l'oxygène.

Ainsi, pour $\tau_{O_2}=0,17$, la faible teneur en oxygène permet de préserver globalement un modèle ne le prenant que peu en compte dans le mécanisme dominé par la décomposition totale à la lisière du cône. L'augmentation globale de la vitesse de dépôt mentionnée par les expériences antérieures lors d'un ajout même modéré d'oxygène suggèrent un rôle particulier de celui-ci. Rappelons les réactions envisageables alors considérées par Callebert et al. [25]. Voyons d'abord celles relatives au couple N_2/O_2 .



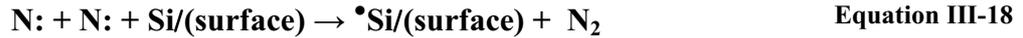
Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I (Tableau II), la seule réaction directe induisant la production d'oxygène atomique est relativement lente $K_5 = 8,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant les échelles de temps sur lesquelles nous nous situons depuis le sommet du cône jusqu'au substrat nous oblige à évaluer la valeur maximale possible de disparition de O_2 (production de O) par cet unique processus. L'absence de paroi nous permet cette hypothèse. Cette réaction du premier ordre conduit à une loi exponentielle décroissante, donc t la constante de temps est donnée par la relation :

$$t_{N-O_2} = \frac{1}{K_5 [N]} \quad \text{Equation III-17}$$

Nous obtenons 1/e de la concentration initiale au bout de 11 s, en supposant que nous avons une densité d'atomes d'azote de 10^{15} cm^{-3} , soit à une distance pratiquement infinie à l'échelle du réacteur. Cette valeur augmente encore si $[N]$ diminue. Nous pouvons penser que la production d'oxygène atomique est marginale dans cette configuration. Notons que les émissions de NO^* avait été observées par Supiot et al. [40] dans le contact de N avec O_2 dans un tube de dimension caractéristique considérablement plus faible que notre système. Le temps de transit entre le point d'injection et le point d'observation est donc d'autant plus faible. La seule explication est un rôle majeur joué par la surface de pyrex. Un travail publié récemment par Kajihara et al. [41] démontre que le mécanisme dissociatif lors de l'adsorption de O_2 sur une liaison pendante de Si ($^{\bullet}Si(\text{surface de } SiO_2)$) mène à la production préférentielle de O atomique. Ce mécanisme est fondé sur la création d'une liaison peroxyde

(Si-OO•) et la dissociation conduisant à un atome O, par l'assistance de photons UV (E=7,9 eV) ou X.

Nous pouvons aujourd'hui proposer un mécanisme semblable où l'apport d'énergie est assuré par deux atomes N créant, dans un premier temps, la liaison pendante (Equation III-18), l'adsorption de O₂ sur ce site avec création du groupe peroxyde radicalaire (Equation III-19) et la dissociation (Equation III-20) :



La surface de SiO₂ peut jouer un rôle de catalyseur de cette dissociation de O₂ avec l'assistance énergétique des atomes d'azote se recombinaut sur elle.

Dans notre expérience, le système n'expose pratiquement aucune surface susceptible de jouer un rôle pour la production d'atome d'oxygène. Par conséquent, l'ajout d'oxygène dans le mélange ne conduit pas, contrairement au schéma proposé dans le mécanisme de Callebert et al. [25], à un rôle majeur de O dans le mécanisme de polymérisation. Ainsi, dans le cas $\tau_{\text{O}_2}=0,17$, les analyses IRTF nous ont montré une sensibilité de l'environnement de la liaison Si-H à l'augmentation de la puissance, donc de [N]. Si l'on admet le mécanisme en lisière de cône, nous comprenons que le poids des radicaux ne présentant pas ou peu de groupements méthyles augmente ainsi que la concentration dans le volume du cône réactionnel. L'augmentation de la réticulation qui en résulte va de paire avec l'augmentation de la vitesse de dépôt comme le montre la Figure 9 (p.104). La présence d'oxygène peut également jouer un rôle, soit à la lisière du cône, soit dans son cœur. Cette influence peut avoir deux causes, dont l'une est la fixation de O₂ sur les radicaux : SiOSi•, :SiO• et :Si: menant à •OSiOSi•, •OSiO• et :SiO•, respectivement. Cette fixation d'oxygène par dissociation de O₂ est rendu possible par des processus du même type que celui de l'équation III-19, sur la base de réarrangement internes du type de celui mentionné par Adamovic et Gordon [42] pour la réaction :

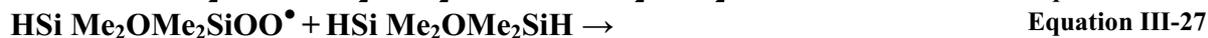


Ces processus peuvent conduire à une légère augmentation de la réticulation favorisée par l'adjonction d'oxygène sur le silicium dans cette région du cône.

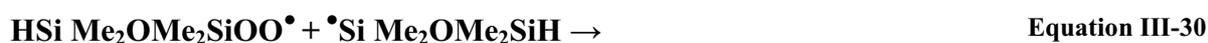
La fixation de O₂ peut avoir lieu sur tous les radicaux de type **(Me)₂Si[•]OSi(Me)₂H**, **(Me)₂Si[•]O[•]Si(Me)₂**, **(Me)₂Si:**, **(Me)₃Si[•]** présentant au moins une liaison pendante sur le silicium (notation **R₁R₂R₃Si[•]**). La nature de **R₁**, **R₂**, **R₃** est de type alkyle ou siloxane. Davies ^[43] a présenté une revue d'un large panel de réactions conduisant à la synthèse de silyle peroxydes ainsi qu'à leur destruction faisant une analogie avec les peroxydes de carbone.



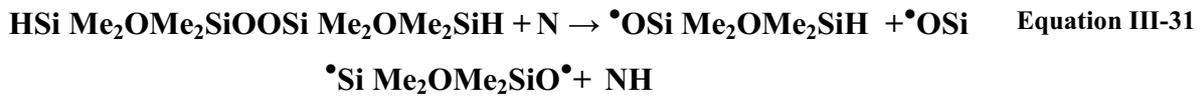
Il ressort de ces travaux qu'une autre voie est possible pour induire une polymérisation. En effet des réactions III-22 à 25, nous pouvons penser à une séquence où **R₁=R₂=R₃=R₄=Me** :



La réaction d'abstraction d'hydrogène (Réaction III-27) est classique de la chimie des peroxydes. La réaction III-28 nous est suggérée par le fait que la liaison O-O est relativement faible (énergie de l'ordre de 1,5 eV) et que la liaison SiH requiert seulement 3,1 eV. L'atome d'azote apporte quant à lui environ 4,9 eV, ce qui est suffisant d'un point de vue énergétique pour rompre ces deux liaisons, même si la réaction de réarrangement conduisant à un méthoxy (réaction III-29) est généralement favorisée. Nous pouvons penser que ces deux chemins de basse énergie seront en compétition. Nous constatons qu'un tel mécanisme permet de fixer un atome d'oxygène sur la molécule **HSiMe₂OMe₂Si[•]** à partir de la molécule d'oxygène, sans avoir recourt à la réaction III-16. Une autre voie est possible. En effet, la réaction III-26 peut être suivie par :



elle même suivie de :



Un tel schéma, plus consommateur d'atomes N, implique la possibilité, une fois la première abstraction d'hydrogène par N et la fixation de O₂ réalisées, d'amorcer la propagation par la rupture du pont O-O par la réaction III-31. Nous démontrons ainsi que les chaînes longues peuvent prendre naissance aisément. A faible valeur de τ_{O_2} , nous pouvons constater que nous faciliterons d'autant plus la fixation d'oxygène par ce biais en augmentant la puissance. Cependant, la puissance influencera et favorisera également la chimie décrite pour la lisière du cône (ablation des méthyles), l'impact étant lui aussi limité par la faiblesse de la présence d'oxygène. L'augmentation de [N] conduira à une augmentation conjointe de la réticulation du film, la chimie à la lisière du cône étant probablement plus sensible à la variation de [N].

Lorsqu'on augmente la teneur en oxygène jusqu'à une valeur $\tau_{\text{O}_2}=0,83$, nous avons constaté une évolution marquée de la vitesse de croissance, l'oxygène se fixant alors d'autant plus facilement. A basse puissance (200W), nous arriverons rapidement à une situation favorisant les réactions dans le volume du cône. Cependant, l'augmentation de [N] a un impact réduit sur cette vitesse de croissance des films. L'oxygène semble saturer tous les chemins réactionnels conduisant à l'augmentation de sa réticulation.

III.3.3. Conclusion

Nous avons établi dans ce paragraphe les différents processus pouvant se produire lors de la polymérisation du TMDSO.

Nous avons pu déterminer la lisière du cône de réaction et définir son front extérieur par mesure de l'angle d'ouverture θ du cône. Cette ouverture n'est autre que le déplacement radial de monomère.

Les résultats obtenus de θ nous ont permis de définir un modèle grossier de la diffusion dans l'azote en négligeant le rôle de l'oxygène dans le flux. A l'aide de la viscosité et des coefficients d'autodiffusion des gaz TMDSO et N₂, nous avons défini le coefficient d'interdiffusion du TMDSO dans l'azote. Nous avons montré que le déplacement radial du

monomère à une cote z suivant l'axe de l'injecteur n'est autre que le double du déplacement défini par la relation ;

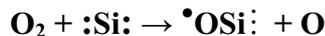
$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{Dz \exp\left(\frac{z}{z_0}\right)}{\pi v_0} \right)^{1/2}$$

En se basant sur des résultats exploités dans notre laboratoire, nous avons pu définir les correspondances entre la couleur de la lisière du cône et les espèces qui peuvent y être produites. Nous avons constaté que la couleur rose du cône limitée par la luminescence jaune des atomes d'azote correspond à des espèces carbonées (filles du TMDSO). Sachant que les espèces telles que (SiO^\bullet , $^\bullet\text{Si-O-Si}^\bullet$, Si^\bullet) exemptes de carbone peuvent diffuser vers l'extérieur et l'intérieur du cône pour rentrer dans le flux. Nous avons relié la formation de la poudre à faible valeur de τ_{O_2} à ces dernières très réactives qui peuvent s'agréger pour produire des nanoparticules dont le cœur est de type SiO_x .

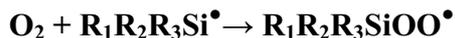
Enfin, sans interpréter tous les résultats obtenus et les phénomènes observés ($\tau_{\text{O}_2}, \tau_{\text{TMDSO}}, P_u \dots$), nous avons rappelé les grandes lignes du mécanisme réactionnel proposé par Callebert, surtout le mécanisme d'abstraction d'hydrogène par les atomes d'azote N pour conduire à des mono ou di-radicaux fils du TMDSO.

Nous avons établi un mécanisme, pouvant se produire pour de fortes puissances (grande concentration d'atomes d'azote) sans ajout d'oxygène en pré-mélange, durant lequel aura lieu la rupture de liaison Si-O-Si et l'ablation des atomes d'hydrogène. Ces mécanismes peuvent être suivis par d'autres capables d'abstraire les groupements méthyles pour avoir au final des atomes de silicium.

La réticulation observée dans certains films peut provenir d'un mécanisme de type :



Un mécanisme également proposé qui consiste à produire des radicaux peroxydes sur la base :



Nous avons ainsi évoqué que les atomes d'azote N (4,9 eV) peuvent réagir sur les peroxydes (l'énergie de liaison O-O est de 1,5 eV) et celle de SiH (3,1 eV).

III.4. Du film mince au film épais

III.4.1. Films déposés pour différents temps

Dans le but d'étudier l'influence du paramètre temps du dépôt (t_d), nous avons déposé des films pour différents temps qui correspondent à une épaisseur déposée différente. Ces films ont été suivis in situ par interférométrie laser He-Ne afin de contrôler leur vitesse de croissance et leur épaisseur. Le débit du monomère TMDSO est maintenu à 5 sccm et celui de l'oxygène à 25 sccm (R égal à 1/5) avec une puissance micro-onde $P_u = 200$ W. Les temps de dépôt t_d varient de 2s à 150s donnant des épaisseurs comprises entre 24 nm et 2 à 3 μm .

III.4.1.1. Suivi de la croissance par interférométrie

Les interférogrammes ont été enregistrés pour l'ensemble de ces conditions. La figure 51 nous fournit deux exemples des signaux associés à des temps courts (23 et 92 s).

L'analyse des interférogrammes des différents films déposés, pour différents temps, nous a permis de calculer les épaisseurs des couches déposées ainsi que leurs vitesses de croissance. Ce calcul a été basé sur un indice du polymère de 1,42.

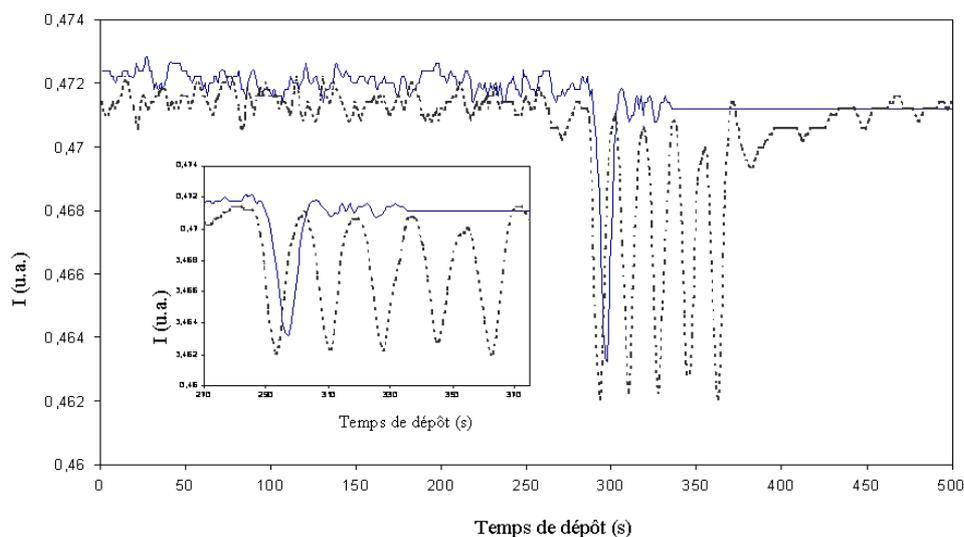


Figure 51 : Interférogrammes de deux films ppTMDSO déposés durant 23s et 92 s.

Notons que les signaux ne présentent aucune atténuation dans l'amplitude du signal interférométrique. Cela nous indique que le film demeure transparent jusqu'à une épaisseur de 3 μm et conserve une qualité constante au niveau du dioptre vide-ppTMDSO.

La figure 52 montre la relation entre l'épaisseur déposée e_0 calculée et la vitesse moyenne de dépôt avec le temps de dépôt t_d de chaque film. L'évolution montre la stabilité de la vitesse de croissance, à part un petit écart pour les films ultra fin (<150 nm). Cette légère

différence peut provenir de l'effet de la température de surface, au début plus faible puis croissante, du fait de la croissance du film qui favorise la mobilité des fragments fils du monomère sur la surface et une légère dilatation.

Nous vérifions ainsi que les paramètres du plasma ne varient pas au cours de l'étape de dépôt par le fait que la vitesse de croissance demeure pratiquement constante pour les différents temps de dépôts ($\sim 15 \pm 1 \text{ nm.s}^{-1}$). Cette conclusion est importante car elle permet d'envisager des dépôts de longue durée avec une stabilité suffisante, pour peu que l'on maintienne les conditions expérimentales constantes.

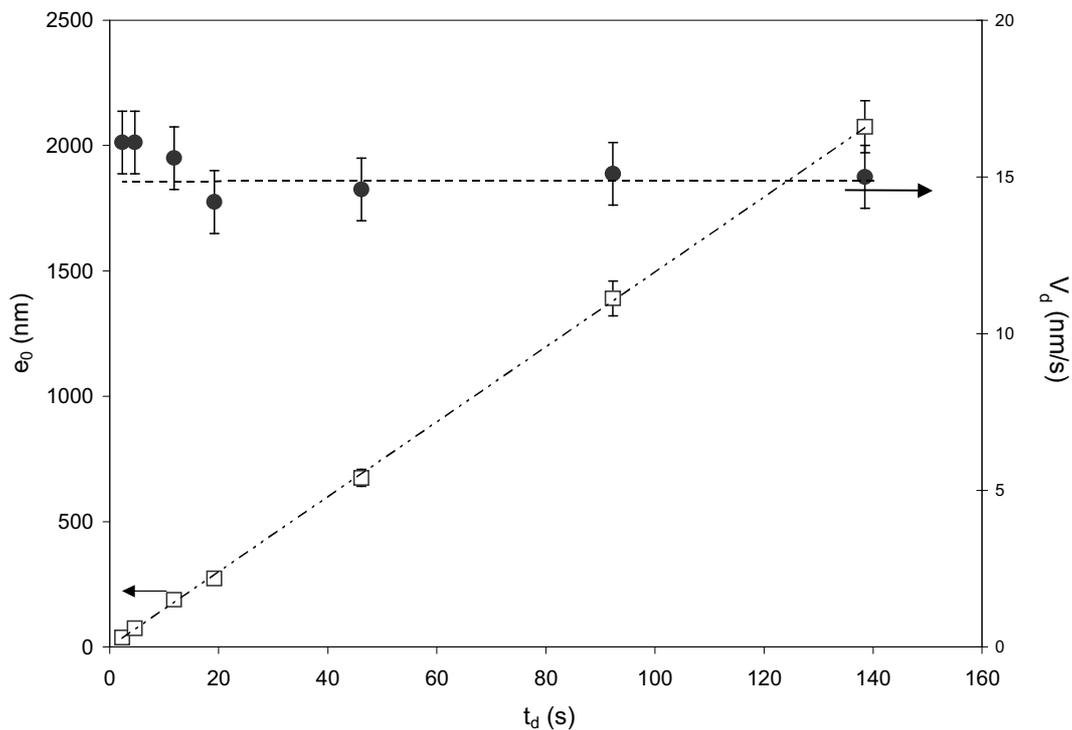


Figure 52 : Evolution de l'épaisseur déposée e_0 et de la vitesse de dépôt V_d en fonction de t_d .

III.4.1.2. Caractérisation optique et mesure d'épaisseur

Comme chaque épaisseur renvoie à un temps de dépôt donné, nous allons raisonner dans la suite de ce paragraphe suivant l'épaisseur du film déposé. Les résultats ellipsométriques (mesure de n et k) montrent que les films, quelle que soit l'épaisseur, ont un même indice de réfraction qui est de l'ordre de $1,41 \pm 0,02$ (Figure 53). Cet indice est compatible avec celui pris en compte pour le calcul de e_0 déduit de l'interférométrie ainsi que

pour le calcul de V_d . L'indice de réfraction *ex situ* ne correspond pas toujours au vrai indice de réfraction d'un matériau car il est possible, du fait de sa remise à l'air, que ce dernier réagisse avec la vapeur d'eau de l'air ambiant ou se charge en eau. En terme d'optique, l'eau d'indice 1,33, remplace le vide, d'indice 1. L'indice global du film est donc d'autant plus grand que la quantité d'eau est élevée.

Nous pouvons donc penser que nos films contiennent relativement peu de sites hydratés du fait de la faible valeur de l'indice mesuré. L'espace vide, dans le cas des films organosiliciés absorbant, peut être dû soit à des cavités vides (pores) dans la structure du film, soit à des défauts de structure, ou à des molécules d'eau incorporées dans le matériau lors sa remise à l'air. Ainsi, nos films ne présentent pratiquement pas de pores dans leur structure. Les travaux de thèse d'Angélique Bousquet ^[44] ont montré pour des couches minces ppHMDSO des indices de réfraction *ex situ* plus grands que ceux *in situ*.

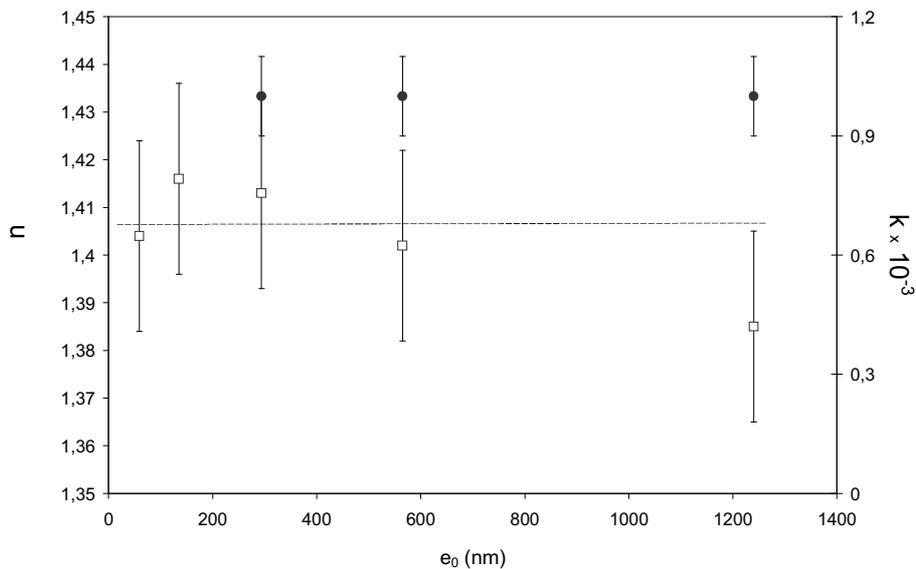
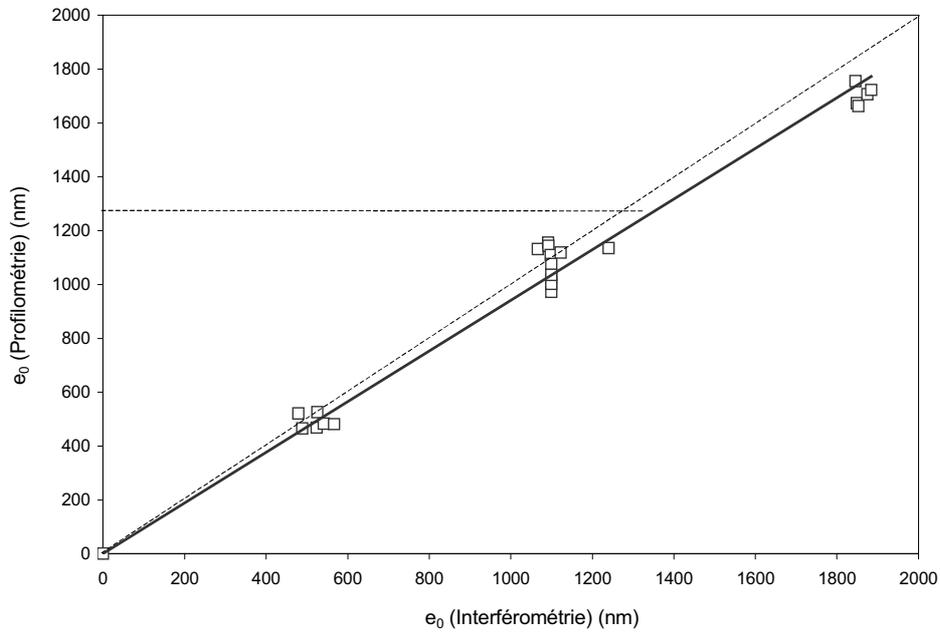


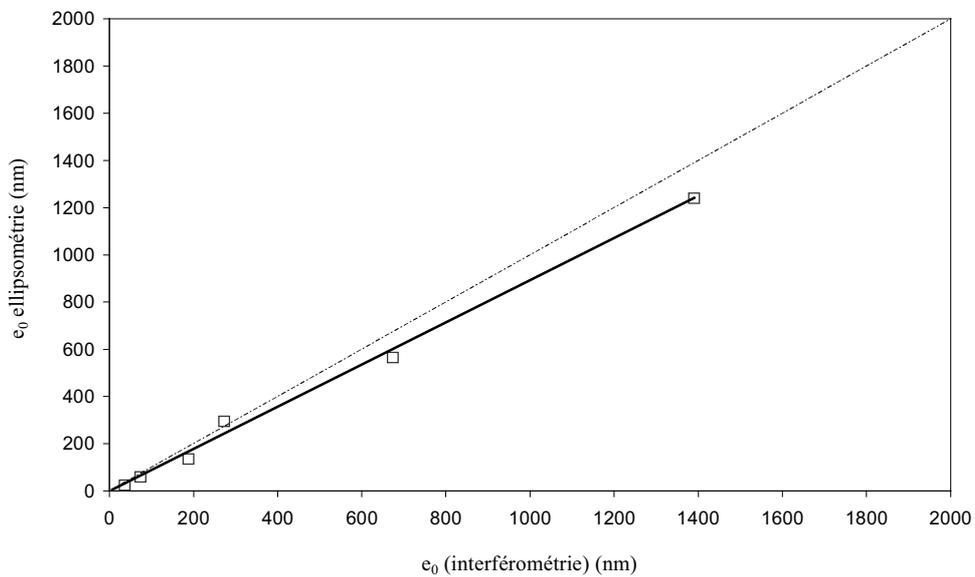
Figure 53 : Indices de réfraction à 2eV déterminés par ellipsométrie (□) ainsi que les coefficients d'extinction (●) en fonction de e_0 .

La valeur de l'indice de réfraction mesurée par ellipsométrie nous a poussé à comparer les épaisseurs déduites par interférométrie et celles calculées par ellipsométrie. Les résultats montrent que nous mesurons par ellipsométrie une épaisseur plus petite que celle déduite *in situ* par interférométrie (Figure 54). Ce résultat inattendu nous a conduit à mesurer les épaisseurs par profilométrie. La même différence qu'avec l'ellipsométrie (Figure 54) est observée. Les valeurs d'épaisseurs mesurées *ex situ* (ellipsométrie ou profilométrie) sont situées au dessous de la bissectrice (en pointillé). Il est donc très probable que nous ayons

surestimé la valeur de l'indice de réfraction n in situ. Cette différence est relativement faible, mais laisse à penser que l'état du film sorti du réacteur diffère de celui qui le caractérise durant la croissance.



(a)



(b)

Figure 54 : Courbes de corrélation entre les épaisseurs déduites par interférométrie laser et celles mesurées par profilométrie (a) ou déduites de l'ellipsométrie (b). La bissectrice est en pointillé.

La vérification de la valeur de l'indice en exploitant les deux interférogrammes, expérimental et théorique (voir paragraphe II.2.1) d'un film déposé durant 35 s révèle un indice de 1,38 lors de la phase de dépôt (Figure 55).

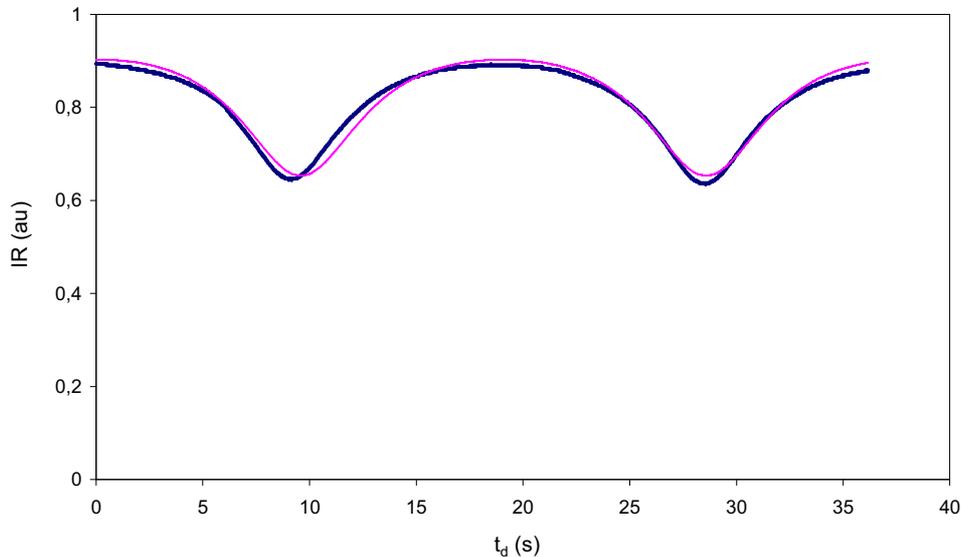


Figure 55 : Interférogrammes d'un film déposé durant 35 sec : gras (expérimental), normal (théorique).

La valeur d'indice mesurée par ellipsométrie et celle déduite par interférométrie ont une différence de l'ordre de 0,02. Cette différence peut être expliquée par le mode aléatoire de croissance qui peut rendre les chaînes en croissance peu réactives mais mobiles. La mobilité des chaînes peut assurer la présence de pores ou de sites vacants lors de la phase de croissance, donc un indice et une densité faibles. Une fois le dépôt arrêté, ces chaînes tendent à occuper les sites, l'indice et la densité sont alors plus grands. Quant au coefficient d'extinction k , nos films présentent, lorsqu'ils sont mesurables, des valeurs k constantes de l'ordre $0,0010 \pm 0,0001$ qui peuvent être attribuées à une faible concentration de Si-H.

III.4.1.3 Analyse physico-chimique

- Spectroscopie IRTF

La Figure 56 montre les spectres IRTF enregistrés pour des films ppTMDSO déposés à différents temps t_d . Au premier abord, quel que soit t_d , ces spectres présentent la même allure avec les pics caractéristiques listés dans le Tableau I.

Cependant, si l'on regarde plus attentivement la bande $1400-700 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 56) on peut remarquer que si les pics d'absorption des liaisons Si-C dans SiCH_x situées entre 700 et

900 cm^{-1} et à 1265 cm^{-1} semblent augmenter avec t_d , cette évolution n'est pas observée pour les absorptions des pics des liaisons Si-O.

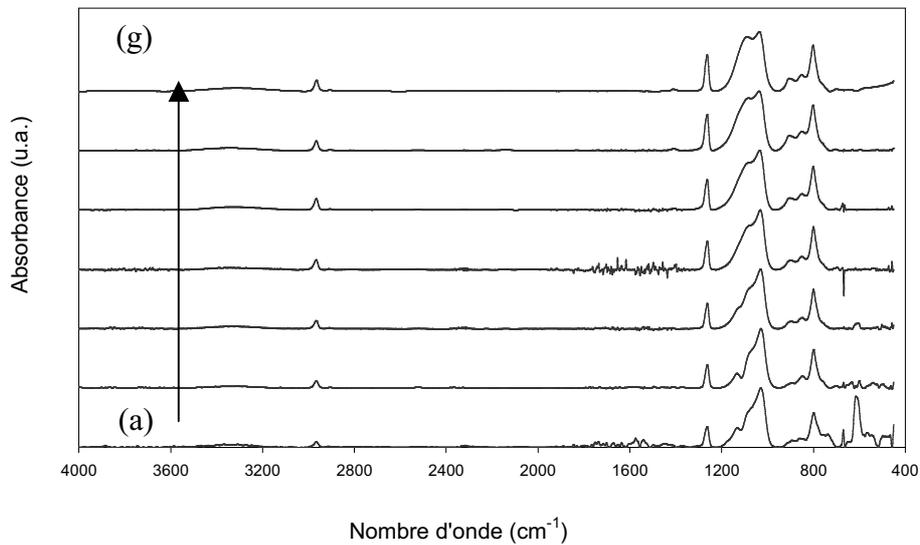


Figure 56 : Spectres infrarouge des films ppTMDSO d'épaisseurs « ellipsométriques » suivantes : (a) 24 nm ; (b) 59 nm ; (c) 135 nm ; (d) 294 nm ; (e) 564 nm ; (f) 1240 nm ; (g) 2798 nm.

Les figures 57 et 58 présentent la décomposition des spectres IRTF pour la bande 1400-700 cm^{-1} et l'évolution des pourcentages des aires intégrées des composantes en fonction de l'épaisseur e_0 .

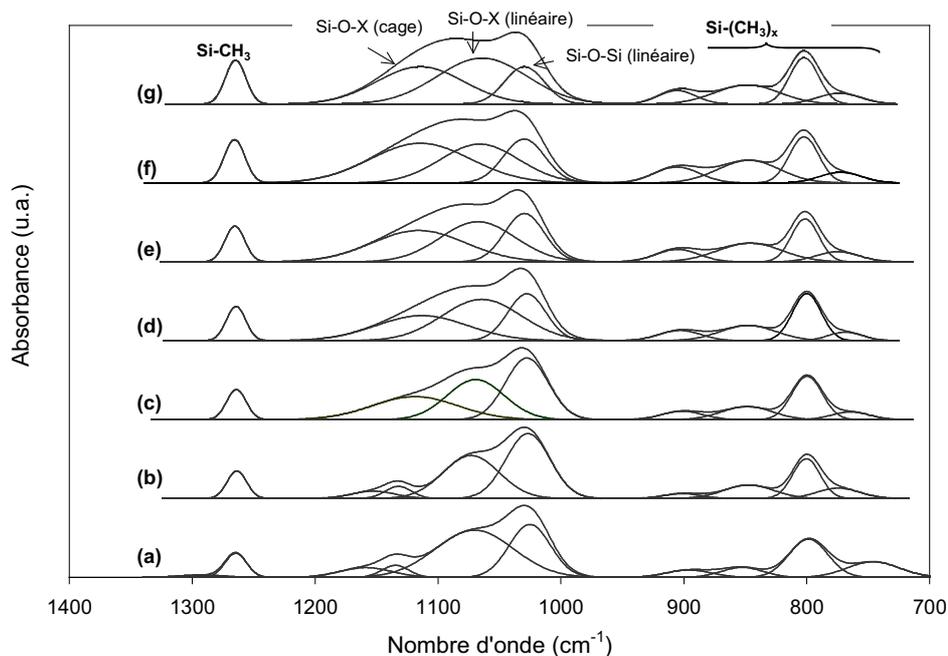


Figure 57 : Décompositions des spectres infrarouge (domaine spectral 1400-700 cm^{-1}) des films ppTMDSO d'épaisseurs « ellipsométriques » suivantes : (a) 24 nm ; (b) 59 nm ; (c) 135 nm ; (d) 294 nm ; (e) 565 nm ; (f) 1240 nm ; (g) 2798 nm.

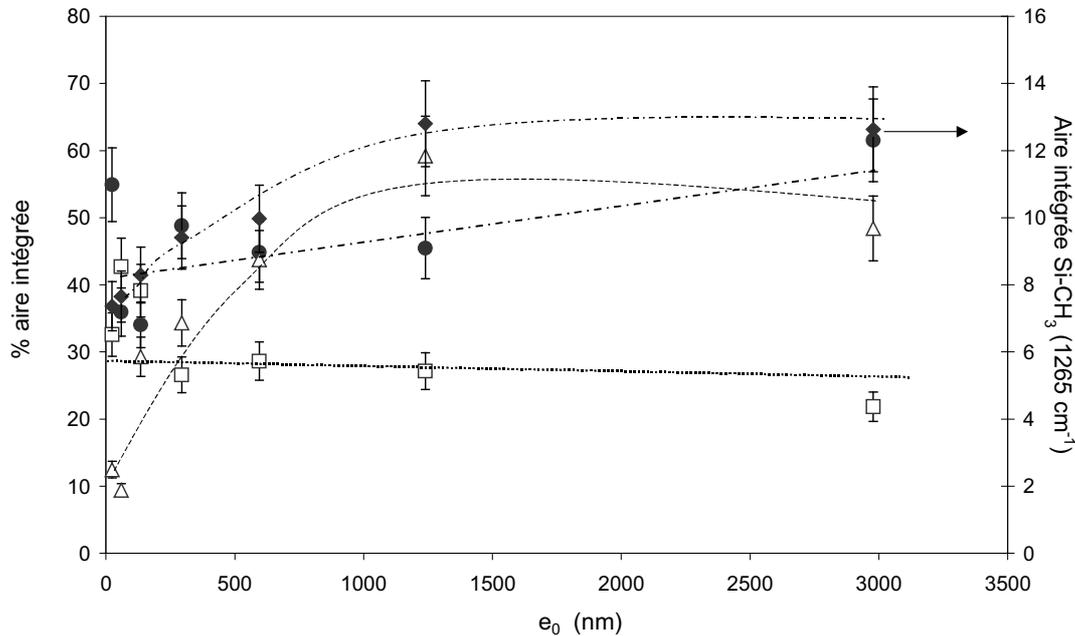


Figure 58 : Evolution des contributions du domaine spectral (1400-950 cm^{-1}) des films ppTMDSO en fonction de e_0 avec 1030 cm^{-1} (\square) ; 1065 cm^{-1} (\bullet) , 1115 cm^{-1} (\triangle) et 1265 cm^{-1} (\blacklozenge).

Ces deux figures nous indiquent que, dès les premiers instants de dépôt, tous les pics caractéristiques sont présents.

La différence se trouve au niveau de l'évolution de ces pics en fonction du temps t_d . En effet, au regard de la

Figure 58, les pourcentages des aires des pics Si-O-Si et Si-O-X (linéaire) apparaissent constants en fonction de e_0 alors que le pic correspondant au Si-O-X (réticulé ou cage) voit son pourcentage augmenter avec e_0 , vers une valeur limite. La même évolution est observée pour les liaisons Si-CH₃ à 1265 cm^{-1} .

Il est donc clair que le matériau qui se forme dans les premiers instants du dépôt possède un réseau Si-O-X linéaire et voit, au fur et à mesure de l'épaisseur, sa réticulation augmenter jusqu'à une épaisseur de 1200 nm. Après ce temps, c'est-à-dire, au delà d'un μm , le matériau n'évolue plus dans sa structure.

Deux contributions à 1152 et 1175 cm^{-1} apparaissent dans le cas du film ultra fin (24 et 59 nm). Ces films, étant déposés à des temps très petits (1,6 et 4 s respectivement), ne l'ont pas été dans un régime d'écoulement stationnaire des gaz. Ceci pourrait expliquer la différence dans leur structure vis à vis des autres films d'épaisseur plus grande.

Les rapports de SiC/SiO (rapport des aires des pics Si-CH₃ à 1265 cm⁻¹ à celle de Si-O-X à 1200-1000 cm⁻¹) de chaque film ont été déterminés et sont présentés sur la figure 59.

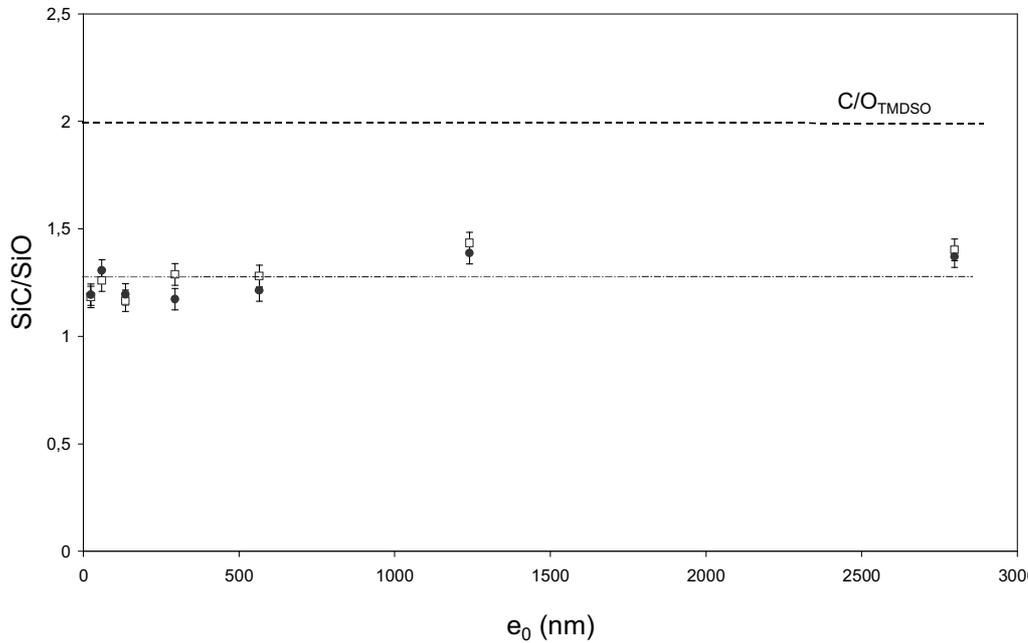


Figure 59 : Variation des rapports SiC/SiO des films ppTMDSO en fonction de l'épaisseur déposée : (□) Rapports calculés par IRTF des films tels que déposés ; (●) Rapports calculés par IRTF des films vieillis 13 mois.

Ces rapports obtenus pour ces mêmes films vieillis 13 mois y sont aussi reportés et montrent la grande stabilité des films. Ce rapport C/O est constant et vaut 1,4 quels que soient l'épaisseur e_0 et « l'âge du film ».

L'augmentation du pic Si-CH₃ en fonction de e_0 nous confirme qu'il y a peu d'oxygène atomique (espèce active, vis à vis des groupements méthyles). Nous avons vu au § III.3.2 que l'oxygène moléculaire joue un rôle en créant des radicaux peroxydes de type HMe₂SiOSiMe₂OO• ou •SiMe₂OSiMe₂OO•. Ces derniers assurent la structure linéaire (réticulée par un O et deux méthyles au voisinage de Si-H).

- **spectrométrie RBS-ERDA**

La cinétique du dépôt a été étudiée en terme d'épaisseur par unité de temps. Cependant, un film ayant une faible densité peut présenter une forte vitesse de dépôt en terme d'épaisseur alors qu'en terme de masse déposée par unité de temps, sa vitesse de dépôt est

faible. Il est donc intéressant d'étudier cet aspect. Pour cela, les films ont été analysés par RBS-ERDA. Les résultats sont donnés dans le Tableau X.

Notons que les résultats obtenus par RBS et ERDA pour des films relativement minces (jusqu'à 300 nm) peuvent être erronés du fait que cette technique n'est pas adaptée aux faibles épaisseurs.

Epaisseur (ellipsométrique) (ϵ_0) (nm)	Epaisseur RBS (at. $10^{15}/\text{cm}^2$)	Densité (g/cm^3)	Composition (%) atomique)				Composition chimique	C/O
			Si	O	C	H		
24	300	2,36	15	27	50	8	$\text{SiO}_{1,8}\text{C}_{3,3}\text{H}_{0,5}$	1,83
59	500	2,00	17	37	30	16	$\text{SiO}_{2,1}\text{C}_{1,7}\text{H}$	0,81
135	1100	1,18	16	22	39	23	$\text{SiO}_{1,4}\text{C}_{2,4}\text{H}_{1,4}$	1,77
294	1400	1,15	18	23	30	29	$\text{SiO}_{1,3}\text{C}_{1,7}\text{H}_{1,6}$	1,30
564	2600	1,00	23	23	26	28	$\text{SiOC}_{1,1}\text{H}_{1,2}$	1,13
1240	5500	1,01	22	24	28	26	$\text{SiO}_{1,1}\text{C}_{1,3}\text{H}_{1,2}$	1,16
2798	12000	1,35	20	20	25	35	$\text{SiOC}_{1,25}\text{H}_{1,75}$	1,25

Tableau X : Epaisseurs des films et les pourcentages atomiques de Si, O et C déduits par RBS et le pourcentage d'H déduit par ERDA

Néanmoins, nous pouvons estimer le rapport C/O à une valeur constant de 1,2 pour les différents films. Ce résultat rejoint ceux obtenus grâce à la spectroscopie IRTF où SiC/SiO est égal à 1,4. Nous remarquons que d'après le Tableau X, la composition chimique des films déterminée par RBS est semblable à celle déterminée par IRTF (C/O relativement proche). Nous constatons donc que cette composition ne change pas avec l'épaisseur.

De même, la valeur de la densité (Figure 60) est quasi-constante et autour de l'unité, résultat différent de ceux mentionnés dans un travail précédent lors de dépôts de films ppTMDSO dans un réacteur de plus petites dimensions ^[47].

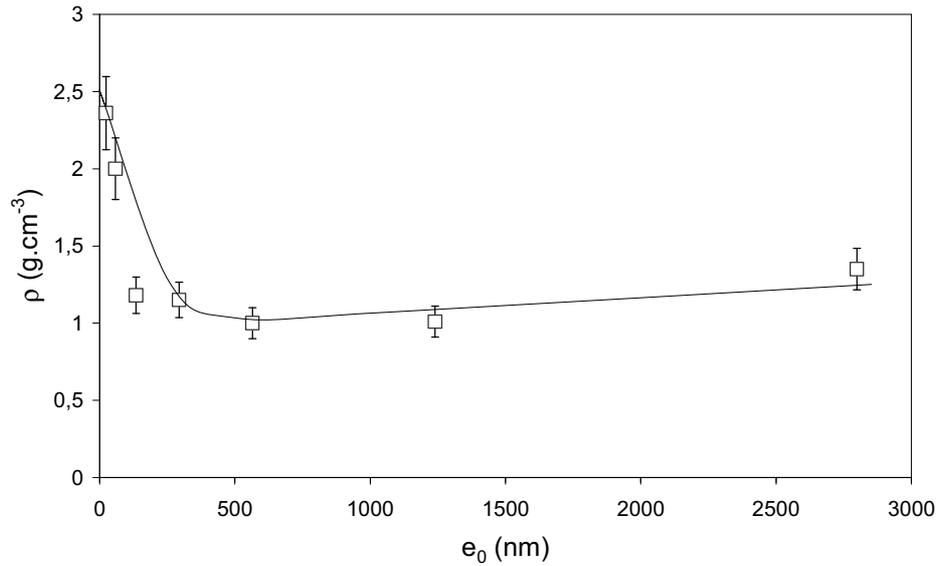


Figure 60 : Densité des films ppTMDSO obtenue par RBS en fonction de l'épaisseur.

III.4.1.4 Analyse de morphologie par MFA

Afin de connaître l'évolution de la morphologie en fonction de l'épaisseur déposée, une étude par microscopie à force atomique MFA a été réalisée pour toutes les épaisseurs déposées. La rugosité R_q a été mesurée pour comparer la morphologie des films ^[45]. La Figure 61 montre les résultats des mesures.

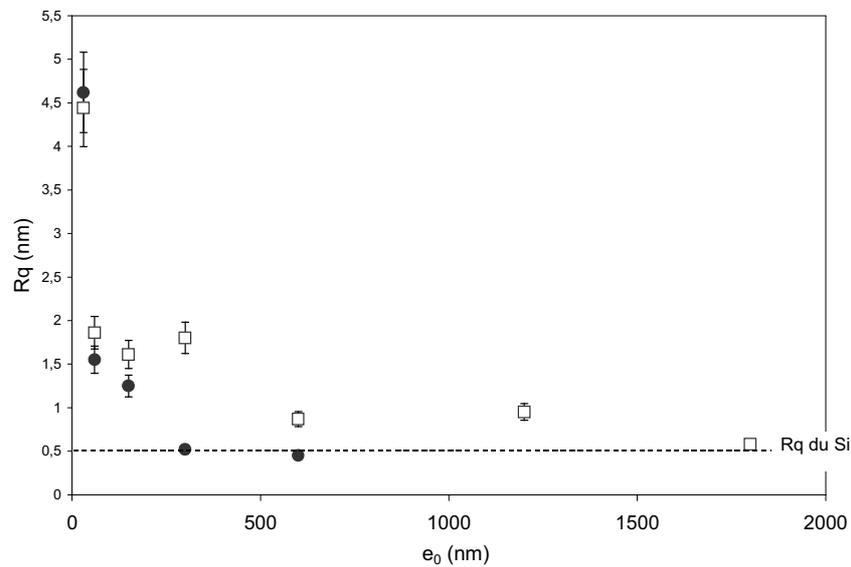


Figure 61 : Variation de la rugosité R_q en fonction de l'épaisseur déposée suivant deux surfaces de mesure : (□) 12,5 x 12,5 μm^2 et (●) 2,5 x 2,5 μm^2

La première remarque qui peut être faite est que la rugosité du film le plus mince (24 nm) est la plus élevée de toutes avec 4,5 nm. Par la suite, R_q chute de plus de la moitié pour finalement atteindre une valeur autour de 0,5 nm (R_q du Si vierge) pour les films plus épais (à partir de 500 nm).

Cette rugosité élevée du film ultra fin est attribuée au fait qu'il présente une structure granulaire liée à la vitesse élevée et au monomère qui n'a pas eu le temps de se fragmenter pour former les petits radicaux ou groupements. Un tel film pourrait avoir une grande porosité.

Cette diminution de la rugosité avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut s'expliquer à l'aide de la structure du film. En effet, lors des analyses IRTF, nous avons vu que le matériau se réticulait au fur et à mesure du dépôt. Ainsi, les dépôts de plus faible épaisseur sont constitués d'une structure filamentaire due à des chaînes et des branches de polymère plus longues, ce qui peut expliquer une rugosité plus grande.

Les figures 62, 63 et 64 montrent les images MFA de la topographie des films. Ces images enregistrées sur une surface de $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ témoignent d'une topographie très homogène pour chaque dépôt.

De même, on observe une morphologie très similaire quelle que soit l'épaisseur : Les dépôts sont constitués de nano grains.

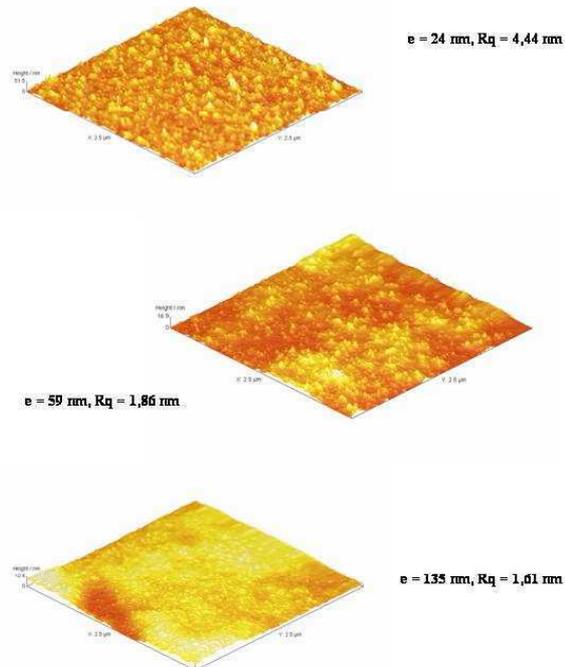


Figure 62 : Images MFA des films ppTMDSO déposés à $P_u = 200 \text{ W}$, 550 Pa , $\Phi_{\text{O}_2} = 25 \text{ sccm}$, $\Phi_{\text{TMDSO}} = 5 \text{ sccm}$

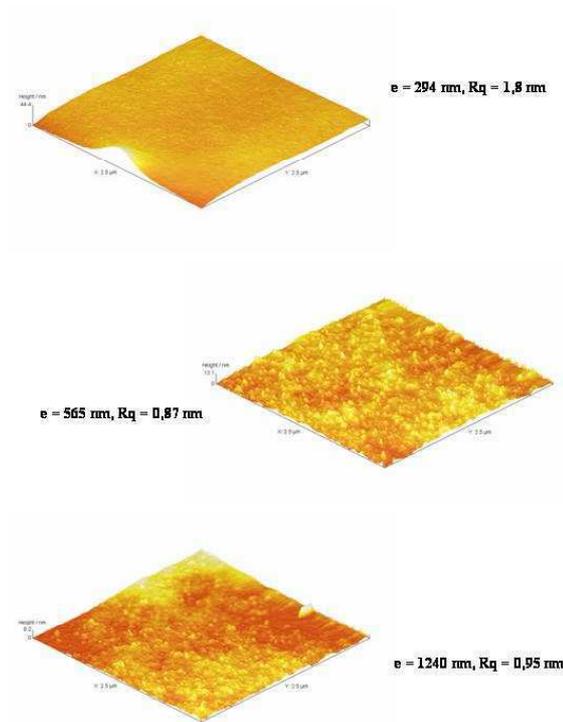


Figure 63 : Images MFA des films ppTMDSO déposés à $P_u = 200 \text{ W}$, 550 Pa , $\Phi_{O_2}=25 \text{ sccm}$, $\Phi_{TMDSO}=5 \text{ sccm}$

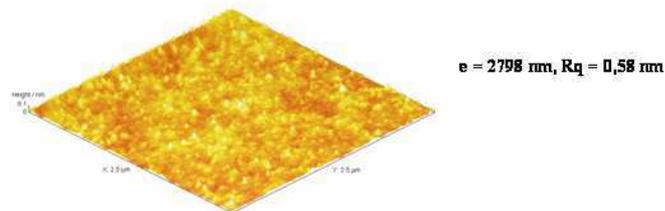


Figure 64 : Image MFA d'un film ppTMDSO de 2798 nm d'épaisseur déposé à $P_u = 200 \text{ W}$, 550 Pa , $\Phi_{O_2}=25 \text{ sccm}$, $\Phi_{TMDSO}=5 \text{ sccm}$.

- **Energie de Surface**

Les films de différentes épaisseurs ont également été analysés par tensiométrie pour mesurer leurs énergies de surface. Les mesures d'angle de contact ont été réalisées avec trois liquides de caractère polaire et dispersifs très différents (eau, diiodométhane, formamide).

La Figure 65 montre la variation de l'énergie de surface ainsi que ses composantes polaires et dispersive et totale déterminées à partir des mesures d'angles de contact avec les trois liquides en fonction de l'épaisseur déposée.

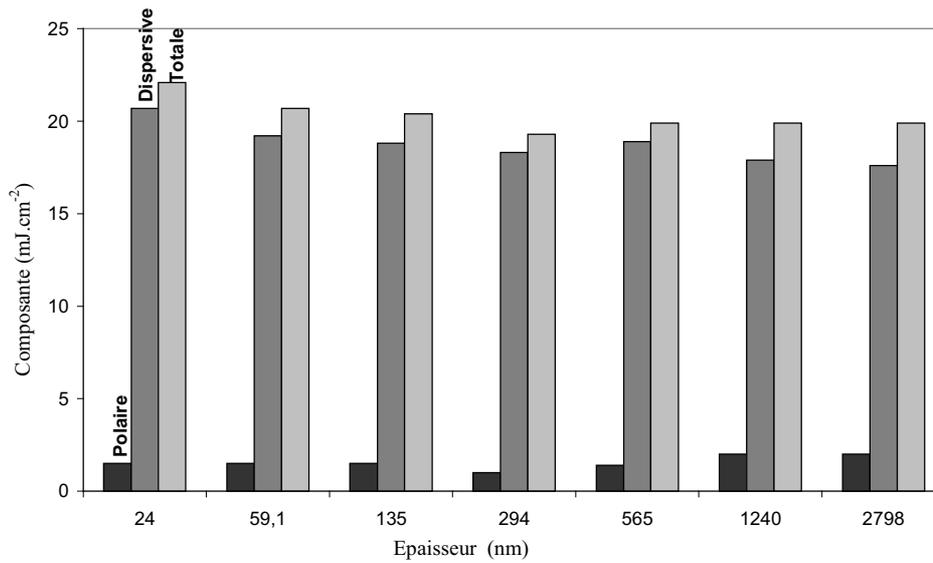


Figure 65 : Variation des composantes polaire (noir), dispersive (gris foncé) et totale (gris clair) des énergies de surface en fonction de l'épaisseur déposée

Tous les films sont caractérisés par une faible énergie polaire de surface résultant de la présence en plus grand nombre des groupes méthyles apolaires à la surface par rapport aux silanols SiOH. Ce résultat est attendu car en général, les polymères organosiliciés, synthétisés à partir des siloxanes, sont hydrophobes ^[46]. L'énergie totale est du même ordre de grandeur que sa composante dispersive ($\approx 19 \text{ mJ.cm}^2$).

Il est intéressant de remarquer que les films présentent tous approximativement les mêmes valeurs et présentent ainsi le même caractère hydrophobe. Ceci est dû à une structure chimique semblable possédant des groupements méthyles à la surface des films, ainsi qu'à une rugosité moyenne variant peu avec l'épaisseur.

III.4.1.5. Conclusion

Les différentes analyses effectuées in situ, l'interférométrie, ou ex situ (IRTF, RBS, ERDA, MFA, tensiométrie, ellipsométrie) montrent que les films déposés dans une post-décharge lointaine d'un plasma micro-onde d'azote à 200 W, à la pression de 550 Pa et avec comme rapport des débits TMDSO/O₂ de 5/25, ont une rugosité, une énergie de surface, une densité et une composition chimique constantes au delà de 50 nm. Les dépôts montrent une structure polysiloxane avec des chaînes linéaires et réticulés autour de la liaison Si-O-Si qui constitue le squelette pour ce type des dépôts.

Ces dépôts peu rugueux, transparents dans le domaine UV-Visible, dépourvus de stress superficiel et très adhérents à leurs substrats de silicium, ont montré aussi une grande

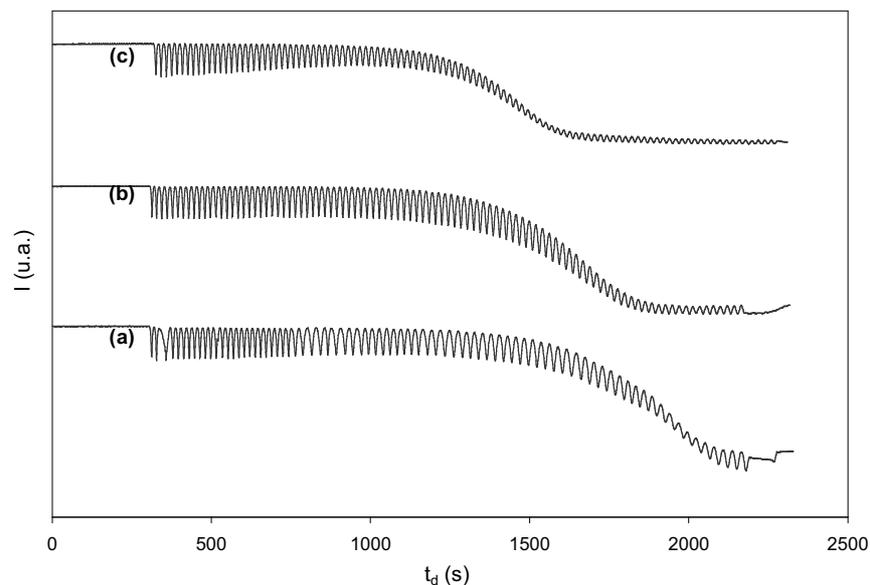
stabilité une fois remis à l'air. D'un point de vue général, les polymères plasma TMDSO tendent à être homogènes dans leurs structures, stables chimiquement et physiquement.

III.5. Films ppTMDSO épais

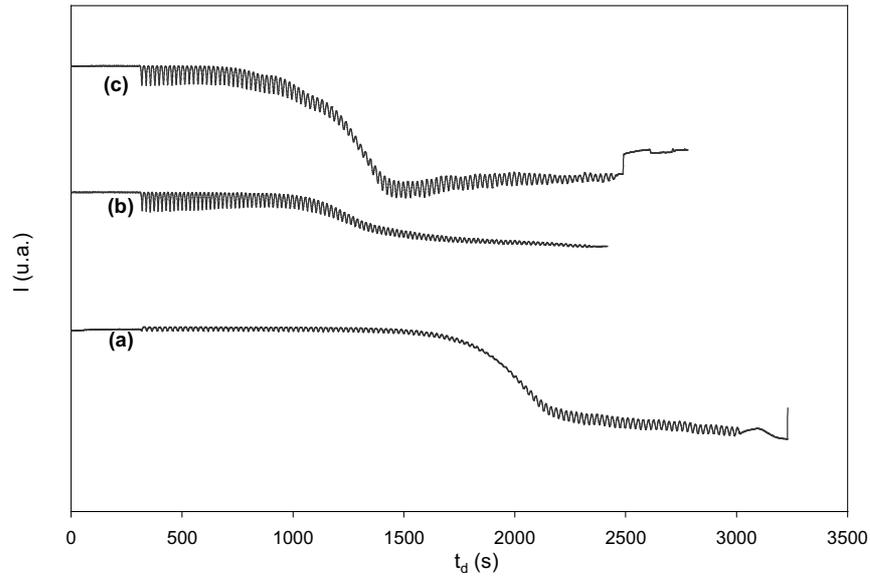
Après avoir analysé et étudié différents films à l'échelle nanométrique, nous nous intéressons dans ce paragraphe à suivre in situ la croissance des films plus épais d'épaisseur de 30 μm par interférométrie laser et à la morphologie de leurs surfaces par MFA. Ces derniers feront l'objet d'une caractérisation diélectrique jusqu'aux fréquences terahertz pour obtenir le comportement diélectrique fréquentiel du polymère nécessaire à l'élaboration du Bio-MEMS. Des lignes hyperfréquences seront réalisées (de dimensions 1000, 5000, et 6400 μm) pour évaluer la qualité du diélectrique au travers de la mesure de la permittivité et des pertes diélectriques et la visualisation de son interface avec le métal.

III.5.1 Suivi de croissance par interférométrie

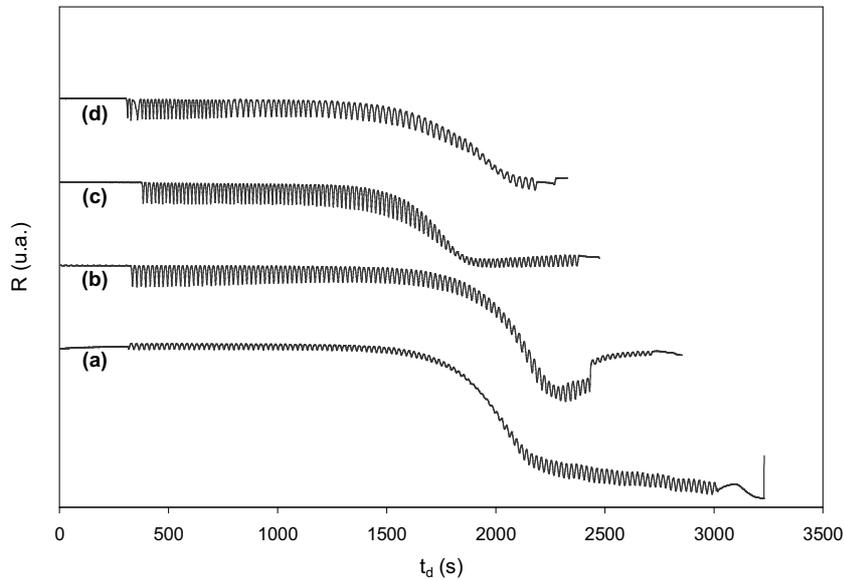
Le suivi de la croissance des films déposés pour différentes valeurs de la puissance micro-onde transmise P_u et de τ_{O_2} a abouti à l'enregistrement des signaux présentés sur la Figure 66.



I. Interférogrammes de trois films déposés avec $\tau_{O_2} = 0,83$; $R = 0,2$ et à $P_u = 200$ W(a), 300 W (b) et 400 W (c).



II. Interférogrammes de trois films déposés avec $\tau_{O_2} = 0,33$, $R = 1$ et à $P_u = 200$ W (a), 300 W (b) et 400 W (c).



III. Interférogrammes de quatre films déposés à $P_u = 200$ W, $\Phi_{TMDSO} = 5$ sccm et avec $\tau_{O_2} : 0,33$ (a) ; 0,5(b) ; 0,67(c) et 0,83 (d).

Figure 66 : Interférogrammes enregistrés lors du suivi de la croissance des films par réflectométrie.

L'analyse des interférogrammes montrent que la croissance de tous les films augmente avec τ_{O_2} ou P_u . Les résultats sont donnés dans le Tableau XI.

V_d (nm.s ⁻¹)	P_u	200 W	300 W	400 W
τ_{O_2}				
0,33		9,42	10,75	11,44
0,50		11,6	12,54	13,6
0,67		12,19	12,82	13,92
0,83		13,33	13,96	14,33

Tableau XI : Valeurs de la vitesse de croissance V_d pour différents τ_{O_2} et P_u .

Cette valeur va de 9,42 nm.s⁻¹ pour $\tau_{O_2} = 0,33$ et $P_u = 200$ W à 14,33 nm.s⁻¹ pour $\tau_{O_2} = 0,83$ et $P_u = 400$ W.

La Figure 67 montre l'évolution de V_d en fonction de τ_{O_2} . Le même comportement que celui rencontré lors des dépôts de films minces (1 μ m) (§ III.2.1.4.) est observé.

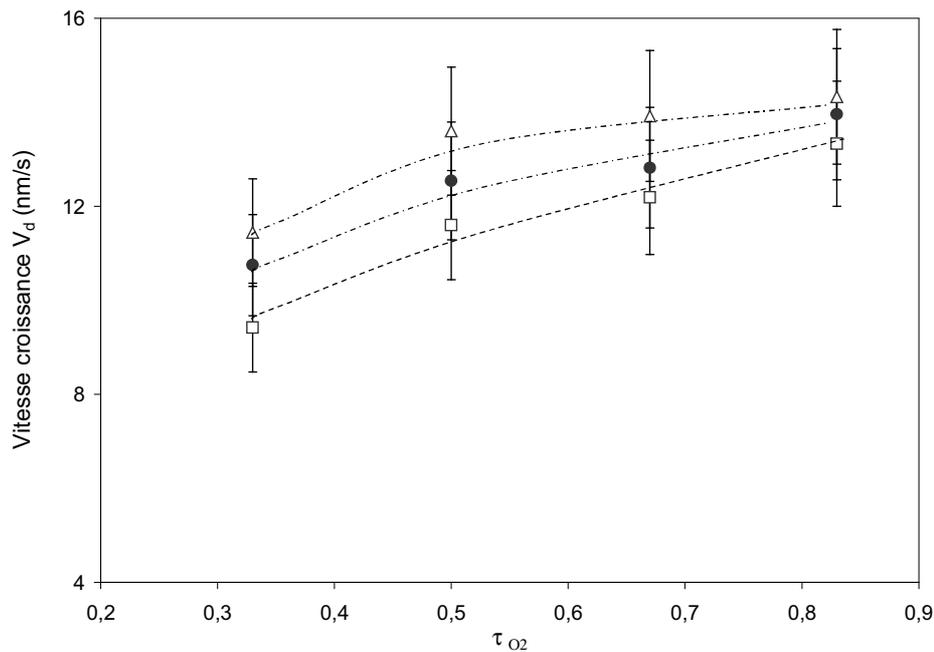


Figure 67 : Evolution de la vitesse de croissance des films d'épaisseur 30 μ m en fonction de τ_{O_2} .

Lorsqu'on regarde d'un peu plus près les interférogrammes, on se rend compte que celui obtenu pour le film déposé à $\tau_{O_2} = 0,83$ et $P_u = 200$ W, montre une variation de vitesse au cours du dépôt (Figure 66, I (a)). Cette anomalie peut être attribuée à une variation de pression dans l'enceinte ou à un dysfonctionnement du régulateur du débit du monomère. La seconde remarque que l'on peut faire concerne la variation de l'amplitude et de l'intensité moyenne du signal. En effet, l'amplitude et l'intensité moyenne du signal évoluent de façon

quasi-constante puis se mettent à décroître. Il y a alors plusieurs cas de figures mais toujours avec une intensité moyenne plus petite : soit le signal retrouve une amplitude constante, mais plus forte ou plus grande (Figure 66 III(a)), soit le signal conserve une amplitude qui continue de décroître (Figure 66 II(c)).

Un phénomène similaire d'atténuation du signal a été observé, lors d'une étude menée par Supiot et al^[47]. Les enregistrements des signaux lors du dépôt de film de 5 et 25 µm dans le même réacteur avec les conditions suivantes : $\Phi_{\text{TMDSO}} = 0,4$ sccm ($\tau_{\text{TMDSO}} = 0,008$) ; $\Phi_{\text{O}_2} = 50$ sccm ($\tau_{\text{O}_2} = 1$) ; $P_u = 1000$ W et à pression de 770 Pa, ont été présentés. La valeur de la vitesse de croissance a été estimée à 1,2 nm.s⁻¹. Ils ont montré que la réduction de l'amplitude de l'oscillation est une conséquence de l'augmentation de la rugosité de la surface du film en croissance. Dans leur modèle, la réflectance $R_{\text{rugosité}}$ (paragraphe II.2.1.1) tient compte de la rugosité du film et est présentée par la relation suivante^[48] :

$$R_{\text{rugosité}}(t) = R(t) \exp\left(-\frac{4\pi\sigma(t)\sin(\pi-\theta)}{\lambda}\right)^2 \quad \text{Equation III- 32}$$

avec $R(t)$ la réflectance du signal, $\sigma(t)$ est la rugosité ($\sigma(t) = \alpha t$), θ l'angle d'incidence du faisceau, λ la longueur d'onde.

En assumant que σ suit une évolution linéaire dont α est la pente de cette variation avec le temps, cette même relation (Equation III-11) peut être écrite de la façon suivante en modélisant l'atténuation moyenne du signal par une fonction de type exponentiel :

$$R_{\text{rugosité}}(t) = R(t) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)^2 \quad \text{Equation III- 33}$$

avec τ un temps constant du facteur d'atténuation de l'amplitude moyenne interférométrique (après correction). L'égalité entre les équations III-3 et III-4 nous donne alors α :

$$\alpha = \frac{\lambda}{4\pi\tau\sin(\pi-\theta)} \quad \text{Equation III- 34}$$

Dans notre cas, le facteur α se présente de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{61,18}{\tau} \quad \text{Equation III- 35}$$

La diminution de l'intensité moyenne du signal peut provenir d'un déplacement de la zone sondée par le faisceau laser due à la couche déposée de plus en plus épaisse. C'est très probable que ce déplacement fait décaler les rayons réfléchis qui ne seront plus interceptés par

le photorécepteur. Ceci mène à une chute du signal au fur et à mesure de la mesure de temps du dépôt. Cette intensité tend à s'atténuer au maximum pour les films très épais (au delà de 20 μm). La Figure 68 illustre cet aspect.

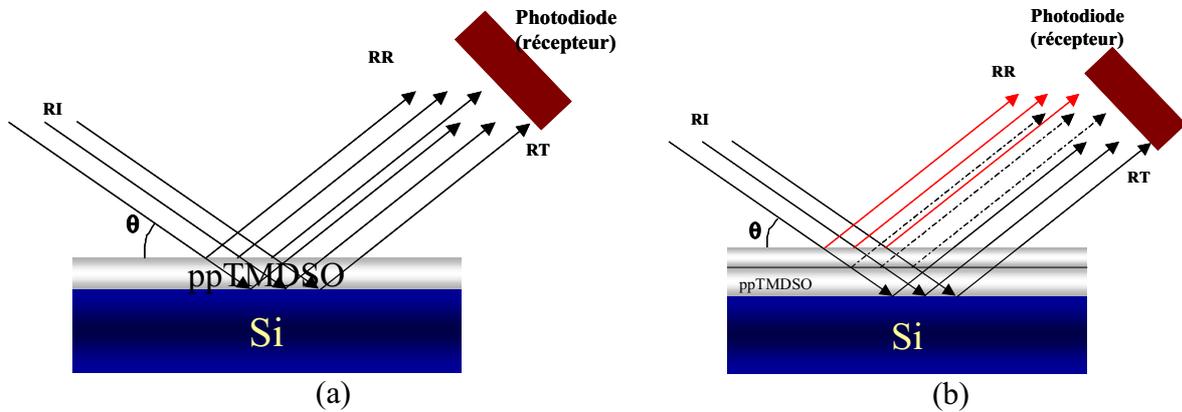


Figure 68 : Schémas montrant les rayons incident (RI), transmis (RT) et le réfléchi (RR) d'un faisceau laser sur une couche de ppTMDSO (a) et le décalage du RR lors de l'augmentation de l'épaisseur.

Il faut noter que l'amplitude de notre signal tend à disparaître après 4000 s de dépôt. Nous obtenons une atténuation minimale ou nulle puis cette amplitude augmente. Cette augmentation peut provenir de l'influence de l'angle d'incidence du faisceau sur un point de la surface. Cet effet peut affecter la qualité du signal et sa réflectance par la suite.

En raisonnant sur la partie de l'interférogramme où l'on observe une atténuation (Figure 69), nous pouvons en déduire la constante d'atténuation τ égale à 2030 dans le cas d'un film déposé à $P_u = 300 \text{ W}$ et $\tau_{O_2} = 0,83$.

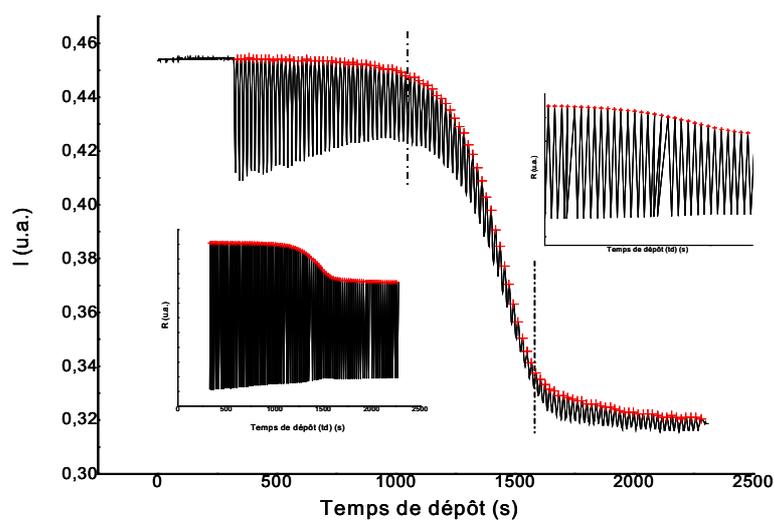


Figure 69 : Signal d'interférométrie enregistré lors du dépôt d'un film ppTMDSO (300 W, $\tau_{O_2}=0,83$). A gauche : Signal moyenné. A droite : l'atténuation avec le temps du signal moyenné.

Nous déduisons une valeur de α égale à $0,03 \text{ s}^{-1}$ qui amène à une rugosité instantanée de l'ordre de 46 nm lorsque le film atteint une épaisseur de 21 μm . Une étude intéressante serait d'arrêter le dépôt du film lorsque l'amplitude de signal commence à s'atténuer et mesurer la rugosité du film obtenu.

L'observation de ces interférogrammes, qui présentent un historique de la croissance du film, donc de sa rugosité instantanée, montrent que les films quelles que soient les valeurs de P_u et τ_{O_2} présentent une rugosité quasi constante durant approximativement les deux premiers tiers du temps de dépôt. Cette rugosité tend à croître au fur et à mesure avec le temps.

La diminution en amplitude du signal montre que la rugosité tend à croître. Par la suite le signal interférométrique retrouve de la cohérence, ce qui signifierait que la rugosité a diminué par rapport à celle que l'on peut observer dans la zone de forte atténuation du signal où l'on peut obtenir une rugosité instantanée.

La faible amplitude du signal obtenue pour les films déposés avec une faible valeur de τ_{O_2} peut donc provenir du fait que dès les premières secondes de la phase dépôt, le film peut être rugueux sous l'effet de la poudre (agrégats) qui se forment en quantité relativement grande à cette condition (voir § III.3.2).

III.5.2 Analyse de la morphologie par MFA

Les films de 30 μm déposés pour différentes valeurs de P_u et τ_{O_2} ont été analysés par MFA. Les figures 70 et 71 montrent des images MFA de films déposés à $P_u = 200 \text{ W}$ pour différents τ_{O_2} comparées aux images MFA enregistrées dans le cas des films minces. Nous remarquons tout de suite une taille de grains nettement supérieure.

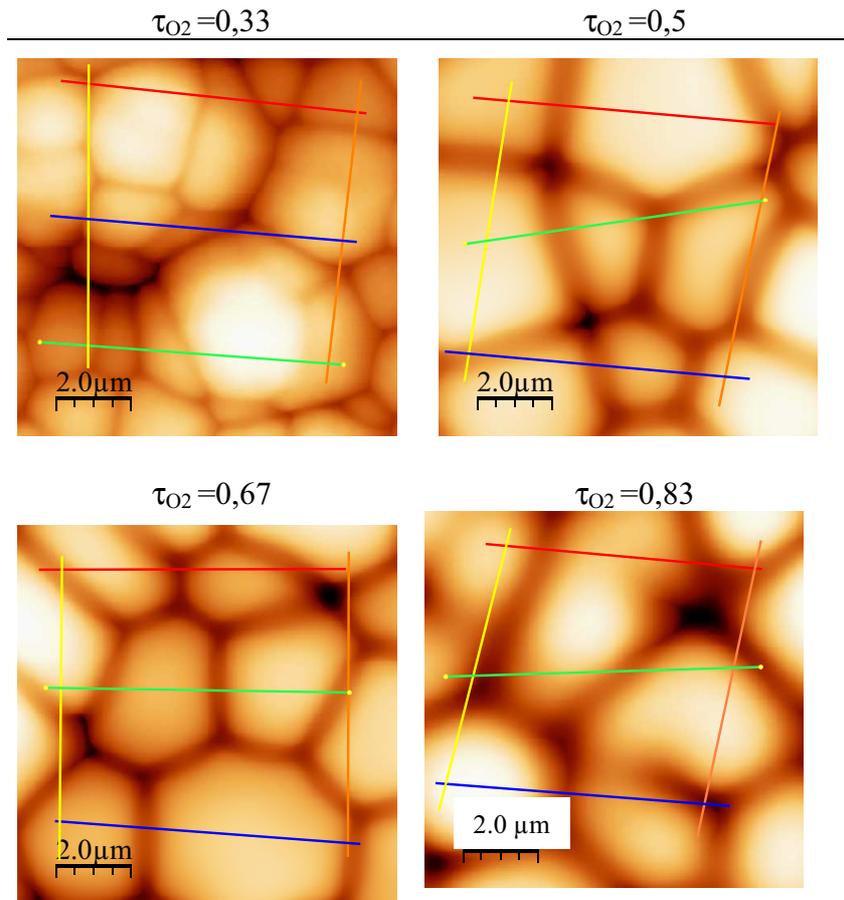


Figure 70 : Images MFA 2D sur une échelle de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ des films ppTMDSO de $30 \mu\text{m}$ déposés à 200 W.

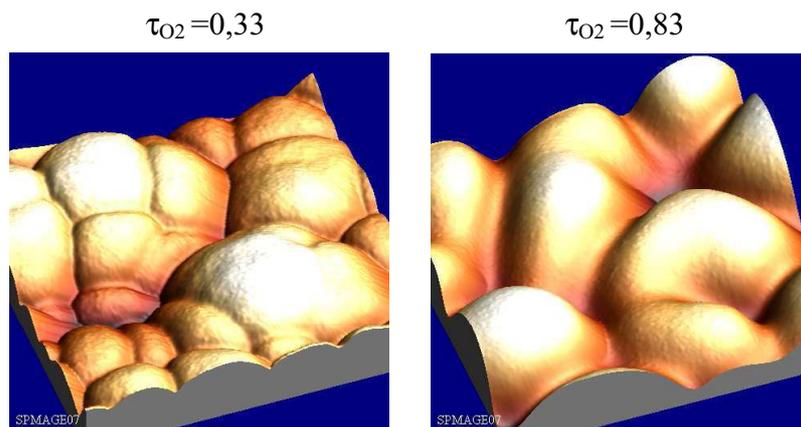


Figure 71 : Images MFA 3D sur une échelle de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ des films ppTMDSO de $30 \mu\text{m}$ déposés à 200 W

En effet, les valeurs de la rugosité R_q reportées sur la Figure 72 sont de 10 à 30 fois supérieures à celles rencontrées pour les films de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La variation de R_q montre une valeur comprise entre 225 et 325 nm à faible puissance (200W). Une réduction

significative de R_q est observée à plus forte puissance (300 W et 400W), la valeur étant de l'ordre de 100 nm. Nous avons observé (§ III.2.1.4.) une tendance très différente par rapport aux films dits minces. La rugosité est en effet plus grande pour les plus fortes puissances (300 et 400 W) dans ce dernier cas.

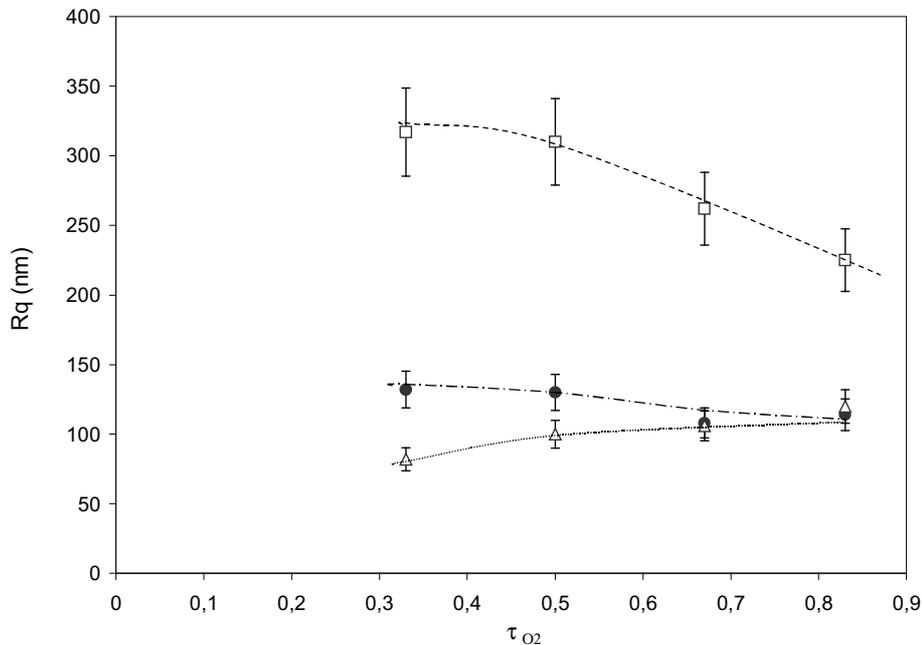


Figure 72 : Evolution de la rugosité R_q en fonction de τ_{O_2} et de P_u : 200 W (□) ; 300 W (●) et 400 W(Δ) pour des films de 30 μm d'épaisseur.

Ce comportement inattendu peut provenir du mode de croissance des espèces tombant sur la surface du film. Le mécanisme de croissance du film et les fréquences de collisions entre les espèces en phase gazeuse influencent la rugosité de surface du film déposé. Ceux-ci sont difficiles à étudier expérimentalement.

Il est évident que la rugosité de surface joue un rôle essentiel. Toutefois cette contribution est difficile à mettre en équation, soit parce que l'on ignore comment se réalise physiquement la croissance en surface, soit plus simplement parce que l'on manque de données pour la modélisation de la rugosité en elle même.

Des dépôts ont été réalisés sur des substrats de Si sur lesquels un masque en résine avait été préalablement déposé. La Figure montre une photo MEB en coupe d'un dépôt de 15 μm . Si l'on regarde ce masque comme un défaut sur la surface, on remarque la propagation de celui-ci au fur et à mesure de la croissance du film, cet effet ayant pour résultat une augmentation de la rugosité avec l'épaisseur du film. Cet aspect est en cours d'étude.

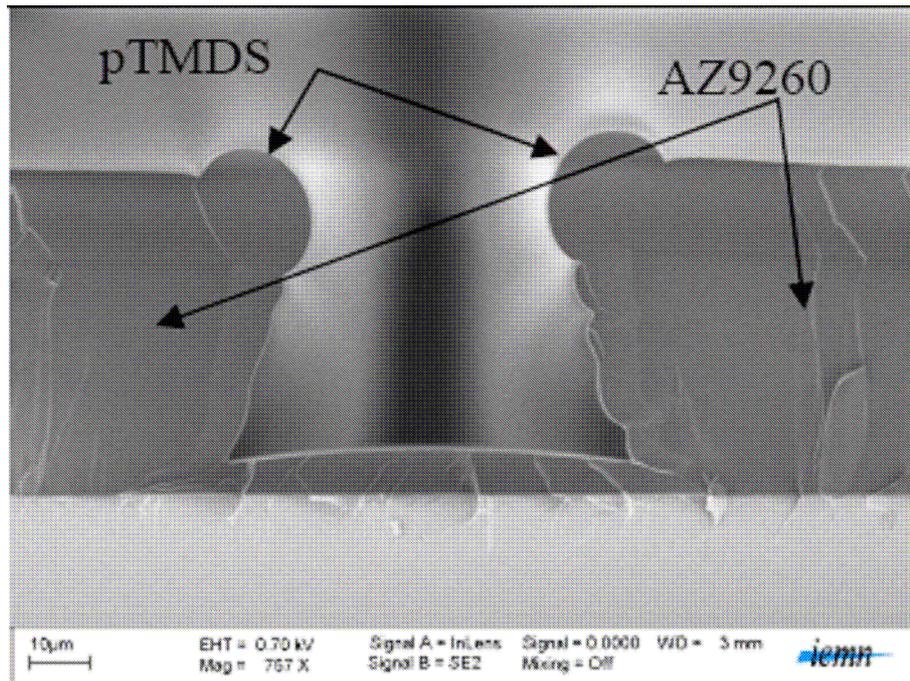


Figure 73 : Image MEB en coupe d'un dépôt de ppTMDSO 15 µm sur une résine AZ9260 d'épaisseur d'environ 40µm^[32].

III.6. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des caractéristiques des dépôts sur les mécanismes de polymérisation. L'abondance en oxygène pré-mélangé avec le TMDSO et de l'azote, à débit total constant, donnée par le paramètre τ_{O_2} et celle des atomes d'azote au travers de la puissance micro-onde transmise au plasma, **Pu** ont été étudiés.

L'étude a montré l'évolution de la croissance des films en fonction de ces différents paramètres, ainsi que l'évolution de la structure chimique, la rugosité, la morphologie de surface des films polymères.

Nous avons montré que les films déposés à faibles débit d'oxygène (faible valeur de τ_{O_2}) ont une structure plus réticulée que celle des films déposés à plus hauts débits (forte valeur de τ_{O_2}).

Nous avons montré que la vitesse de croissance augmente avec le débit d'oxygène et que le rapport SiC/SiO est pratiquement constant à une puissance de 200 W. L'oxygène moléculaire, semble donc jouer un rôle essentiel dans la cinétique de croissance et constitue, dans ce cas, un facteur limitant à faible τ_{O_2} , évoluant vers une situation d'excès à plus forte valeur de τ_{O_2} sans altérer globalement la structure du matériau. L'oxygène moléculaire en excès est en effet alors spectateur de la polymérisation.

Nous avons par ailleurs montré qu'à plus hautes puissances (300 et 400 W) les films sont déposés plus rapidement grâce à la richesse du milieu réactionnel en atomes d'azote.

Les études optiques des films n'ont pas montré de sensibilité forte de l'indice et du coefficient d'extinction par rapport à τ_{O_2} , alors que la morphologie est fortement influencée par la puissance. En effet, la rugosité est d'autant plus grande lorsque la valeur de τ_{O_2} est faible ($\tau_{O_2}=0,17$) et celle de Pu est grande. Les valeurs de rugosité Rq demeurent cependant suffisamment faibles pour ne pas affecter la mouillabilité du matériau qui présente globalement toujours une même énergie de surface.

Cette étude a permis de clarifier certains aspects concernant la réactivité, les mécanismes, la diffusion et la présence de la poudre polymérique. Nous avons montré que quels que soient les paramètres utilisés, nous formons de la poudre dans la chambre réactionnelle, des particules ou agrégats qui croissent avec les faibles débits d'oxygène.

Les films déposés à R (Φ_{TMDSO}/Φ_{O_2}) croissant ont un rendement plus grand comparés à ceux déposés à R constant. Ceci est dû, dans le cas R croissant au débit d'oxygène fixe élevé, gaz qui assure un bon transport des espèces envers le substrat.

Dans les deux cas (R croissant et R constant), la contribution des chaînes siloxanes linéaires ne voyant pratiquement pas le réseau et celle la vibration de Si-CH₃ restent constantes quel que soit le τ_{TMDSO} .

En augmentant la valeur de τ_{TMDSO} à R croissant, on passera d'un film plus réticulé (mode cage, réticulation par 2 ou 3 oxygènes) à un autre moins réticulé avec des chaînes linéaire voyant des réticulations, et des liaisons Si-H entourées de chaînes linéaires avec un seul oxygène (-Me₂SiOSiMe₂).

A R constant, l'évolution est inversée, on passe d'un film moins réticulé vers un autre plus réticulé (mode cage tridimensionnel) en augmentant la valeur de τ_{TMDSO} .

Nous avons pu mettre en évidence la lisière du cône de réaction par mesure de l'angle θ , le phénomène de transport et de diffusion du monomère dans l'azote en proposant un modèle cinétique de diffusion et en négligeant le rôle de l'oxygène dans le mélange.

Les résultats obtenus de θ nous ont permis à définir un modèle grossier de la diffusion dans l'azote en négligeant le rôle de l'oxygène dans le flux. A l'aide de la viscosité et des coefficients d'autodiffusion des gaz TMDSO et N₂, nous avons défini le coefficient d'interdiffusion du TMDSO dans l'azote. Nous avons montré que le déplacement radial du

monomère à une cote z suivant l'axe de l'injecteur n'est autre que le double du déplacement défini par la relation ;

$$\langle r \rangle = 4 \left(\frac{Dz \exp\left(\frac{z}{z_0}\right)}{\pi v_0} \right)^{1/2}$$

Nous avons proposé un mécanisme réactionnel de polymérisation en supposant que la lisière du cône constitue un front pour les espèces carbonées qui y restent toujours piégées. La chimie de la lisière du cône établit une ablation des groupements méthyles des précurseurs fils du monomère.

Un schéma mécanistique qui se base sur l'abstraction de l'hydrogène, la rupture de SiOSi et la rupture de Si-Me par les atomes d'azote N, a été tracé.

Nous avons montré ainsi que l'oxygène moléculaire joue un rôle en formant des radicaux peroxydes qui peuvent être dissociés suite à l'attaque des atomes d'azote. Cet oxygène se fixe plus facilement à faible valeur de τ_{O_2} et à forte P_u . A faible puissance (faible [N]), on favorise les réactions dans le volume du cône et l'oxygène semble saturer tous les chemins réactionnels conduisant une réticulation plus grande.

Les films déposés dans une post-décharge lointaine d'un plasma micro-onde d'azote à 200 W, à la pression de 550 Pa et avec un rapport R des débits TMDSO/O₂ de 1/5, ont une rugosité, une énergie de surface, une densité et une composition chimique constantes au delà de 50 nm. Les dépôts montrent une structure polysiloxane avec des chaînes linéaires et réticulés autour de la liaison Si-O-Si qui constitue le squelette pour ce type de dépôts.

Nous avons étudié par ailleurs en fonction de P_u et τ_{O_2} la croissance des films épais (30 μ m) et la morphologie de leurs surfaces et nous avons montré que la vitesse de croissance des films épais demeure de même ordre que celle des films dits minces. Nous avons expliqué la diminution de l'intensité moyenne du signal interférométrique, et l'atténuation de l'amplitude. Nous avons pu estimer la rugosité instantanée à l'aide du signal interférométrique et sa réflectance.

Bibilographie

- [1] F. Callebert, P. Supiot, P. Goudmand, O. Dessaux, 11th International Symposium on Plasma Chemistry, Loughborough, p.1493 (1993).
- [2] D.R. Anderson, « analysis of silicones », Infrared, Raman and ultraviolet spectroscopy, chapitre 10, John Wiley and Sons Eds., New-York, p.247 (1974).
- [3] J.A. Theil, J.G. Brace, R.W. Knoll, *J. Vac. Sci. Technol.*, A12, p.1365 (1994).
- [4] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usima, *Solid State Commun.* 50, p.1079 (1984).
- [5] K. Sano, S. Hayashi, S. Wickramanayaka, Y. Hatanaka, *Thin Solid Films* 397, p.281-282, (1996).
- [6] L.L. Tedder, G. Lu, J.E. Kendrick, *J. Polym. Sci.*, 7, p.537 (1969).
- [7] K. Kashigawa, Y. Yoshida, Y. Murayama, *Jap. J. Appl. Phys.*, 30, p.1803 (1991).
- [8] K.H. A. Bogart, N.F. Dalleska, G.R. Bogart, E.R. Fisher, *J. Vac. Sci. Technol.* A 13, p.476 (1995).
- [9] B. Discher, A. Bubenzer, P. Koidl, *Solid State Commun.* 48, p.105, (1983).
- [10] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, and W. Czubatyj, *Phys. Rev. B* 28, p.3225 (1983).
- [11] M. J. Loboda, C. M. Grove, and R. F. Schneider, *J. Electrochem. Soc.* 145, p.2861 (1998).
- [12] M. G. Albrecht and C. Blanchette, *J. Electrochem. Soc.* 145, p.4019 (1998).
- [13] P. Bornhauser and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 100, p.2035 (1996).
- [14] P. Bornhauser and G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta*, Part A 46, p.1045 (1990).
- [15] C. Marcolli and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 101, p.4925 (1997).
- [16] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, p.689 (1985).
- [17] C. Rau and W. Kulisch, *Thin Solid Films*, 28, p.249 (1994).
- [18] C. Rau, W. Kulish, *Thin Solid Films*, 28, p.249, (1997).
- [19] H. G. Pryce Lewis, T. B. Casserly, and K. K. Gleason, *J. Electrochem. Soc.* 148, p.212 (2001).
- [20] T. R. Crompton, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, edited by S. Patai and Z. Rappoport (Wiley, New York) p.416–421 (1989),.
- [21] A. M. Wrobel, M. Kryszewski, and M. Gazicki, *J. Macromol. Sci., Chem.* A20, p.583 (1983).

- [22] S.H. Lee, D.C. Lee, *Thin Solid Films*, 83, p.325 (1998).
- [23] P.G. Pai, S.S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, p.689 (1986).
- [24] S. Aktinkon, S. Tajima, *Organic mass spectrom.*, 25, p.39 (1990).
- [25] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, p.1595 (1994).
- [26] A. Quédé, B. Mutel, P. Supiot, C. Jama, O. Dessaux, R. Delobel, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, p.265-270 (2004).
- [27] A. Grill and D.A. Neumayer, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, p.6697 (2003).
- [28] C. Vallée thèse d'habilitation à Diriger la Recherche (HDR) Université Joseph Fourier (2007).
- [29] G. Lucovsky, *Solid State Comm.* 229, p.571 (1979).
- [30] R.T Sanderson in « Chemical Periodicity », *Renold Publishing Copr.*, New York, p.16-56 (1960).
- [31] http://www.irsst.qc.ca/fr/isocya_12.htm.
- [32] V. Mille, thèse de l'Université de Sciences et de technologies de Lille I, N° 4044.
- [33] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.* 3 p.100 (2006).
- [34] A. Quédé, Thèse de l'Université de Sciences et de Technologies de Lille I.
- [35] L. Couture et R. Zitoun, Physique statistique, , *Ellipses Ed.Marketing*, Paris (1992).
- [36] H. Hirakawa, Y. Kamei, M. Sugisaki, Y. Oishi, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, Vol. 46, p.2659-2662 (1973).
- [37] *Handbook of Chemistry and Physics*, 71^{ième} Ed., *CRC Press* (1990).
- [38] V.N. Constantinescu, Laminar Viscous Flow, *Mechanical Engineering Series*, *Springer* (1995).
- [39] *Handbook of Chemistry and Physics*, Thirty-Fifth Ed., *Chemical Pub. Co.*, Cleveland, Ohio 1953.
- [40] P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux, P. Goudmand, *Plasma Chem. And plasma Processing*, 13(3), p.359 (1993).
- [41] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, and H. Hosono, *Phys. Stat. Sol. (c)* 2, 1, p.314–317 (2005).
- [42] I. Adamovic and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* 108, p.8395-8399 (2004).
- [43] A .G. Davies, *Tetrahedron*, 63, p.10385-10405 (2007).
- [44] A. Bousquet, Thèse de doctorat, Université de Nantes, (2005).

- [45] Command Reference Manual, Version 4.10.01 ; *Digital Instruments* : Santa Barbara, CA, p.12.67 (1996).
- [46] T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, *Polymer*, 40, p.5079 (1999).
- [47] P. Supiot, C. Vivien, M. Aimard, R. Sumera, and B. Bocquet, *High Temperature Material Processes*, 9 (2), 287-297 (2005).
- [48] A. Rebey, M.M. Habchi, Z. Benzarti, B. El Jani, *Microelectronics journal*, 35, p.179-174 (2005).

CHAPITRE IV

Chapitre IV. Transformation in situ des films ppTMDSO dans une PDL d'un plasma N₂/O₂

Le ppTMDSO a montré une bonne adaptation au couplage entre la propagation THz et la circulation microfluidique, surtout pour réaliser un Bio-MEMS (biocapteur) permettant un meilleur contrôle de l'échantillon pour la mesure THz tant physique (géométrique, évaporation) que biologique (contamination extérieure), avec des préparations possible de l'échantillon (bioréacteur, mélange...).

Ces polymères ont été choisis pour l'aspect microfluidique (canaux, réacteur,...), pour la possibilité d'un collage à froid préservant les fonctionnalisations biologiques ultérieures, pour le contrôle hydrophile, hydrophobe, la fonctionnalisation biologique ainsi que pour l'aspect propagation électromagnétique (faibles pertes en hyperfréquences)^[1].

Les travaux menés par Vianney Mille^[1] dans sa thèse ont montré l'importance de l'oxydation des films polymères ppTMDSO pour réduire l'angle de goutte et donc augmenter son énergie de surface. Cette modification de surface est aussi valorisante pour réaliser les microcanaux microfluidiques, et le collage de deux couches de ppTMDSO.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la transformation subie par le ppTMDSO lors d'un traitement, dans une PDL d'un plasma N₂/O₂ dans le même réacteur que celui du dépôt. Nous avons essayé de comprendre la transformation du matériau lors de son oxydation, et d'étudier la cinétique de cette transformation.

Ces films, tels que déposés et traités, feront objet d'une analyse IRTF, XPS, ToF SIMS. Leurs épaisseurs sont mesurées par profilométrie ou suivies par interférométrie laser lors d'une gravure plasma CF₄.

L'exploitation des résultats concernant les épaisseurs et leur contraction, la diminution de densité de certaines liaisons nous amènera définir un modèle cinétique de transformation du matériau ppTMDSO.

Des films de différentes épaisseurs (5 séries d'épaisseur : 100, 200, 500, 1000 et 1700 nm) ont été traités dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : le débit des gaz plasmagènes dans la décharge était de 1825 sccm (25 sccm d'O₂ et 1800 sccm de N₂). La puissance transmise du générateur micro-onde était de 200 Watts et la pression totale de 550 Pa. Le dispositif expérimental est rappelé sur la Figure 1.

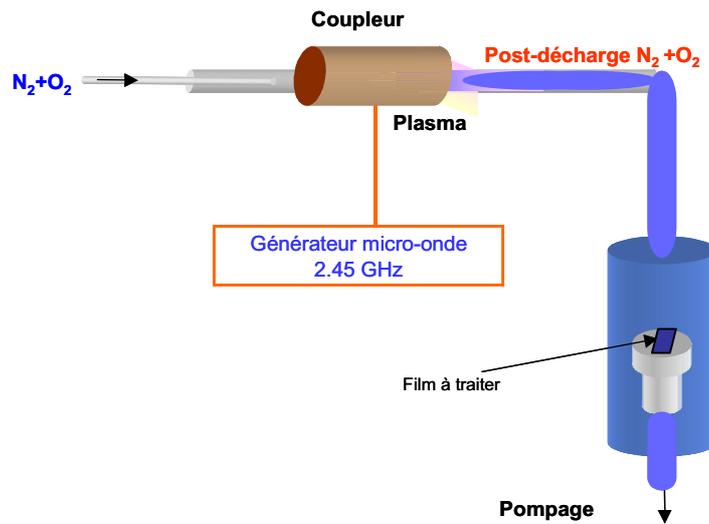


Figure 1 : Dispositif expérimental du procédé dans la phase de traitement en post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 .

Durant la phase de traitement, l'échantillon est exposé au milieu réactif pour des temps allant de 5 à 80 minutes. Le plasma génère essentiellement un mélange riche en atomes N, O et en molécules NO (en moindre concentration). Le milieu oxydant est donc principalement lié à la présence des atomes O.

IV.1. Caractérisation des films post – traités

IV.1.1. Analyse par Spectroscopie IRTF

La Figure 2 présente les spectres IRTF d'un film ppTMDSO tel que déposé (a) et ceux de ce même film mais traités à différents temps (b) à (e).

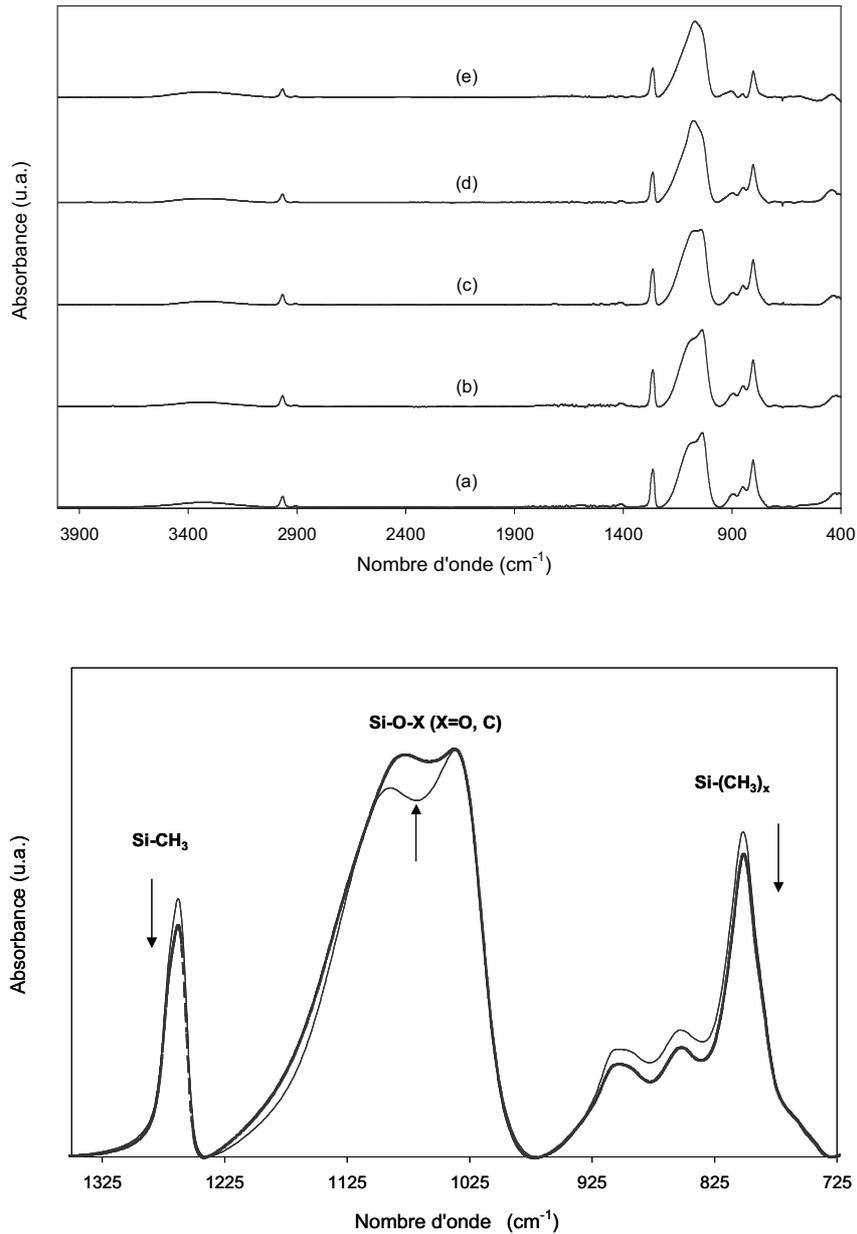


Figure 2 : Spectres IRTF des films ppTMDSO d'épaisseur initiale e_0 1200 nm : tel que déposé (a), Traités 5 min (b), 20 min (c), 50 min (d) et 65 min (e) en post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 . Comparaison entre un spectre d'un film ppTMDSO (1 μ m) tel que déposé (fin) et d'un autre traité 20 min (gras).

La comparaison entre deux spectres infrarouge de deux films, ppTMDSO tel que déposé et un autre traité, montre les principales variations apparues lors d'un traitement dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂. En effet les films sont caractérisés essentiellement par les mêmes bandes mais avec quelques nuances.

La Figure 2 montre ainsi une comparaison entre deux spectres de deux films, ppTMDSO tel que déposé et un autre traité. Nous remarquons la réduction de la liaison Si-CH₃ à 1265 cm⁻¹ et de groupements Si-(CH₃)_x dans le domaine spectral 950-725 cm⁻¹ au profit de la bande Si-O-X dans le domaine spectral 1200-1000 cm⁻¹.

Afin de pouvoir comparer les deux ppTMDSO tel que déposé et celui transformé sous la couche d'oxyde superficielle, nous avons gravé cette dernière pour pouvoir analyser la couche inférieure (Figure 3). Ainsi, nous remarquons la diminution de la concentration des liaisons de Si-C présentes dans (Si-CH₃)_x à 1265 cm⁻¹ et entre 910 et 750 cm⁻¹. La concentration des liaisons Si-O-Si a augmenté pendant le traitement du fait de la gravure des liaisons des chaînes terminales SiH et SiCH₃ et la formation des liaisons Si-O-X (X = Si, C) menant à de fortes réticulations des chaînes polymériques. Les intensités des deux pics d'absorption à 1030 et 1070 cm⁻¹, reliées aux vibrations des liaisons Si-O-Si linéaires asymétriques, ont diminué contrairement au pic à 1115 cm⁻¹, relié à une liaison Si-O-Si réticulée, qui augmente après un traitement N₂/O₂. Ceci peut être attribué à une réticulation plus prononcée dans le film, qui mène à des chaînes siloxanes de longueur plus courte et à un déplacement des fonctions carbonées.

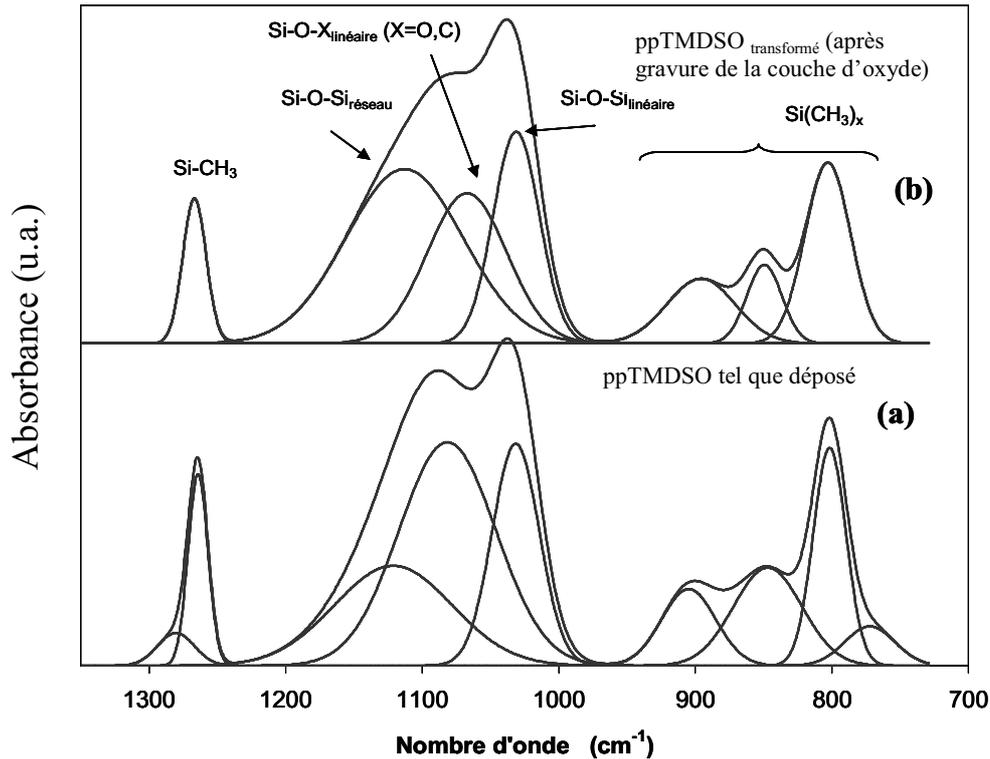
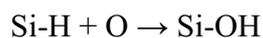
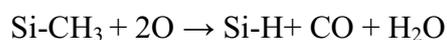
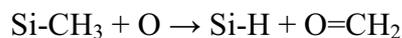


Figure 3 : Spectres IRTF des films ppTMDSO : tel que déposé (a) d'épaisseur 1200 nm et transformé (b) (obtenu après gravure de la couche d'oxyde de Si) d'épaisseur 966 nm après un traitement de 20 min dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂.

Par ailleurs, tous les échantillons montrent une absorption résultant de la liaison O-H à 3400-3600 cm⁻¹ suite à la substitution de groupes méthyle par de l'oxygène (Figure 4).

Le film organosilicié ppTMDSO tend à perdre son carbone sous l'effet de l'oxygène atomique fortement présent dans la post-décharge lointaine selon les mécanismes suivants :



Il n'est pas surprenant de considérer ce mécanisme dans le post-traitement où les atomes d'oxygène sont les espèces les plus réactives même si les liaisons Si-H dans le polymère sont légèrement stabilisées par rapport aux liaisons Si-H du monomère. Cette explication est corrélée avec l'absence complète de groupes contenant de l'azote N dans les films tel que déposés mais aussi traités.

Les analyses IRTF des films ppTMDSO traités pour différents temps dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂ permettent de tracer l'évolution du pic Si-O-Si (Figure 4) et de constater l'élimination du carbone en fonction du temps.

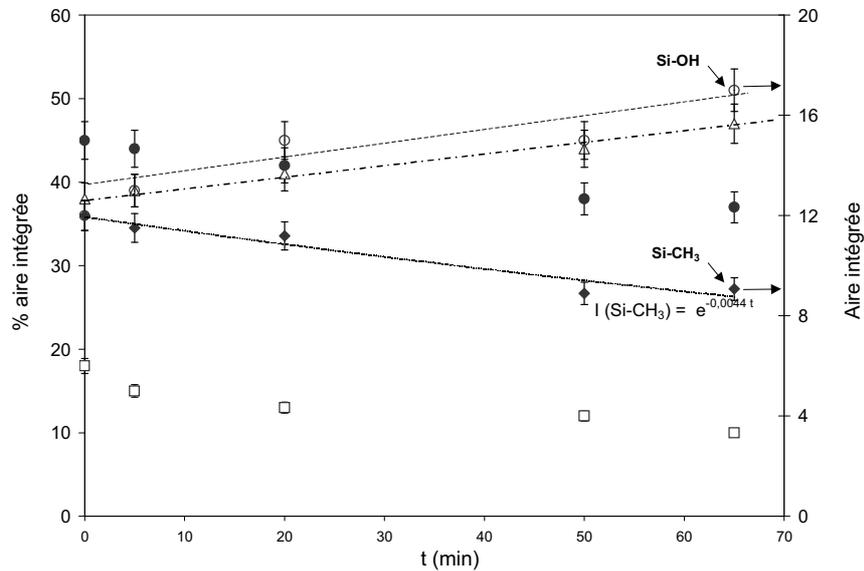


Figure 4 : Evolution des pics IRTF des films ppTMDSO d'épaisseur 1100 nm en fonction du temps de traitement : 1030 (□) ; 1065(●), 1120 (Δ), 3400-3600 (○)et 1265 (◆) cm⁻¹.

Les Figure 3 et Figure 4 montrent au final la réticulation des films au fur et à mesure du temps de traitement et l'élimination des groupements méthyle.

Les films plus fins (100 et 200 nm) peuvent être complètement modifiés après un traitement suffisamment long dans une PDL N₂/O₂, aboutissant à une couche d'oxyde de silicium (SiO_x) qui ressemble à celle produite par une oxydation thermique [2]. Cette couche d'oxyde est quasi dépourvue de carbone qui peut se trouver en très faibles quantités au niveau de l'interface avec le substrat de silicium.

La Figure 5 présente le domaine spectral 1300-700 cm⁻¹ du spectre IRTF d'un film ppTMDSO d'épaisseur initiale 100 nm traité 30 min dans une PDL d'un plasma N₂/O₂.

Nous retrouvons les contributions des bandes qui caractérisent une couche d'oxyde thermique, en particulier les vibrations à 1065 cm⁻¹ correspondant à Si-O-Si asymétrique, 940 cm⁻¹ correspondant à Si-OH asymétrique et à 1170 cm⁻¹ correspondant à Si-O asymétrique avec des traces de Si-(CH₃)₂ à 801 cm⁻¹.

La modification profonde est perçue par la légère augmentation d'absorptions à 1125 cm⁻¹ attribuée à la liaison Si-O-Si, avec un angle de liaison égal à 150°, favorisant des liaisons

cages pour des temps de traitement élevés. Cette chaîne « cage », peut aboutir à une densification du film de l'ordre de $1,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ après un traitement de 100 min ^[3].

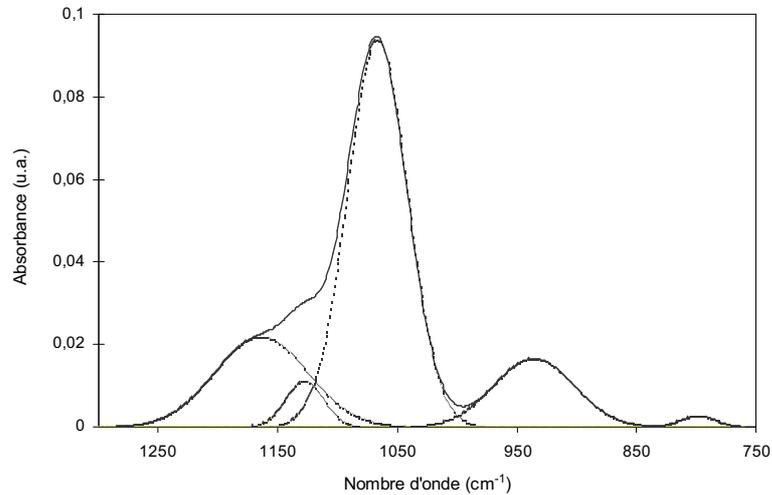


Figure 5 : Spectre IRTF (domaine spectral $1300-700 \text{ cm}^{-1}$) d'un film ppTMDSO d'épaisseur initiale 100 nm traité 30 min dans une PDL d'un plasma N_2/O_2 .

L'évolution des intensités des pics d'absorption pour la liaison Si-CH₃ va nous donner l'information sur la nature de la transformation : complète ou incomplète. Sur la Figure 6, nous pouvons voir la diminution de l'aire du pic relatif à la liaison Si-C (1265 cm^{-1}), montrant l'élimination du carbone, d'autant plus marquée que l'épaisseur initiale de la couche est faible. Notons que ces aires ont été obtenues après avoir normalisé les spectres par rapport au spectre du film initial non traité.

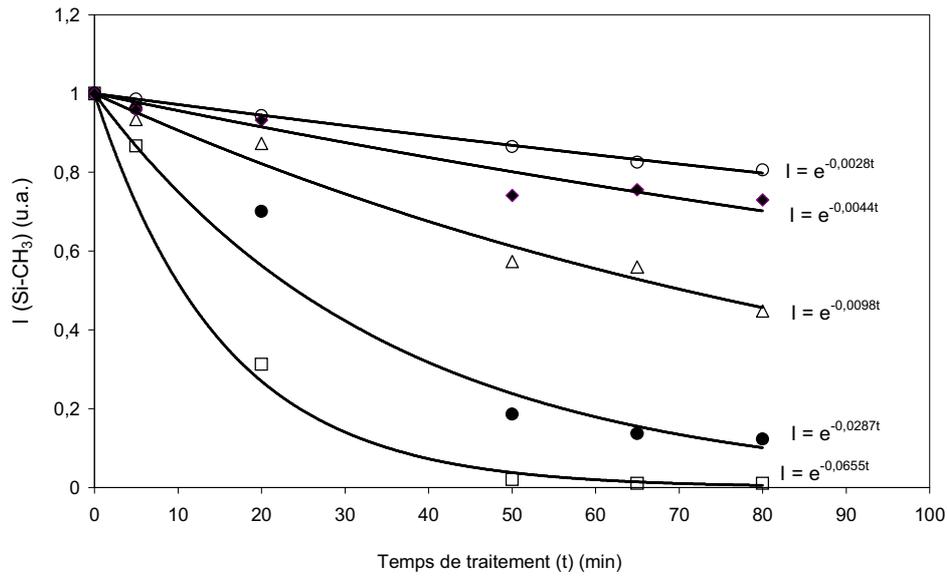


Figure 6 : Evolution des rapports des aires d'absorbances normalisées de pic Si-CH₃ en fonction de temps de traitement pour différentes épaisseurs de films ppTMDSO tels que déposés : 100 (□) ; 300 (●), 550 (Δ), 1200 (◆) et 1800 nm (O).

L'évolution de I (Si-CH₃) peut être reproduite par une loi de type exponentiel en fonction du temps de traitement avec un temps caractéristique noté « τ » par l'équation :

$$I(Si-CH_3) = \frac{A_{Si-C}(t)}{A_{Si-C}(t=0)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Equation IV-1}$$

τ étant le temps caractéristique d'élimination de la liaison Si-CH₃ dans le film. La Figure 7 montre que ce temps caractéristique est proportionnel à l'épaisseur initiale e₀ des films de ppTMDSO déposés. Ceci s'explique par le fait que ce temps tendra vers l'infini si l'épaisseur augmente. Cette proportionnalité peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\tau = 0,1871e_0 \quad \text{Equation IV-2}$$

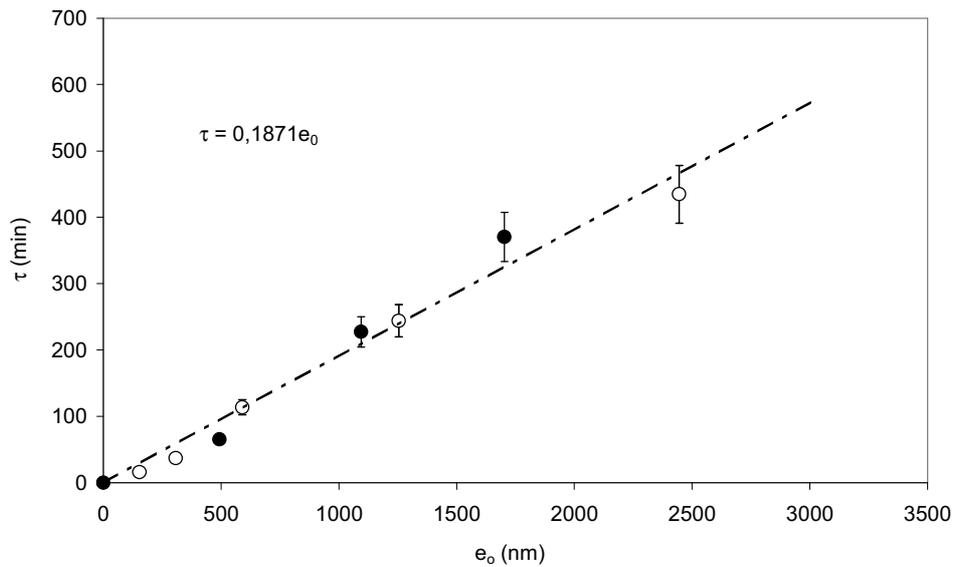


Figure 7 : Evolution du temps caractéristique en fonction de l'épaisseur initiale des films ppTMDSO.

La pente « 0,1871 » est liée à l'intensité du traitement. Il est indépendant de [O] donc des propriétés du plasma et du transport du milieu réactionnel vers le substrat.

Les temps caractéristiques, déterminés ici, sont très élevés par rapport à ceux obtenus par Clergereaux *et al* ^[4] qui sont de l'ordre de 0,6 à 2,5 min pour un film ppHMDSO d'épaisseur 65 nm. Nos valeurs dépassent en effet les 60 min pour des films d'épaisseur initiale 500 nm. Rappelons que ces auteurs ont exposé leur film à un plasma O_2 à basse pression, sur un substrat polarisé. Ainsi, la transformation est plus rapide. Néanmoins, nous obtenons une valeur de τ de l'ordre de 10 min pour un film de 100 nm.

Nous démontrons ainsi la possibilité de transformer en volume un film relativement épais. Nous pouvons par ailleurs déjà affirmer que cette transformation n'est pas totale pour des épaisseurs submicroniques et microniques.

IV.1.2. Analyse XPS

Dans le but d'essayer de déterminer l'épaisseur de la couche transformée, nous avons réalisé des analyses XPS au fur et à mesure de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, par des ions Ar^+ de 1 keV. Du fait de la grande durée d'analyse, seuls les films minces de 100 nm ont été analysés par cette méthode ainsi qu'un film de 1200 nm, mais pas dans son entier.

Les contributions spectrales correspondant à O 1s, C 1s et Si 2p ont été enregistrées. Le Tableau 1 ci-dessous récapitule les positions des différents pics étudiés suivant leur environnement. Cependant d'importants effets de charge décalaient et élargissaient les spectres et ne nous permettent pas de décomposer les différents pics.

	O 1s	Si-O-Si 532,7eV		
C 1s	CH _x -CH _y 284,7eV	O-CH _x -CH _y 286,3eV	O-C-O et C=O 288,5eV	
Si 2p	SiOX ₃ 101,5eV	SiO ₂ X ₂ 102,1eV	SiO ₃ X 102,7eV	SiO ₄ 103,3eV

Tableau 1 : Position des pics XPS pour O 1s, C 1s et Si 2p en fonction de leur environnement

Les Figure 8 et Figure 9 présentent des spectres en énergie d'un film ppTMDSO tel que déposé et traité dans une PDL N₂/O₂ respectivement. Nous remarquons très clairement la diminution du pic C 1s au profit de l'augmentation du pic O 1s lorsque le matériau a été post-traité. Ces deux spectres montrent bien l'effet de charge par le décalage en énergie de différents pics.

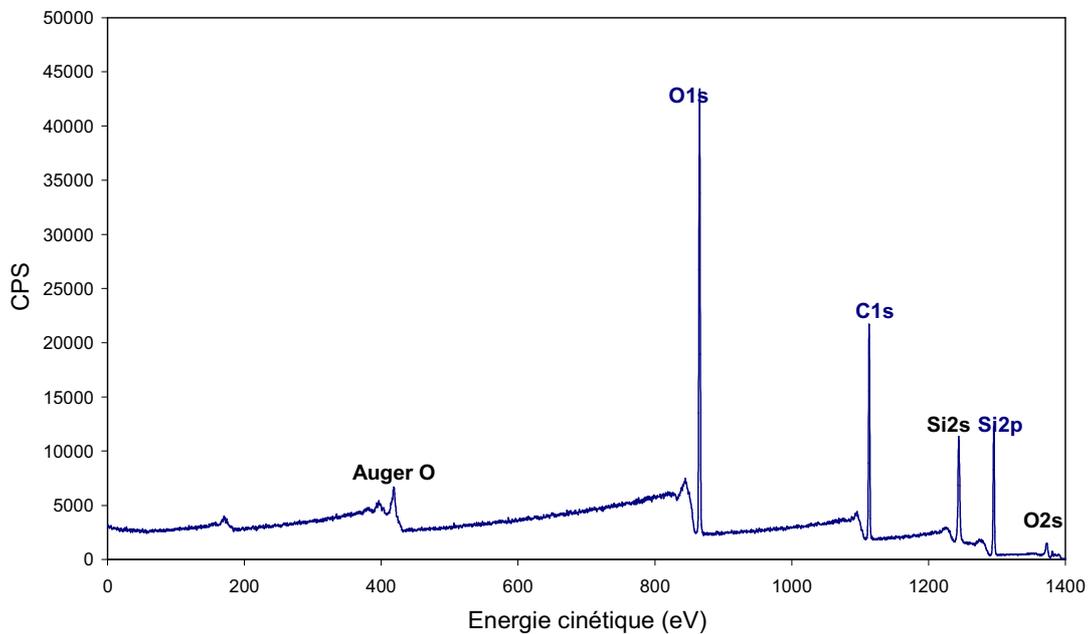


Figure 8 : Spectre en énergie XPS d'un film de ppTMDSO de 100 nm tel que déposé. L'effet de charge est estimé à une dizaine d'eV.

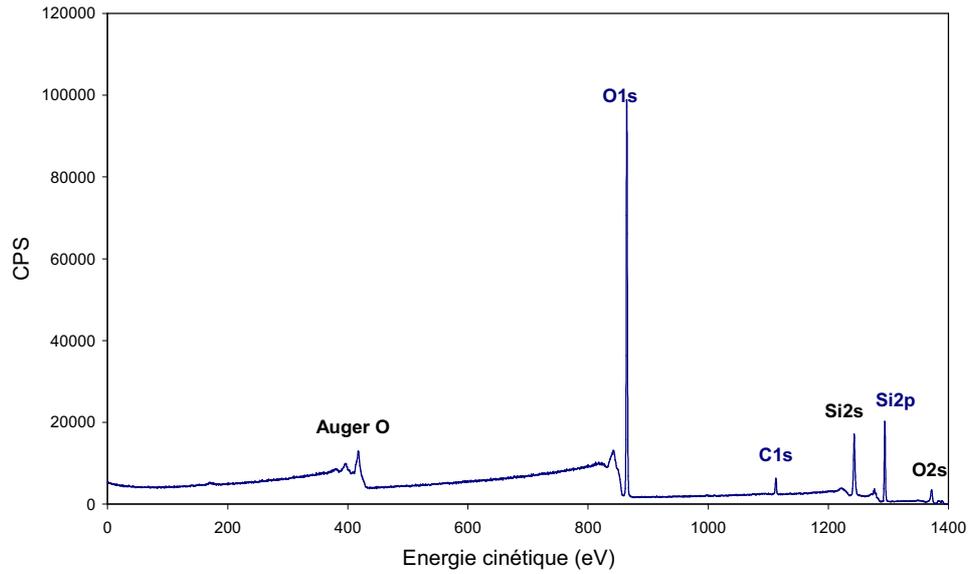


Figure 9 : Spectre en énergie XPS d'un film de ppTMDSO d'épaisseur initiale 100 nm, traité 30 min dans une PDL N_2/O_2 . L'effet de charge est estimé à 15 eV.

L'évolution des pourcentages atomiques en fonction du temps de sputtering pour un film ppTMDSO tel que déposé de 100 nm est présenté sur la Figure 10. Passée la surface du film légèrement contaminée (à peu près vingt premières minutes de sputtering), les pourcentages atomiques sont de l'ordre de 34% pour Si et O, et de 32% pour C ce qui correspond à un matériau de formule chimique $Si O C_{0,9} H_z$. Ces analyses confirment bien l'homogénéité du film dans son épaisseur, information que l'IRTF ne nous donnait pas aussi finement.

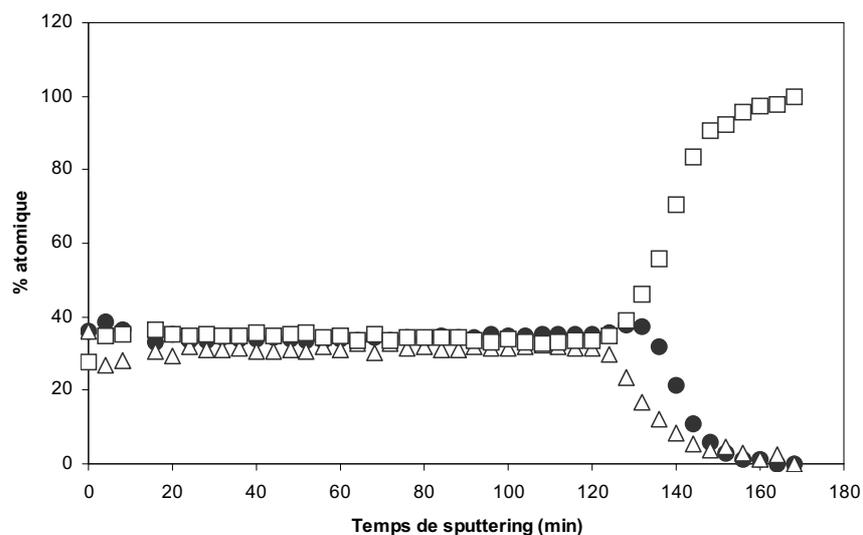


Figure 10 : Profil des concentrations atomiques d'un film ppTMDSO de 100 nm en fonction du temps de sputtering : Si 2p (\square) ; O 1s (\bullet) et C 1s (\triangle).

La Figure 11 montre que ce même film, traité durant 30 min dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂ est complètement transformé en oxyde de silicium. En effet, les pourcentages atomiques déterminés donnent une composition chimique SiO_{1,8} bien homogène sur toute l'épaisseur. Nous pouvons remarquer toutefois la présence de carbone en très faible quantité (4 %) du voisinage de l'interface oxyde-substrat de silicium.

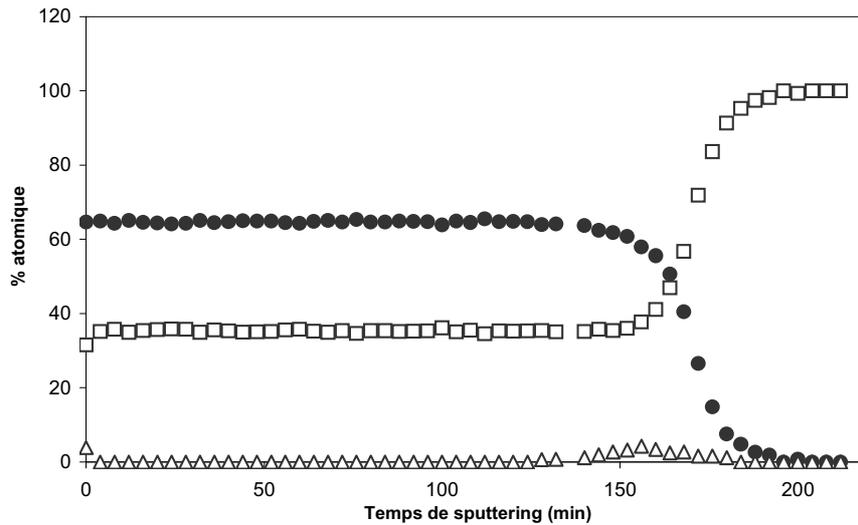


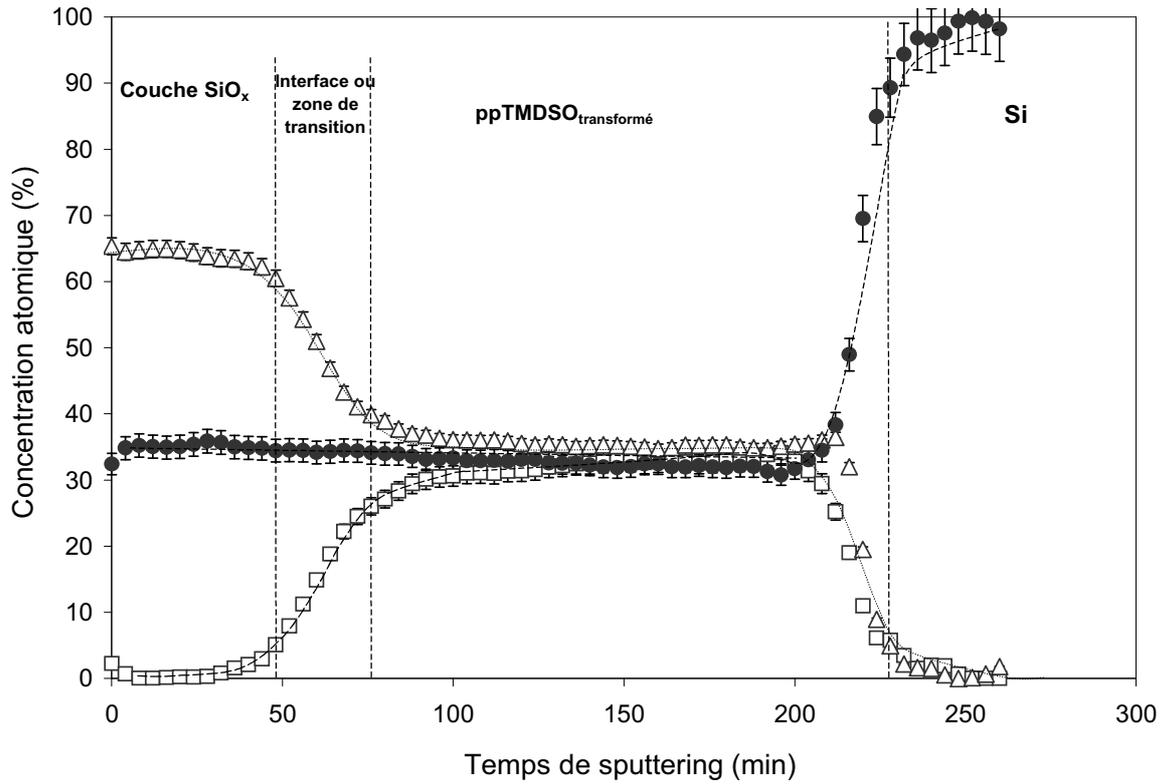
Figure 11 : Profil des concentrations atomiques d'un film ppTMDSO d'épaisseur initiale 100 nm traité 30 min : Si 2p (□) ; O 1s (●) et C 1s (△).

Nous avons par la suite voulu suivre le traitement partiel d'un film. Ainsi nous avons traité un premier film ppTMDSO de 100 nm et un second de 1200 nm pendant 15 min.

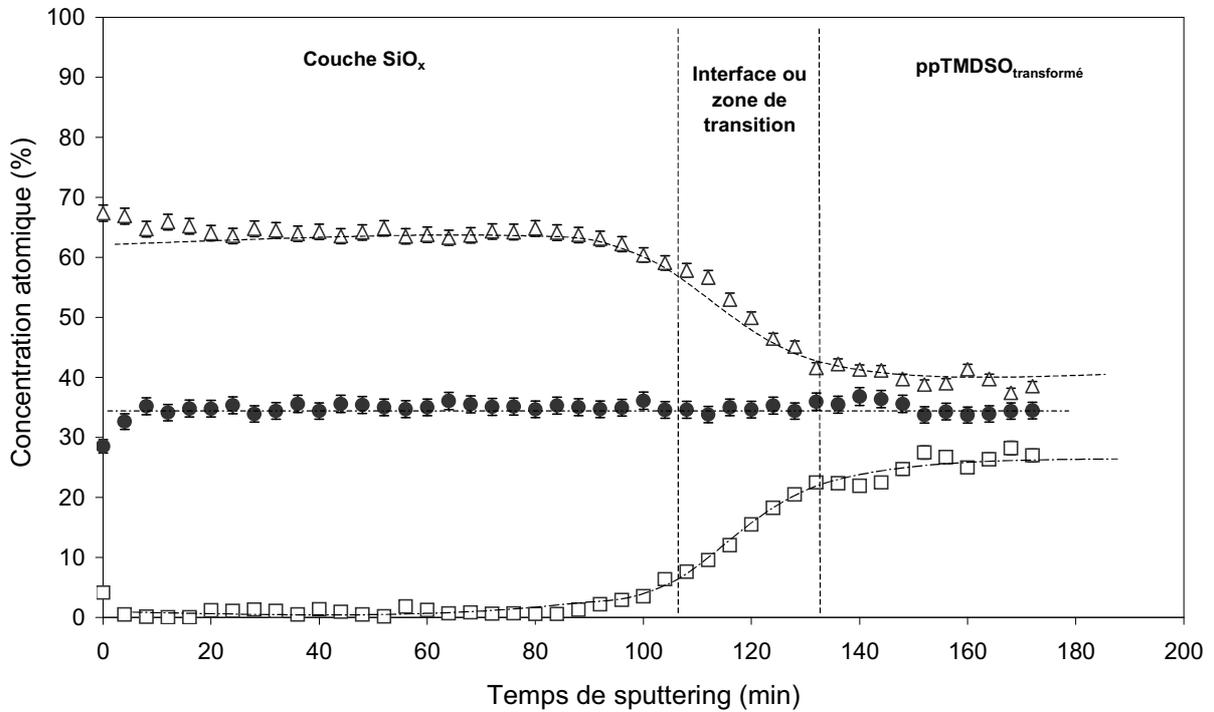
Les profils de concentration pour chacun d'eux sont représentés sur la Figure 12. Plusieurs remarques et conclusions peuvent être faites.

La première remarque est que dans chaque cas, le film ppTMDSO traité est composé d'une première couche de SiO_{1,8} suivie d'une « zone de transition », interface entre l'oxyde et le polymère ppTMDSO.

Une seconde remarque importante est que le temps de sputtering pour atteindre l'interface est deux fois plus grand lorsqu'il s'agit du film de 1200 nm. Alors que la couche d'oxyde est de même composition et donc la vitesse de sputtering doit être la même, la seule possibilité est que l'oxygène diffuse plus profondément lors d'un traitement d'un film plus épais.



(a)



(b)

Figure 12 : Profil des concentrations atomiques de deux films ppTMDSO d'épaisseur initiale 100nm (a) et 1200 nm (b) traités 15min : C 1s (\square) ; Si 2p (\bullet) ; O 1s (Δ).

Enfin, nous pouvons aussi voir qu'après la couche d'oxyde et l'interface, on ne retrouve pas complètement la composition du ppTMDSO tel que déposé mais une composition un peu plus riche en oxygène. Cela rejoint les résultats IRTF énoncés précédemment.

Les résultats XPS nous ont permis de mettre en évidence la transformation du film ppTMDSO lors de son traitement dans la PDL d'un plasma N₂/O₂. Cette transformation peut donc être soit complète, modifiant tout le volume du polymère en SiO_x soit incomplète en passant d'un système en couche unique à un autre, de type bicouche avec une zone de transition.

Ces résultats rejoignent et complètent les résultats IRTF qui ont montré l'élimination du carbone après le traitement.

IV.1.3. Analyse par spectrométrie ToF SIMS

Les intensités des différents ions secondaires en fonction de la profondeur analysée d'un film d'épaisseur initiale 100 nm, traité 15 min dans la PDL de N₂/O₂ sont présentés sur la Figure 13.

Contrairement aux analyses XPS, le temps de sputtering a pu être ramené à une profondeur analysée en mesurant la profondeur du cratère formé par profilomètre et en considérant une vitesse moyenne de sputtering identique pour les deux matériaux SiO_x et ppTMDSO transformé.

Ainsi, cette analyse par ToFSIMS montre clairement la formation de la couche SiO_x suivie d'une zone de transition puis le ppTMDSO transformé, corroborant celles d'XPS et IRTF. Un résultat supplémentaire est l'estimation de l'épaisseur de la couche de transition autour de 15 nm.

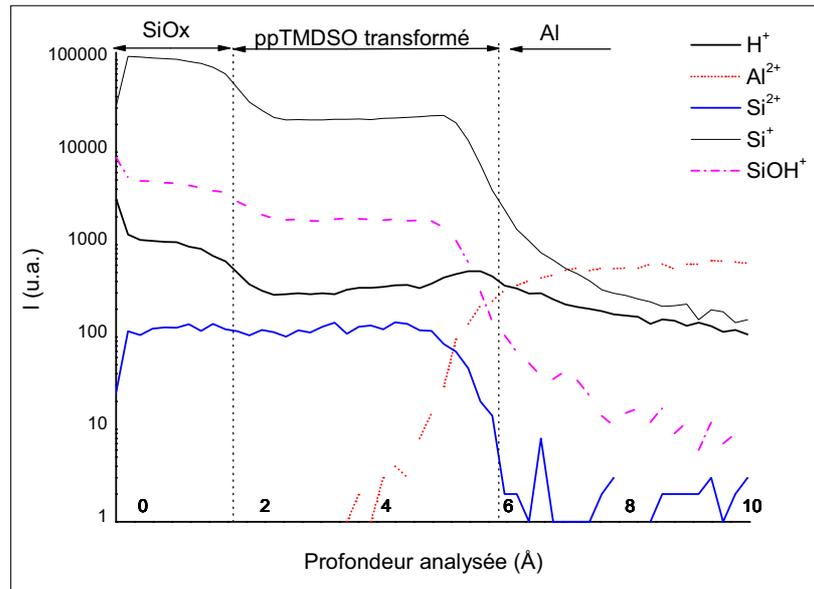


Figure 13 : Intensités de différents ions en fonction de la profondeur analysée d'un film de ppTMDSO d'épaisseur initiale 100nm traité 15 min dans une PDL N_2/O_2 .

IV.1.4. Analyse MFA

Toutes les surfaces des films traités dans une post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 ont été fortement modifiées. Cela est compatible avec la formation d'une structure superficielle SiO_2 qui mène à un état de surface vitreux, généralement observé. Cet état se manifeste en particulier par une diminution considérable de la rugosité de surface. La Figure 14 montre les valeurs obtenues pour des films post traités pendant 80 min. Leur rugosité initialement de 2 nm passe à 0,5 nm voire moins, quelle que soit l'épaisseur considérée.

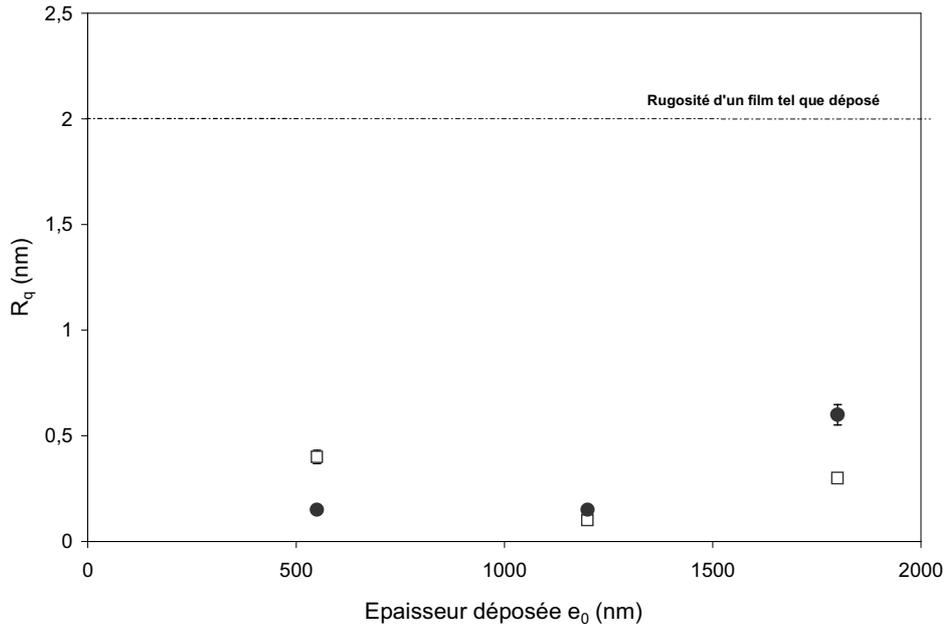


Figure 14: Rugosité R_q des films ppTMDSO traités 80 min en fonction de leurs épaisseurs déposées suivant deux échelles de mesure : 1x1 μm² (□) ; 10x10 μm² (●).

IV.1.5. Analyse par profilométrie

Cette méthode d'analyse par profilométrie (α -step) permet de mesurer l'épaisseur déposée et celle du film après un traitement N₂/O₂. La différence de leurs valeurs donne la contraction des films ppTMDSO résultant de ce traitement.

Les résultats α -step ont montré que les films déposés puis traités dans une post-décharge lointaine d'un plasma N₂/O₂ ont subi une contraction dépendant du temps du traitement (Figure 15), mais aussi de l'épaisseur finale du film. En effet, Cette contraction qui peut en première approche être assimilée à une fonction du temps, est d'autant plus forte que le film est épais. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta e = e_0 - e_f = at \quad \text{Equation IV- 3}$$

avec « e_f » l'épaisseur finale du film traité, « e_0 » l'épaisseur initiale, a coefficient de contraction et t le temps de traitement.

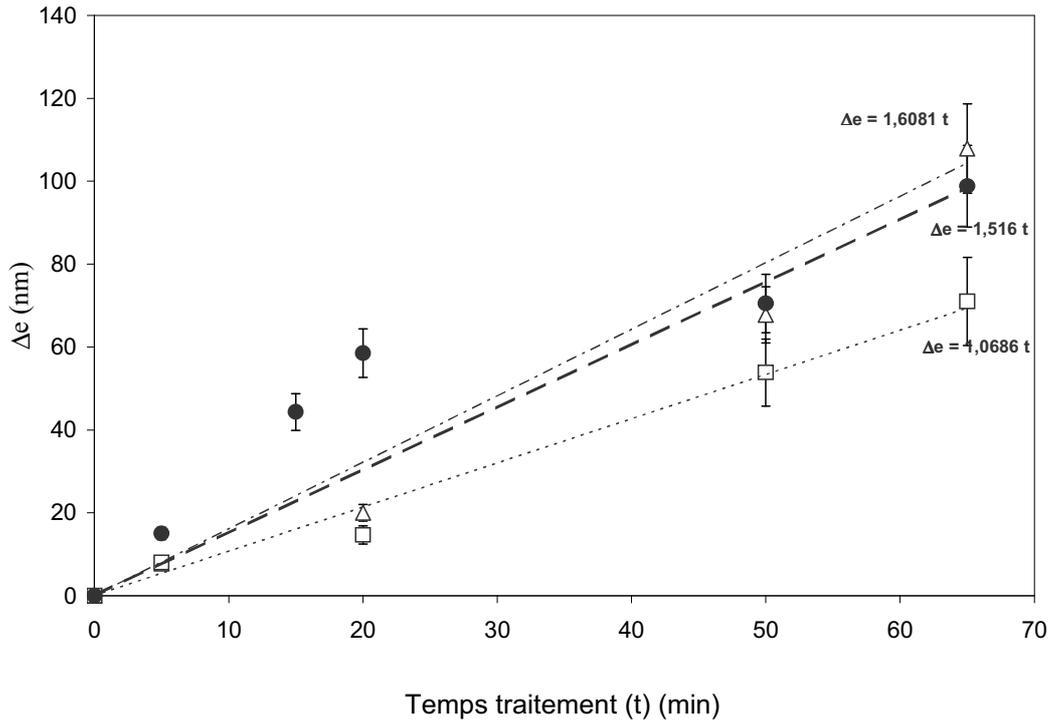


Figure 15 : Contraction subie par les films ppTMDSO en fonction du temps de traitement dans une PDL N₂/O₂ : 500 (□) ; 1000 (●) et 1700 nm (Δ).

La Figure 16 montre que le coefficient de contraction dépend de l'épaisseur initiale du film.

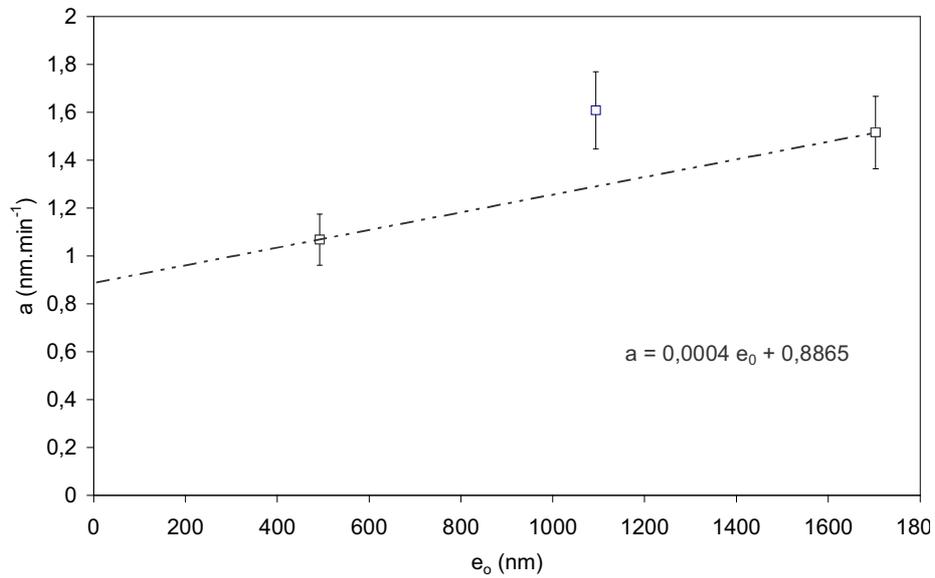


Figure 16 : Variation du coefficient de contraction en fonction de l'épaisseur initial e_0 .

Cette contraction peut être due aux atomes d'oxygène qui exercent une force de traction verticale descendante sur la couche d'oxyde SiO_x de surface pontant dans Si-O-Si.

Le traitement dans une post-décharge lointaine d'un plasma N_2/O_2 induit la transition d'un système monocouche (ppTMDSO) à un autre bicouche (ppTMDSO_{transformé}/SiO_{1,8}) voire plus (une couche de transition entre les deux couches existe). L'épaisseur de cette couche d'oxyde tend à augmenter avec le temps de traitement, parallèlement aux modifications dans la structure chimique liée à l'élimination du carbone du ppTMDSO initial et la contraction du polymère.

Il est donc important d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde après chaque temps de traitement. Les images MEB ne nous ont pas permis de la mesurer par défaut du contraste. En revanche, ces images ont bien montré la contraction subie par un film ppTMDSO après un traitement N_2/O_2 . A titre d'exemple sur la Figure 17, on constate qu'un film d'épaisseur initiale 1200 nm atteint une épaisseur de 966 nm après un traitement de 80 min.

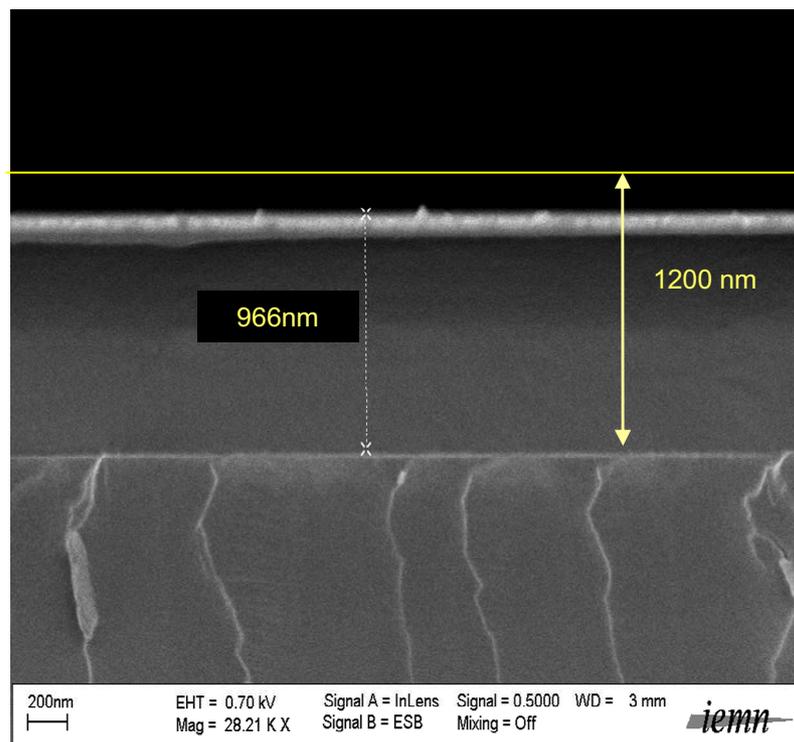


Figure 17 : Image MEB d'un film d'épaisseur initiale 1200 nm, ayant subi une contraction du fait d'un traitement de 80 min dans une PDL d'un plasma N_2/O_2 .

IV.2. Détermination de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium par gravure

Les insuffisances des techniques d'analyses capables de mesurer les épaisseurs des couches d'oxyde formées à la surface des films ppTMDSO après chaque traitement dans une PDL N_2/O_2 nous a poussé à utiliser un processus de gravure (RIE : Reactive Ion Etching). La gravure du polymère suivi par interférométrie laser permet de détecter le changement de texture du film. Nous pouvons ainsi déterminer l'épaisseur de l'oxyde.

IV.2.1. Principe

Nous avons décrit les grandes lignes des caractéristiques du procédé de gravure par RIE et l'interférométrie laser au chapitre II (§ II.1.2). La présente méthode appliquée à tous les films, non traités et traités peut être résumée de la façon suivante :

- a) Gravure du film sur toute son épaisseur
- b) Suivi du signal de réflectométrie (§ II.2.1) durant tout le processus (Figure 18 et Figure 18).
- c) Analyse de ce signal sur la base d'une hypothèse sur les valeurs de l'indice de réfraction des deux milieux extrêmes, le ppTMDSO et l'oxyde de silicium
- d) Extraction de l'épaisseur de chaque couche renvoyant à une valeur d'indice constante.

Nous avons gravé nos films ppTMDSO traités dans les conditions que nous rappelons:

- Puissance : 150 Watts,
- Temps de gravure : dépendant de l'épaisseur des films bicouches,
- Pression : 13,3 Pa,
- Débit CF_4 : 25 sccm.

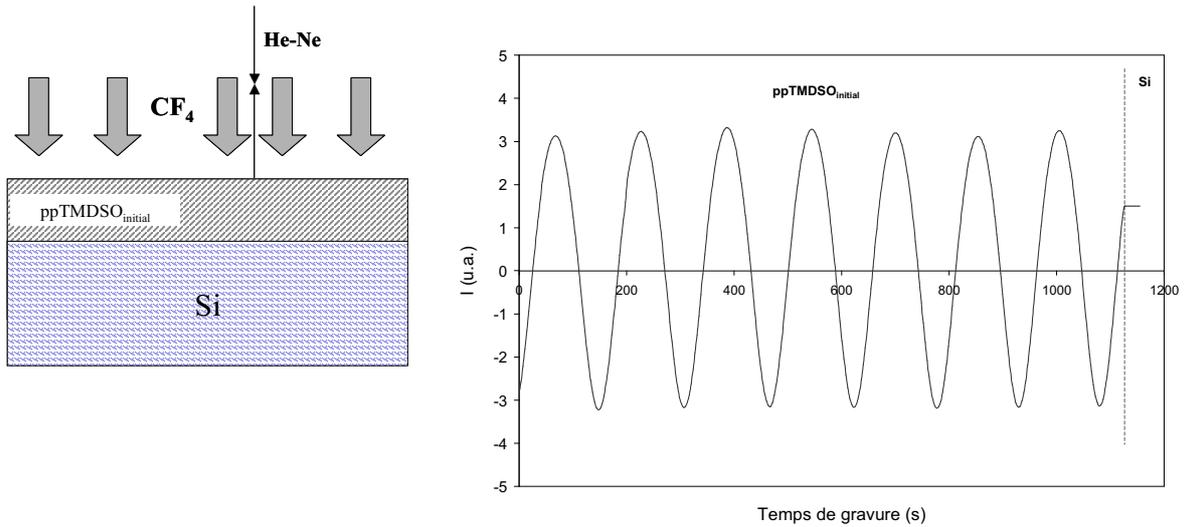


Figure 18 : Descriptif montrant l'attaque du CF_4 sur une couche de ppTMDSO ainsi que le signal enregistré par interférométrie laser He-Ne.

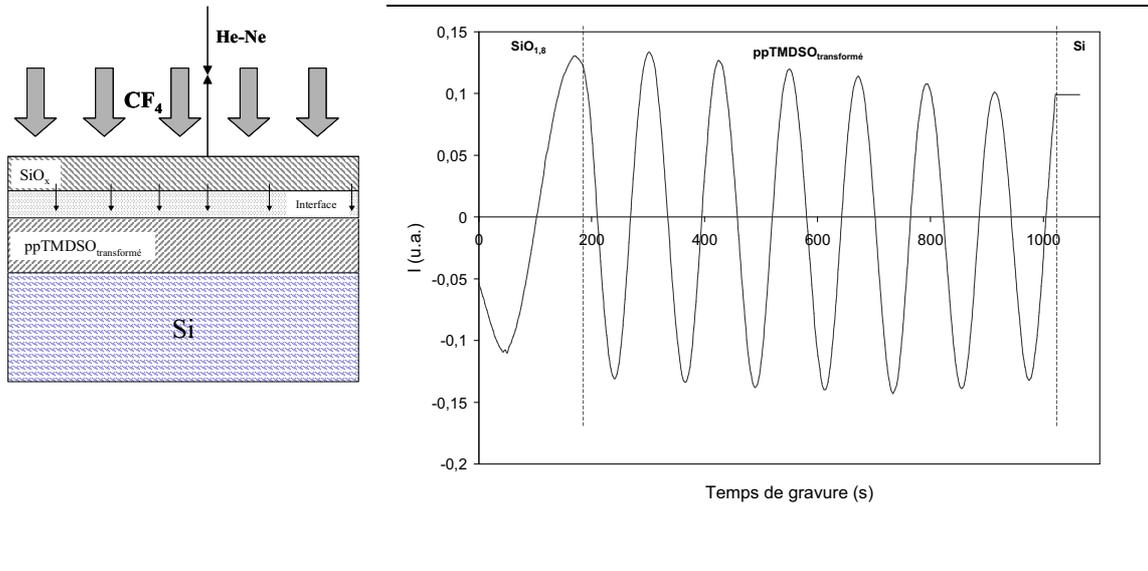


Figure 19 : Descriptif montrant l'attaque du CF_4 sur une bicouche de ppTMDSO/ SiO_x ainsi que le signal enregistré par interférométrie laser He-Ne.

IV.2.2. Résultats

Ce processus de gravure, contrôlée par une interférométrie laser, permet de mesurer l'épaisseur de deux couches obtenues après un traitement N_2/O_2 (ppTMDSO transformé et $SiO_{1,8}$). Le principe de l'interférométrie et les équations sont décrits au § II.2.1.2 du chapitre II. Un laser He-Ne ($\lambda=657$ nm) est disposé perpendiculairement à la surface du polymère.

L'équation $d_i = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_i^2 - \sin^2 \theta}}$ qui donne la valeur de l'épaisseur gravée sur une période à la

longueur d'onde λ devient alors :

$$d_i = \frac{\lambda}{2n_i} \quad \text{Equation IV- 4}$$

Le signal est dans ces conditions une sinusoïdale parfaite. Les vitesses de gravures dans les conditions décrites ci-dessus peuvent varier de 1,5 à 2 nm/s pour le polymère ppTMDSO. Elle est de l'ordre de 0,8 nm/s pour la couche d'oxyde. Ces différences de vitesses de gravure peuvent être attribuées à la concurrence entre polymérisation (fluoration) et la gravure en elle-même. Il est peu probable que nous incorporions des atomes de fluor dans la matrice de la couche d'oxyde ou celle du polymère transformé. Il est également probable que ce soit dû à des produits polluants qui résident dans l'enceinte suite à des gravures effectuées sur d'autres types des matériaux (résines,...).

Nous verrons par la suite que les interférogrammes enregistrés lors de ce processus de gravure montrent bien la différence entre les différentes couches du film (ppTMDSO transformé et SiO_{1,8}). Les analyses effectuées et les traitements de ces interférogrammes nous amène à évaluer les épaisseurs des différentes couches et l'indice du film transformé.

La Figure 20 montre l'interférogramme d'un film ppTMDSO tel que déposé enregistré lors d'une gravure RIE plasma CF₄. Comme le montre l'accord entre le signal enregistré et la sinusoïde le modélisant, le film ppTMDSO tel que déposé est homogène. Remarquons que lors des 35 premières secondes de gravure, il n'y a pas accord entre modèle et enregistrement. Cela montre la présence probable d'une couche de contamination en surface.

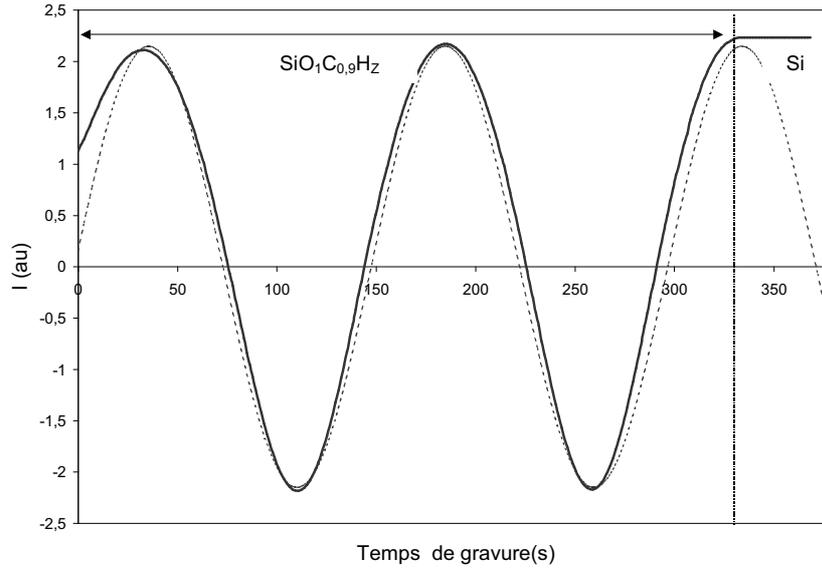


Figure 20 : Interférogramme d'un film ppTMDSO tel que déposé enregistré lors d'une gravure RIE plasma CF_4 ainsi que sa courbe modèle sinusoïdale (pointillé).

La Figure 21, par variation de périodes de l'interférogramme, montre les différentes couches d'un film traité, de la couche d'oxyde formée à la couche de transition ou interface, puis la couche de polymère ppTMDSO_{transformé} et enfin le substrat de silicium.

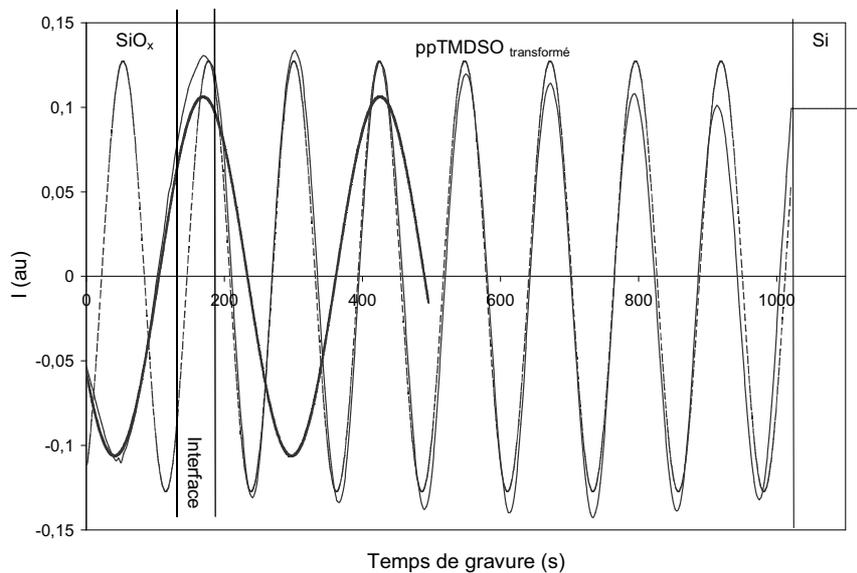


Figure 21 : Intéférogramme (continu) d'un film ppTMDSO traité dans une PDL d'un plasma N_2/O_2 enregistré lors d'une gravure RIE plasma CF_4 , la courbe modèle sinusoïdale (pointillé) de la couche ppTMDSO ($SiOCH$) modifiée ainsi que la courbe modèle sinusoïdale (gras) de la couche SiO_x .

Nous avons utilisé les paramètres suivant pour les traitements des interférogrammes :

- ❖ $n_{ppTMDSO} = 1,41 \pm 0,02$ (obtenu par ellipsométrie au § III.2.4.2)
- ❖ $n_{SiO_x} = 1,46$ (indice de réfraction proche de celui de la silice vitreuse) [5]
- ❖ $n_{ppTMDSO \text{ transformé}} = 1,42$ à $1,44$ pour les films traités pour des temps > 20 min.

Les résultats des traitements des interférogrammes suivant l'équation $d_i = \frac{\lambda}{2n_i}$ nous permettent ainsi d'estimer expérimentalement les épaisseurs des couches d'oxydes formées après chaque temps de traitement.

Les épaisseurs de différentes couches peuvent être calculées de deux façons différents:

- soit nous estimons l'épaisseur de la couche d'oxyde e_{SiO_x} à partir du signal interférométrique et à partir de e_f mesurée par profilométrie, nous calculons l'épaisseur de la couche de ppTMDSO_{transformé} notée « e_p » par l'équation suivante :

$$e_p = e_f - e_{SiO_x} \quad \text{Equation IV- 5}$$

- soit nous estimons les épaisseurs des deux couches (SiO_x et ppTMDSO notée « e_i ») à partir du signal interférométrique.

Nous montrons, à titre d'exemple, dans le Tableau II les résultats obtenus pour un film d'épaisseur initiale donnée 1700 nm.

T (min)	e_0 (nm)	e_f (nm)	e_{SiO_x} (nm)	e_p (nm)	e_i (nm)	$e_{SiO_x} + e_i$
0	1673	1673	0	1673	1737	1737
5	1755	1748	13	1735	1770	1783
20	1722	1702,0	65	1638	1719	1784
50	1706	1638,3	144	1494	1619	1763
65	1662	1555	165	1390	1588	1753

Tableau II : Epaisseurs initiales et finales mesurées (α -step), épaisseurs d'oxyde et de polymère déduites par interférométrie.

La légère différence entre les valeurs obtenues pour les deux épaisseurs e_f et ($e_{SiO_x} + e_i$) peut provenir du fait que la couche du polymère transformé semble dilatée lors de la gravure dans un plasma CF₄ tout en supposant que la couche d'oxyde, plus dense que le polymère, se dilate très peu. Ainsi, nous avons tracé l'évolution de la couche d'oxyde de silicium en fonction du temps de traitement représentée sur la Figure 22. Celle-ci n'est pas linéaire mais fléchit et semble tendre vers une valeur limite.

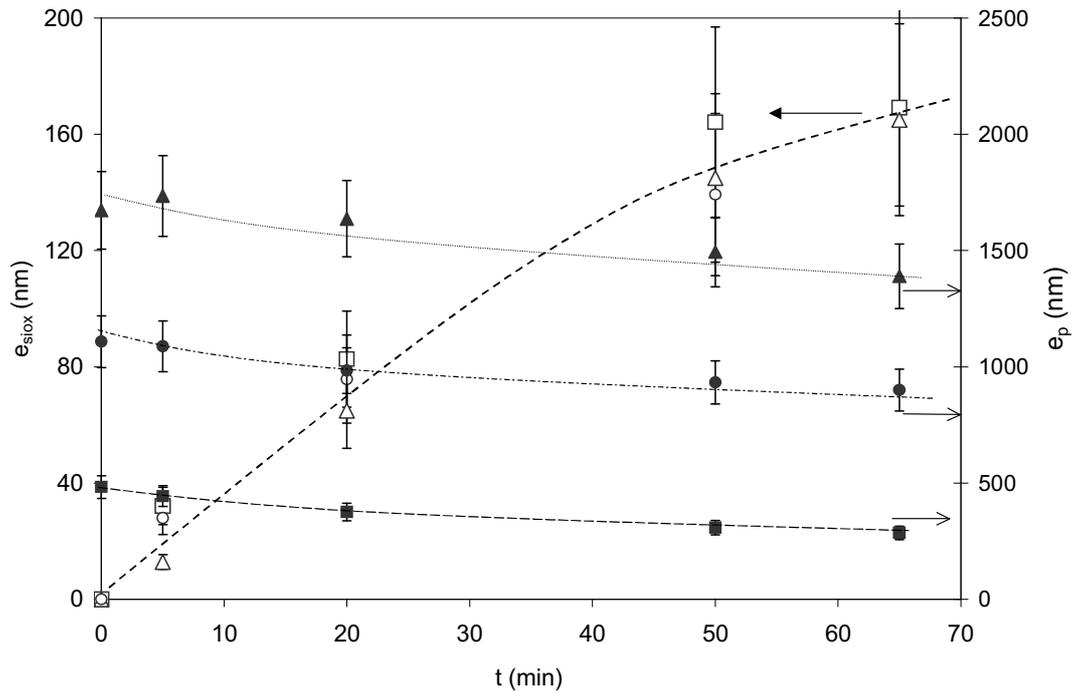


Figure 22 : Epaisseurs expérimentales des couches d'oxyde (caractère vide) et de ppTMDSO_{transformé} (caractère plein) déduites des mesures par interférométrie et profilométrie en fonction des temps de traitement N_2/O_2 pour des épaisseurs ppTMDSO initiales : 500 (□) ; 1000 (○) et 1700 nm (△) ainsi qu'en pointillé le suivi de leurs évolutions.

Après avoir analysé les films par IRTF, XPS, ToFSIMS, profilométrie, et interférométrie laser, toutes ces techniques ont montré une transformation totale du film ppTMDSO en SiO_x ou un matériau bicouche (ppTMDSO_{transformé}/ SiO_x) avec une couche transition ainsi que l'homogénéité différents matériaux.

Nous avons vu que la formation de la couche d'oxyde induit une contraction du film dépendant du temps de traitement et de l'épaisseur initiale du film.

La combinaison de la profilométrie et de l'interférométrie nous a permis de déterminer la couche d'oxyde formée lors des différents traitements pour les différentes épaisseurs.

Voyons à présent si nous pouvons comprendre et prédire la cinétique de transformation de ces films.

IV.3. Modélisation de l'évolution de la couche de SiO_2

L'approche consiste à extraire un modèle estimant l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir des mesures par profilométrie, par interférométrie et des analyses IRTF.

En partant de la loi de Beer-Lambert et en assumant sa linéarité en fonction de la concentration, nous pouvons exprimer l'absorbance sous la forme :

$$A_{Si-C}(t) = \varepsilon(\lambda) \int_0^e [Si-C](x,t) dx \quad \text{Equation IV- 6}$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est le coefficient d'absorption à une longueur d'onde donnée, $[Si-C](x,t)$ est la densité de liaisons Si-C à une position x tout le long du trajet optique et pour une durée de traitement t donnée (Figure 23).

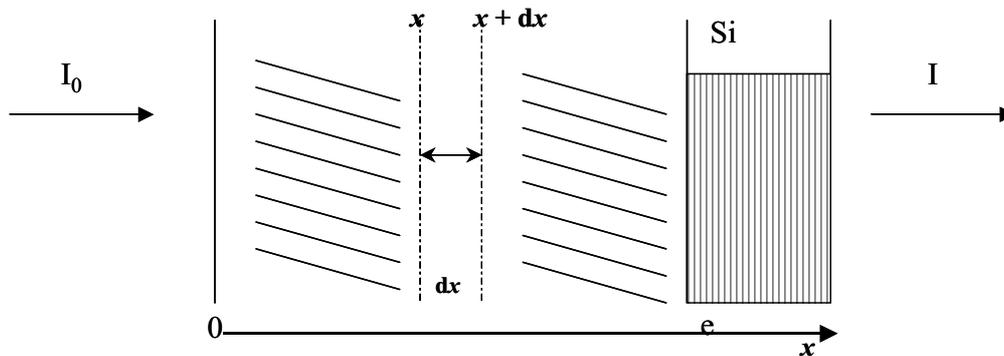


Figure 23 : Chemin optique du faisceau (IRTF) à travers une couche sondée.

Nous supposons que le traitement des films ppTMDSO aboutit à des films représentés par un modèle bicouche : une couche inférieure plus ou moins riche en carbone que celle du film tel que déposé et une autre supérieure formée de l'oxyde de silicium SiO_x .

Notons que $\langle [Si-C] \rangle$ est la densité moyenne de liaisons Si-C qui se trouve dans la couche inférieure et que $[Si-C](t=0)=[Si-C]_o$, est la densité de ces liaisons se trouvant dans le film ppTMDSO tel que déposé.

Rappelons que dans le paragraphe IV.2.1, nous avons montré que les films subissent tous une contraction dépendant du temps de traitement suivant l'équation :

$$e_f(t) = e_0 - at$$

où $e_f(t)$ et e_0 sont les épaisseurs des films traités et tel que déposé, respectivement, a est le coefficient de contraction déduit expérimentalement et t est le temps du traitement dans la PDL N₂/O₂.

Soit le rapport $\alpha(t) = \frac{\langle [Si-C] \rangle}{[Si-C]_0}$ rendant compte de la réduction de la densité des

liaisons Si-C dans la couche supérieure. En supposant la densité constante dans une couche du système, après intégration, l'équation IV.3.3-1 devient :

$$A_{Si-C}(t) = \varepsilon(\lambda) [Si-C]_0 [(1-\alpha(t))e_p(t)] \quad \text{Equation IV- 7}$$

où $e_p(t)$ est l'épaisseur de la couche inférieure de ppTMDMSO.

Lorsque le film n'a pas été traité, soit $t = 0$, nous avons :

$$A_{Si-C}(t=0) = \varepsilon(\lambda) [Si-C]_0 e_0 \quad \text{Equation IV- 8}$$

Nous avons montré avec la Figure 6 du paragraphe IV.1.1 que le rapport des concentrations initiale et finale des liaisons Si-CH₃ s'exprimait sous la forme :

$$\frac{A_{Si-C}(t)}{A_{Si-C}(t=0)} = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

Ainsi le rapport des équations IV-7 et IV-8, qui est égal à celui donné par l'équation ci-dessus nous conduit à la relation suivante :

$$e_{SiOx}(t) = e_0 \left(1 - \left(\frac{at}{e_0} \right) - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1-\alpha(t)} \right) \quad \text{Equation IV- 9}$$

Cette expression prend en compte le temps de traitement t , le temps caractéristique τ pour réduire la teneur en carbone dans Si-CH₃ d'un film, l'épaisseur initiale e_0 , le coefficient de contraction a et le rapport α , lui même fonction du temps.

Nous avons déterminé la variation de α , un facteur de correction du modèle, afin d'interpoler nos résultats expérimentaux :

$$\alpha = bt^2 \quad \text{Equation IV- 10}$$

avec $b \approx 0,000006$ et t le temps de traitement (Figure 24).

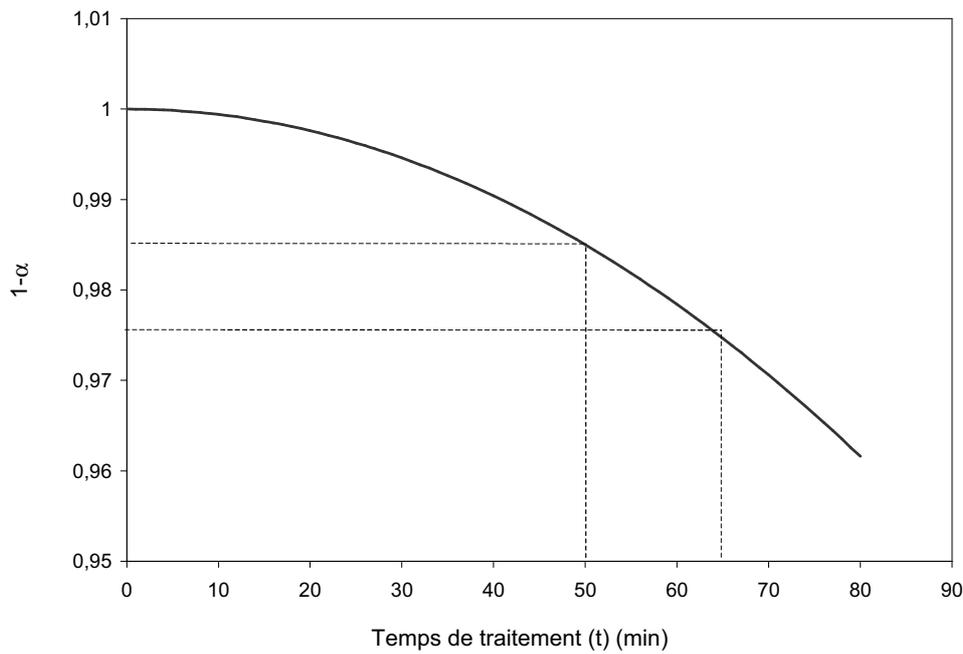


Figure 24 : Variation de $(1-\alpha)$ en fonction du temps de traitement.

$(1-\alpha)$ représente la teneur moyenne en liaisons Si-CH₃ dans le film se trouvant sous la couche d'oxyde. L'équation IV-10 implique que cette diminution $(1-\alpha)$ ne se manifeste que pour des temps relativement longs. Il faut préciser que cette relation peut révéler l'existence de la couche intermédiaire (de transition) à laquelle s'additionne le résultat de pénétration plus profonde des atomes d'oxygène avec le temps (Figure 25).

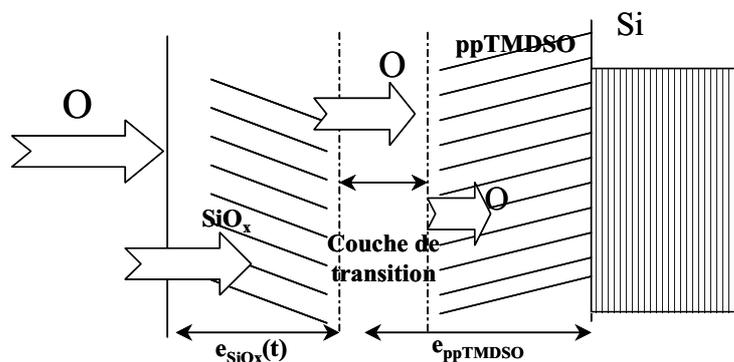


Figure 25 : Schéma de diffusion des atomes d'oxygène via les différentes couches du film.

La Figure 26 montre une bonne corrélation entre les valeurs des épaisseurs de la couche d'oxyde déduites expérimentalement et celles calculés par l'équation IV-9.

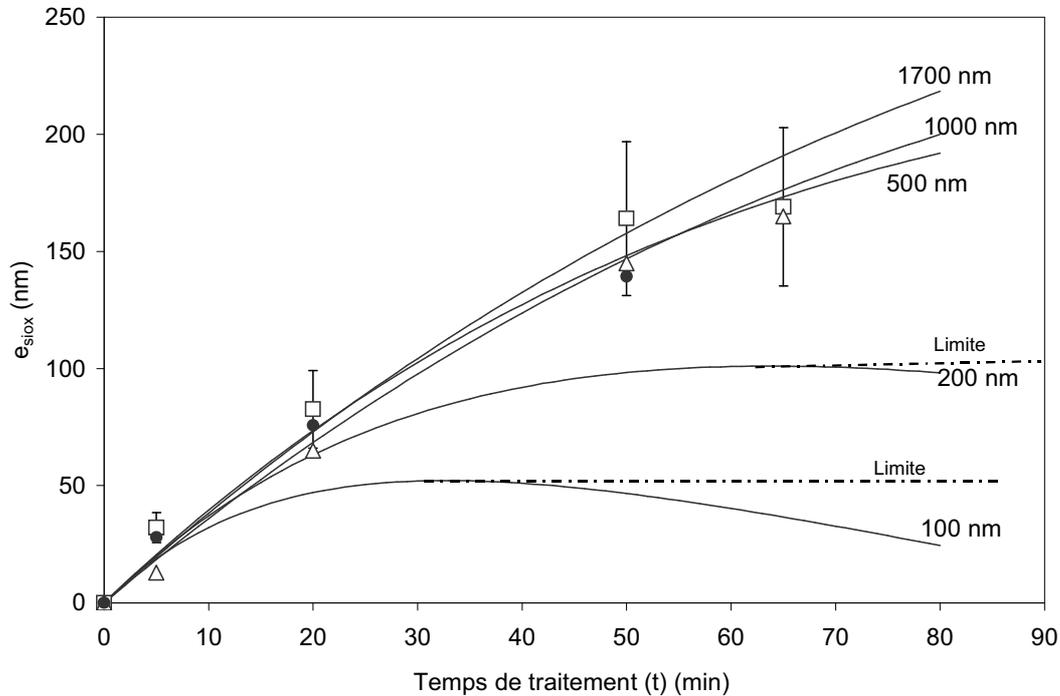


Figure 26 : Evolution de l'épaisseur de SiO_x déduite expérimentalement (caractères) et théoriquement (traits) pour des épaisseurs initiales : 500 (\square) ; 1000 (\bullet) et 1700 nm (\triangle). Les courbes limites des films fins sont en pointillé.

Ce modèle, ainsi que les résultats expérimentaux montrent que l'évolution de la couche d'oxyde croît exponentiellement jusqu'à une valeur limite ou « valeur de saturation » pour les films fins. Cette valeur n'est pas atteinte pour des épaisseurs beaucoup plus grandes dans notre cas. De plus, elle apparaît dépendante de l'épaisseur initiale du film. Remarquons que pour les films plus fins de 100 et 200 nm, e_{SiO_x} déterminée par le modèle diminue pour de grands temps de traitement. Hors, une fois complètement transformé, le film ne subit plus de contraction. De ce fait, le modèle est valable jusqu'au temps où il y a transformation complète du film ppTMDSO en SiO_x . Ainsi dans le cas des 2 films 100 et 200 nm, il faut s'arrêter à environ 30 min et 60 min, respectivement, des temps auxquels les deux films sont complètement transformés en SiO_x .

Le modèle que nous proposons semble donc en accord avec les résultats expérimentaux, moyennant la prise en compte de la dégradation partielle du polymère sous la couche d'oxyde (perte de 3% en moyenne des liaisons Si- CH_3 après 65 min, Figure 24).

Comme nous l'avons vu, le nombre de travaux décrivant des mécanismes possibles rendant compte de la transformation de films de type polysiloxane est faible (§ I.4.2 du chapitre I). Si ce nombre est faible, il est nul concernant les films organosiliciés d'épaisseurs supérieures à 200 nm. Notons qu'aucune contraction notable n'est mentionnée par la littérature. Outre le phénomène de diffusion des atomes d'oxygène dans la couche du polymère, l'expérience nous a montré qu'il s'accompagne d'une contraction significative.

D'un point de vue phénoménologique, l'oxygène atomique présent dans la PDL d'un plasma N₂/O₂ pénètre rapidement dans le matériau pour produire du SiO_x, effectuer des réticulations dans les chaînes du matériau et éliminer le carbone.

Dans les premières minutes du traitement N₂/O₂ l'oxygène réagit avec la partie organique de la surface du matériau pour la transformer en autre phase inorganique de type SiO_{1,8}. Deux mécanismes peuvent avoir lieu :

- La chimisorption des atomes suivie d'une recombinaison par les collisions entre les atomes de la phase gazeuse et les atomes adsorbés.
- La réaction des atomes de la phase gazeuse avec les atomes d'oxygène de la phase solide à la surface, qui sera suivie par une élimination rapide des défauts vacants résultant par désorption.

Il en résulte une réticulation liée aux ponts Si-O-Si ou probablement des ponts peroxydes Si-O-O-Si ^[6]. Cette couche d'oxyde, plus dense forme une barrière de diffusion pour les atomes d'oxygène (Figure 27) et contribue à la majorité du phénomène de contraction.

De ce fait, la transformation se produit rapidement dans les premières minutes et se poursuit lentement par la suite. De plus la contraction subie par le film lors du traitement, est accentuée par une action physique de force de traction descendante sur la bicouche produisant une densification du film ppTMDSO_{transformé}.

Une amélioration du modèle serait de prendre en compte cette couche interfaciale de transition et de passer à un modèle tricouches. A ce stade nous ne connaissons pas les propriétés de celle-ci.

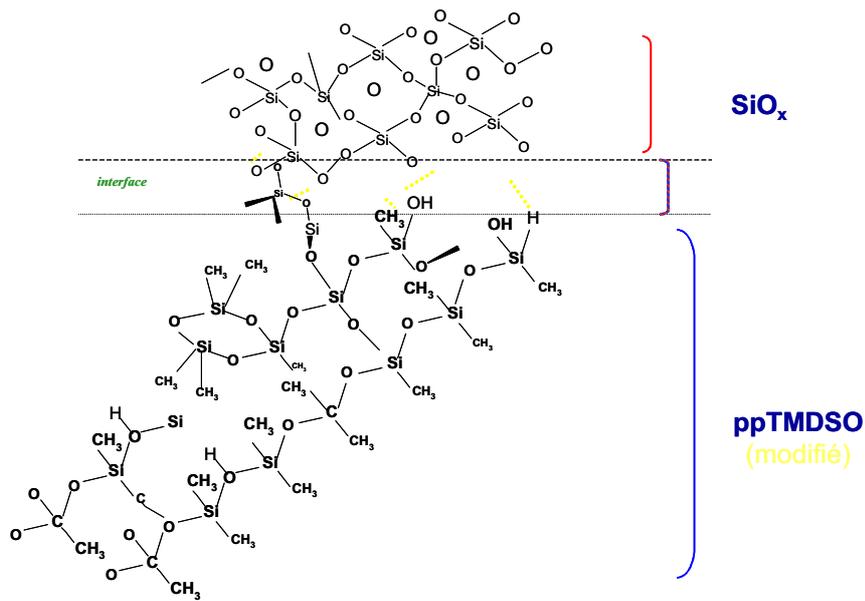


Figure 27 : Structure probable du modèle bicouche obtenu après une transformation partielle d'un film ppTMDSO dans une PDL d'un plasma N_2/O_2 .

L'image MEB de la Figure 28 montre la surface d'un film ppTMDSO de $1\mu m$ d'épaisseur traité 5 min. Nous constatons le stress résultant de la densification en 3 dimensions de la couche lors de la transformation du ppTMDSO en SiO_x . Des craquelures apparaissent à la surface, pouvant provenir du traitement ou d'un choc thermique lors de la sortie de l'échantillon.

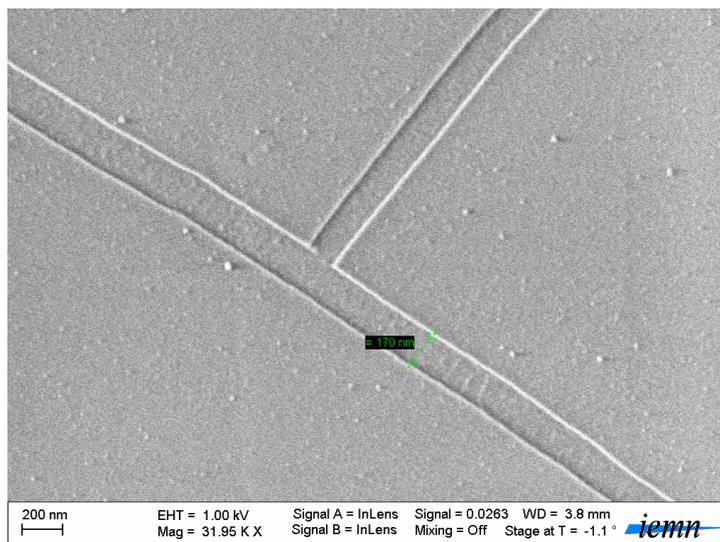
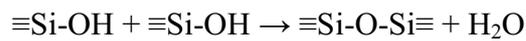
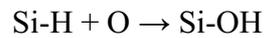
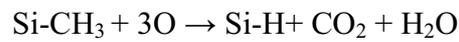
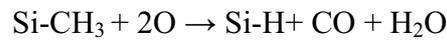
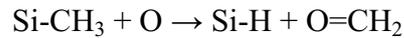


Figure 28 : Image MEB sur la surface d'une couche de ppTMDSO d'une épaisseur d' $1\mu m$ après un traitement de 5 min dans une PDL d'un plasma N_2/O_2 .

IV.4. Conclusion

Nous avons montré que la réalisation d'un dépôt ppTMDSO d'épaisseur initiale de 500 ; 1000 et 1700 nm, et sa transformation dans le même réacteur duplex d'un procédé plasma RPECVD est possible. La transformation modifie notre matériau en le rendant plus réticulé avec formation d'une couche de silice vitreuse à la surface.

Les analyses IRTF avant et après le traitement, nous ont permis de remonter à des temps τ caractéristiques (loi exponentielle décroissante) d'élimination des liaisons Si-CH₃ dans les films suivant un processus pouvant être décrit par les mécanismes suivants :



Ces temps τ caractéristiques sont proportionnels à l'épaisseur initiale e_0 du film et sont liés aux conditions du traitement (flux d'atomes d'oxygène tombant sur la surface).

Les spectres XPS, les profils de ToFSIMS, et la gravure montrent une bonne corrélation avec les résultats IRTF vis à vis de l'homogénéité des différentes couches, et le caractère total de la transformation en oxyde. De plus, ces analyses ont mis en évidence la présence d'une couche de transition entre le SiO_x formé et le ppTMDSO légèrement déficient en carbone.

Par rapport à toutes les analyses utilisées, la gravure associée à la profilométrie nous a permis, par l'intermédiaire de l'interférométrie laser, de déterminer expérimentalement les épaisseurs respectives des couches SiO_x et ppTMDSO transformé.

L'ensemble de ces résultats nous ont suggéré le développement d'un modèle cinétique de transformation des films ppTMDSO en SiO_x (basé sur une approche bicouche) donnant l'épaisseur d'oxyde finale.

Ce modèle intègre :

- ✓ La concentration globale du film résultant d'une loi linéaire en fonction du temps
- ✓ La transformation partielle du polymère sous la couche d'oxyde formée
- ✓ Une dépendance vis à vis de l'épaisseur initiale du film

Ces trois points sont liés de façon univoque à une condition de traitement donnée.

Ce travail constitue la première étape vers la transformation de films polymères organosiliciés épais. Un modèle prédictif sur une mesure simple et rapide qu'est l'IRTF nous permet de rendre compte de l'évolution globale de notre matériau tout au long du traitement.

Bibliographie

- [1] Thèse vianny Mille N° 4044, Université de Lille I, USTL.
- [2] S.K. Ray, C.K. Maiti, N.B. Chakraborti, *J. Mater. Sci.*, 25, p.2344-2348 (1990).
- [3] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergereaux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.*, 3, p.100 (2006).
- [4] R. Clergereaux, M. Calafat, F. Benitez, D. Estcaich, I. Savin de Larclause, P. Raynaud, and J. Esteve, *Thin Solid Films* 515, p.3452-3460 (2007).
- [5] S.K. Ray, C.K. Maiti, N.B. Chakraborti, *J. Mater. Sci.*, 25, p.2344-2348 (1990).
- [6] K. Ng, D. Venderbilt, *Phys. Rev. B*, 59 (15), p.10132-10137 (1999).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la conception de microsystemes sur la base d'un dépôt de polymères organosiliciés assisté par plasma N_2 en post-décharge. Le polymère organosilicié déposé par cette technique RPECVD à partir du monomère TMDSO peut répondre à ces critères en assurant une compatibilité électromagnétique et microfluidique, qualité nécessaire à son succès pour des applications Bio-MEMS-THz. Pour ce faire, il est nécessaire de mieux connaître les propriétés de ce matériau du point de vue physico-chimique et de ses propriétés physiques (optique, morphologie). Ces propriétés ne peuvent pas être découplées d'une connaissance du procédé permettant le dépôt de ce polymère.

L'étude menée dans cette thèse a permis d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes de dépôt dans un mélange de type ($N_2/TMDSO/O_2$). Nous avons complété le panel des paramètres balayés dans les travaux antérieurs menés au sein du laboratoire. En effet, hormis l'influence de la richesse relative (en TMDSO et O_2) du mélange ajouté en post-décharge du plasma d'azote, nous avons étudié celle de la puissance P_u , gouvernant la densité des atomes N dans la post-décharge d'azote, la caractérisation, du point de vue de la structure chimique du polymère tel que déposé. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la croissance des films dans un premier temps (50nm à 3 μm), puis à celles des films plus épais (jusqu'à 30 μm) afin de suivre le processus (qualité des films (IRTF, rugosité), possibilité d'un suivi systématique par interférométrie). Un autre aspect de ce travail concerne le traitement ultérieur de ce polymère dans une post-décharge d'un plasma N_2/xO_2 ($x < 1\%$). L'effet de ce milieu riche en atomes N et O conduit à une minéralisation partielle du film. Nous avons suivi les caractéristiques du matériau afin de déterminer et prédire l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi créée.

L'objectif consiste ainsi à comprendre les mécanismes qui peuvent se dérouler dans la zone de réaction, de définir les rôles des atomes d'azote du gaz plasmagène et ceux de l'oxygène (gaz de transport) dans la phase de dépôt, ainsi que d'explorer les potentialités de cette technique. La majeure partie de l'étude est centrée sur des films ppTMDSO fins (de 30 nm à 1700 nm) en vue de déposer des films plus épais (échelle micrométrique) et d'effectuer ultérieurement les mesures THz afin d'évaluer les pertes lors la propagation des ondes.

Nous nous sommes appuyés sur un grand nombre de techniques d'analyses ont été utilisés pour caractériser ces dépôts de films ppTMDSO (réflectométrie, IRTF, ellipsométrie, SPX, ToF SIMS, RBS, ERDA, MFA, tensiométrie, MEB, profilométrie).

Après un rappel, dans le chapitre I, du contexte de l'étude et des connaissances nécessaires pour comprendre ce travail, nous avons introduit, dans un second chapitre les informations relatives au procédé de dépôt RPECVD et aux techniques d'analyses utilisés. Dans le troisième chapitre, nous avons présenté l'étude consacré à la croissance et la caractérisation des films.

Nous avons montré la dépendance croissante de la vitesse de croissance en fonction de débit d'oxygène, utilisé comme gaz de transport. Le rapport SiC/SiO est pratiquement constant à une puissance de 200 W. L'oxygène moléculaire, semble donc jouer un rôle essentiel dans la cinétique de croissance et constitue, dans ce cas, un facteur limitant à faible valeur de τ_{O_2} , la fraction molaire du pré-mélange TMDSO/O₂/N₂.

Nous avons par ailleurs montré qu'à plus fortes puissances (300 et 400 W) les films sont déposés plus rapidement grâce à la richesse du milieu réactionnel en atomes d'azotes qui favorisent l'activation d'un plus grand nombre de molécules de TMDSO, mais aussi probablement de façon multiple (double ablation des H de Si-H).

Une étude approfondie des spectres ITRF centrée sur les vibrations SiOX (X=Si,C) et SiH (faibles) nous a permis de discuter de la réticulation du film, mettant en évidence le caractère dual des films. Nous avons pu en effet constater les variations de l'abondance relative des formes des types « cage » et « linéaire » dans le polymère. La liaison Si-H s'est révélée particulièrement sensible à ces changements d'environnement.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des films n'ont pas montré de sensibilité forte par rapport à τ_{O_2} , alors que la morphologie est fortement affectée par la puissance. En effet, la rugosité est d'autant plus grande que la valeur de τ_{O_2} est faible ($\tau_{O_2}=0,17$) et celle de **Pu** est grande. Les valeurs de rugosité Rq demeurent cependant suffisamment faibles.

Des études en fonction de débit du monomère en maintenant le débit de O₂ constant ou le Rapport **R** des Φ_{TMDSO} et Φ_{O_2} , et un débit total du pré-mélange à 30 sccm nous ont permis par photographie de visualiser clairement la lisière du cône du réaction, et d'établir un modèle de diffusion du monomère dans l'azote dans le mélange en flux en négligeant le rôle de l'oxygène.

Cette étude nous permis ainsi de définir une modèle des mécanismes réactionnels en introduisant des fortes nuances basé sur celui de Supiot ^[1] et Callebert ^[2]. Nous avons proposé un mécanisme de rupture de la liaison SiOSi et Si-CH₃ pour abstraire les groupements méthyles qui ne sont plus présents au dehors de la lisière du cône de réaction. Un mécanisme montre la formation des radicaux peroxydes (RSiOO• avec R un groupe alkyl) par action de l'oxygène moléculaire. Les liaisons O-O sont facilement dissociées par les atomes d'azote fortement présents à des fortes puissances. Ce modèle introduit une approche totalement inédite de la croissance des polymères dans ces conditions et paraît d'autant plus possible qu'il implique des chemins à basse énergie et permet aux atomes d'azote de jouer pleinement leur double rôle.

Nous avons montré ainsi qu'à une faible puissance (200 W), l'oxygène moléculaire semble saturer tous les chemins réactionnels conduisant à la réticulation du matériau et induit à plus forte teneur une diminution de celle-ci

L'étude des films déposés à différentes épaisseur, à une puissance de 200 W, avec un rapport R=1/5 a montré une rugosité, une énergie de surface, une densité et une composition chimique constantes au delà de 50 nm. Les dépôts montrent une structure polysiloxane avec des chaînes linéaires et réticulés autour de la liaison Si-O-Si qui constitue le squelette pour ce type des dépôts. En dessous de 50 nm, les films présentent une réticulation plus faible et une rugosité plus forte lié au caractère transitoire du régime de dépôt.

Nous avons étudié par ailleurs en fonction de P_u et τ_{O_2} la croissance des films épais (30 μ m) et la morphologie de leurs surfaces. Nous nous sommes appuyés sur les signaux interférométriques pour estimer la rugosité instantanée du matériau. Nous constatons un écart avec les valeurs finales mesurées ce qui implique la nécessité de compléter le modèle utilisé.

La réalisation d'un dépôt ppTMDSO et sa transformation dans le même réacteur duplex d'un procédé plasma RPECVD est possible. La transformation en milieu oxydant modifie notre matériau en le rendant plus réticulé avec formation d'une couche de silice vitreuse à la surface. Nous avons montré que l'épaisseur de cette couche est de 160 nm après 80 min de traitement pour des films d'épaisseurs > 500 nm.

Les temps τ caractéristiques déduit de mesures IRTF, de la diminution de la liaison Si-CH₃, pour une condition expérimentale donnée, sont proportionnels à l'épaisseur initiale e_0 du film.

Nous avons démontré par différentes techniques d'analyse l'homogénéité du film et des différentes couches résultant d'une transformation du film dans une PDL d'un plasma d'azote.

L'exploitation des mesures des épaisseurs de la couche d'oxyde à chaque de temps de traitement nous a permis de proposer un modèle qui détermine celle-ci en intégrant les paramètres suivants :

- ✓ La concentration globale du film résultant d'une loi linéaire en fonction du temps
- ✓ La transformation partielle du polymère sous la couche d'oxyde formée
- ✓ Une dépendance vis à vis de l'épaisseur initiale du film

Ces trois points sont liés de façon univoque à une condition de traitement donnée. Un modèle prédictif sur une mesure IRTF en transmission simple et rapide nous a permis de rendre compte de l'évolution globale de notre matériau tout au long du traitement. Il apporte une dimension supplémentaire, la contraction du film, qui n'est que peu rapportée dans les travaux de ce type.

Ce travail constitue une étape importante vers la compréhension du mécanisme et de la croissance déroulant lors du dépôt d'un film organosilicié ppTMDSO. Afin de compléter cette étude, il conviendrait en outre d'approfondir nos connaissances sur les modes de croissance des particules en volume et de mener une étude spectroscopique approfondie permettant d'optimiser nos mécanismes réactionnels proposés, en particulier de mesures [N], [O],...

Bibliographie

[1] P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux, P. Goudmand, *Plasma Chem. and plasma Proc.*, **13(3)**, 359 (1993).

[2] F. Callebert, P. Supiot, K. Asfardjani, O. Dessaux, P. Goudmand, P. Dhamelin court, J. Laureyns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, p. 1595 (1994).

ANNEXES

Préparation et caractérisation d'un film organosilicié ultra fin déposé sur une puce RPS

Une étude a été menée au laboratoire afin de préparer et de caractériser un film ppTMDSO ultra fin. Un film de 9 nm d'épaisseur a été déposé sur un substrat formé de 3 couches (verre/Ti(5nm)/Au(50nm)). Nous avons déposé ce film dans le même réacteur MIRA avec une puissance micro-onde pulsée 0-200 W et en rapport cyclique de 70%, à une pression de 140 Pa, avec $\Phi(\text{TMDSO})$ de 0,7 sccm et $\Phi(\text{O}_2)$ de 25 sccm. Ces conditions nous ont permis de contrôler la vitesse de croissance par interférométrie pendant un temps suffisant pour déposer les neuf nanomètres du film.

Ce film a été caractérisé par MFA, XPS, mesure d'angle de contact, mesures électrochimiques et RPS¹ (Résonance Plasmon de Surface).

Les résultats MFA montrent que la rugosité du film déposé est comparable à celle de la couche d'or.

La stabilité chimique du substrat/ppTMDSO a été étudié dans différentes solutions acides et basiques (pH 1 à 14) en s'appuyant sur la valeur de l'angle θ de résonance. Les résultats ont montré une stabilité de cette couche dans les solutions acides, un aspect différent dans les solutions basiques dans lesquelles le polymère ppTMDSO peut être retiré.

Le comportement de barrière cinétique du film a été testé par voltamétrie cyclique. Le changement de forme de l'onde électrochimique (i/E) suggère une dominance de radical de diffusion.

Un tel comportement ouvre la porte aux dépôts de polymères pour produire des puces RPS fonctionnelles.

Ces résultats sont présentés dans l'article qui suit :

“Preparation and characterization of thin organosilicon films deposited on SPR chip”

S. Szunertis, S. Abou Rich, Y. Coffinier, M.A. Languille, P. Supiot, R. Boukherroub

Electrochimica Acta 53, 3910-3915 (2008).

¹C'est un phénomène physique principalement connu pour son utilisation comme méthode de mesure de la liaison d'un « ligand » sur un « récepteur » adsorbé à la surface d'une couche métallique. Un système de détection SPR mesure la variation de l'indice de réfraction au voisinage de l'interface quand le ligand se fixe aux récepteurs.

Preparation and characterization of thin organosilicon films deposited on SPR chip

Sabine Szunerits^{a,*}, Sami Abou Rich^b, Yannick Coffinier^c, Marie-Angélique Languille^d,
Philippe Supiot^b, Rabah Boukherroub^{c,*}

^a *Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), CNRS-INPG-UJF, 1130 rue de la piscine, BP 75, 38402 St. Martin d'Hères Cedex, France*

^b *Laboratoire de Génie des Procédés d'Interaction de Fluides Réactifs-Matériaux U.S.T.L., Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

^c *Institut de Recherche Interdisciplinaire (IRI), FRE CNRS 2963, Institut d'lectronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), UMR CNRS-8520, Cité Scientifique, Avenue Poincaré, BP 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq, France*

^d *Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, UCCS UMR CNRS-8181, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

Received 5 June 2007; received in revised form 30 July 2007; accepted 29 August 2007

Available online 4 September 2007

Abstract

The paper reports on the preparation and characterization of organosilicon thin polymer films deposited on glass slides coated with 5 nm adhesion layer of titanium and 50 nm of gold. The polymer was obtained by the decomposition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane precursor (TMDSO) premixed with oxygen induced in a N₂ plasma afterglow using remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. The film thickness was controlled by laser interferometry and was 9 nm. The chemical stability of the gold substrate coated with the organosilicon polymer film (p-TMDSO) was studied in different acidic and basic solutions (pH 1–14). While the gold/polymer interface showed a high stability in acidic media, the film was almost completely removed in basic solutions. The resulting surfaces were characterized using atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), water contact angle measurements, cyclic voltammetry, and surface plasmon resonance (SPR). © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: RPECVD; Organosilicon film; Surface plasmon resonance; E-SPR; Chemical stability

1. Introduction

The controlled formation of organosilicon thin films has been intensively investigated in the literature. Indeed, organosilicon polymers are used on a large scale in a wide range of applications including: optical waveguides [1–3], corrosion protection layers [4–6], low-*k* ($k = 2.7–3.5$) thin films replacing silicon dioxide [7,8], membranes [9], biocompatible coatings [10], and selective cell-adhesive interfaces [11].

Typically, thin organosilicon polymer layers are synthesized by the polymerization of organosilicon monomers. Plasma technologies are particularly suitable for the preparation of thin polymer films with specific electrical, optical and barrier proper-

ties. Different technologies based on plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) processes are available to deposit organosilicon plasma polymers. Their advantage over chemical processes is the wide range of settings and changeable parameters such as the gas flow rates, the gas ratio, the type of plasma used, which enable to accurately control the growing film characteristics such as the refractive index, the thickness, and the extinction coefficient [12–15]. Organosilicon films with thicknesses between 500 nm and 1 μm have been deposited on (1 1 1) silicon wafer substrates using the PECVD technique and the film structure, optical properties and morphology have been investigated using FT-IR spectroscopy, ellipsometry, X-ray reflectivity, atomic force microscopy (AFM), and contact angle measurements [12].

Until now, these organosilicon layers have, however, not been used in combination with surface plasmon spectroscopy (SPR) and electrochemical SPR (E-SPR). SPR is nowadays one of the most used techniques to monitor interfacial reactions at the

* Corresponding authors.

E-mail addresses: sabine.szunerits@lepmi.inpg.fr (S. Szunerits), rabah.boukherroub@iemn.univ-lille1.fr (R. Boukherroub).

solid/liquid interface. In electrochemical SPR (E-SPR), the gold film deposited on glass and coupled to a prism is used at the same time as a surface plasmon resonance medium and as a working electrode. The use of electrochemical surface plasmon resonance (E-SPR) has found widespread applications in different research domains [16] including studies of the electrochemical double layer [17,18], the investigation of the electrochemical doping/dedoping process [19–21], the detection of trace metals [22], as well as electrical field enhanced studies [21,23–26]. SPR is furthermore an important instrumentation for biological and medical applications [27–34] as the metallic SPR interface can be modified with a variety of functional groups and organic layers such as thiolated compounds [30,35–39], or conducting polymers [40–42].

Recently, we have demonstrated that thin layers of SiO_x can be deposited on gold films using PECVD technique without any adhesion layer [43–45]. The thickness and the refractive index of the silica layer were controlled by the reaction time and the stoichiometry of the film, respectively. These interfaces were characterized using electrochemical SPR. It was found that a gold film electrode coated with 9.7 nm thick silicon oxide layer was efficiently protected from anodic dissolution [43], while a 6.5 nm thick SiO_x film on gold showed an enhanced steady-state current [45]. The SPR intensity of the reflected light detected on these silica films on gold decreased when the silica film layer increased and the incident angle was red-shifted.

In this paper, we report on the electrochemical and SPR characteristics of gold/organosilicon (Au/p-TMDSO) films. The organosilicon films (9 nm thick) were deposited at room temperature on thin gold films using remote PECVD through the decomposition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDSO) precursor premixed with oxygen induced in a N_2 plasma afterglow. The stability of the Au/p-TMDSO composite in strongly acidic, neutral and highly basic solutions has been studied using AFM, XPS, SPR and electrochemical measurements.

2. Experimental

2.1. Materials

Potassium chloride (KCl), potassium hexacyanoferricyanide ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane precursor (TMDSO) (grade 97%), sulfuric acid and sodium hydroxide were obtained from Aldrich and used without further purification.

2.2. Preparation of the gold/organosilicon composite slides

Substrate electrodes were prepared by vacuum deposition of 5 nm of titanium and 50 nm of gold onto clean glass slides (76 mm \times 26 mm \times 1 mm, $n = 1.58$ at $\lambda = 633$ nm CML, France). Organosilicon films were obtained using remote plasma-enhanced CVD decomposition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane precursor (TMDSO) premixed with oxygen induced in a N_2 plasma afterglow [12]. The formed plasma polymer (p-TMDSO)

film was deposited at room temperature on the gilded slide glass plate with a deposition rate of 0.14 nm s^{-1} . The film thickness was controlled by laser interferometry [46] and was 9 nm.

2.3. Instrumentation

2.3.1. AFM measurements

The samples were imaged with a Dimension 3100 model AFM (Veeco, Santa Barbara, CA) equipped with a Nanoscope IV controller (Digital Instruments) under ambient conditions. Single beam silicon cantilevers (AFM-TM Arrow, Nanoworld) with spring constants of $\sim 42 \text{ N m}^{-1}$ and resonant frequencies of $\sim 250 \text{ kHz}$ were used. All AFM images were acquired in tapping mode at a constant force of 5–50 pN.

2.3.2. X-ray photoelectron spectroscopy

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study was carried out using an Escalab 220 XL spectrometer from Vacuum Generators. A monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source was used and electron energies were measured in the constant analyzer energy mode (the pass energy was 100 eV for the survey spectra and 40 eV for the single element spectra. All XPS binding energies were referred to the C 1s core level at 285 eV. The angle between the incident X-rays and the analyzer is 58° and the photoelectrons are collected perpendicularly to the sample surface.

2.3.3. Water contact angle measurements

Water contact angles were measured using deionized water. We used a remote-computer controlled goniometer system (DIGIDROP by GBX, France) for measuring the contact angles. The accuracy is $\pm 1^\circ$. All measurements were made in ambient atmosphere at room temperature.

2.3.4. Electrochemical SPR

Electrochemical experiments were performed using an Autolab potentiostat 30 (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands). The electrode cell is not a conventional three electrode well, but the double-channel cell of the Autolab SPRINGLE Instrument (Eco Chemie, Utrecht, The Netherlands), allowing simultaneous surface plasmon resonance (SPR) and electrochemical measurements to be performed. The configuration of this equipment is described elsewhere [47,48]. In short, polarized laser light ($\lambda = 670 \text{ nm}$) is directed to the bottom side of the sensor disk via a hemispheric lens placed on a prism (BK7 having a refractive index of $n = 1.52$) and the reflected light is detected using a photodiode. The angle of incidence is varied using a vibrating mirror with a frequency of 44 Hz. SPR curves were scanned on the forward and backward movement of the mirror and the minima in reflectance determined and averaged. The instrument is equipped with an electrochemical open cuvette system of 20–150 μl sample volume where an Ag/AgCl reference electrode, a platinum counter electrode and a fixed contact point to the gold layer of the sensor chip is incorporated. The active electrode surface is 0.07 cm^2 .

3. Results and discussion

The organosilicon films (9 nm thick) used in the present work were deposited on the gold substrate using remote plasma-enhanced CVD decomposition of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane precursor (TMDSO) premixed with oxygen induced in a N_2 plasma afterglow [12].

3.1. AFM and XPS characterization

The topography of the gold SPR chip before and after polymer deposition was investigated using AFM. Fig. 1 displays the tapping mode image of a gold substrate coated with 9 nm thick organosilicon film (p-TMDSO). The surface is composed of grains with an average size of 40 nm with a surface roughness below 1.8 nm comparable to a clean gold substrate. The deposition of a p-TMDSO thin film on the gold surface did not induce any topographical changes of the surface.

X-ray photoelectron spectroscopy was used to analyze the chemical composition of the gold/p-TMDSO interface. Fig. 2a displays the XPS survey spectrum of the freshly prepared gold/p-TMDSO interface. The spectrum is dominated by signals due to $Au4f_{7/2}$ (84.4 eV), $Au4f_{5/2}$ (88.2 eV), $Au4d_5$ (335 eV), $Au4d_3$ (353 eV) and $Au4p_3$ (546.3 eV) from the gold substrate, and small peaks due to Si 2s (154.2 eV), C 1s (285 eV) and O 1s (532.8 eV) from the p-TMDSO polymer. The high-resolution XPS spectrum of the C 1s of the Au/p-TMDSO substrate displays three different peaks (Fig. 3). The main peak centered at 285 eV is characteristic of the C–C bonds, while the two other peaks at 287 and 289 eV correspond to C–O and C=O features, respectively. The latter peaks are most likely due to methyl oxidation during film deposition to produce carbonyl groups. From the XPS results, the O/Si and C/Si experimental ratios were calculated and found to be 2.13 and 2.0, respectively, for the as-deposited p-TMDSO, indicating a carbon- and oxygen-rich organosilicon polymer.

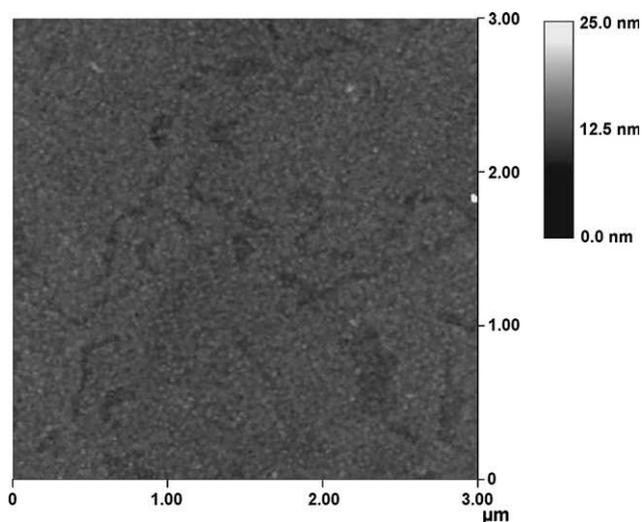


Fig. 1. AFM topographic image of a 50 nm thick polycrystalline gold film deposited on glass with 5 nm titanium adhesion layer coated with 9.0 nm of p-TMDSO.

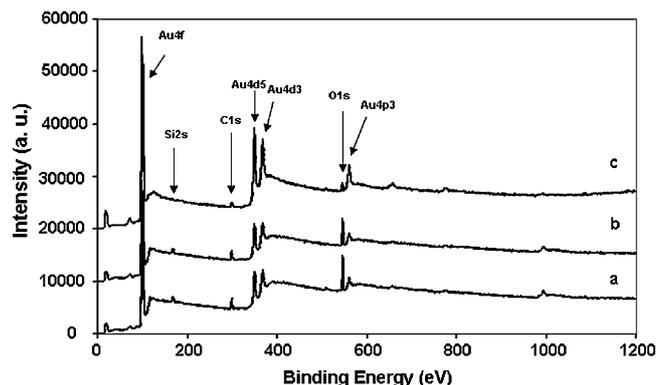


Fig. 2. XPS survey spectrum ($h\nu = 1486.6$ eV, $E_{\text{pass}} = 40$ eV) of the as-deposited p-TMDSO film on 50 nm thick polycrystalline gold substrate (a), and the same surface after immersion for 2 h at room temperature in 0.1 M H_2SO_4 (pH 1) (b) and 0.1 M NaOH (pH 14) (c).

3.2. Surface plasmon resonance characteristics of the gold/p-TMDSO substrates

The new interface was further investigated using surface plasmon resonance in the scanning mode where the variation of the reflected light as a function of the angle of incidence of the light beam is monitored. The angle of resonance is characteristic of the system under study, and any change in the refractive index of the thickness of the dielectric medium will cause the resonance angle to shift. Fig. 4A shows reflectivity versus angle spectra for a 50 nm thin gold film and the shift in the resonance angle after the p-TMDSO layer has been deposited on the gold covered glass slide (Fig. 4B) using water as the dielectric medium in both cases. The angle of resonance Θ ($\Theta = 69.36^\circ$) shifted to higher angles ($\Delta R = 0.61^\circ$) in the presence of the polymer layer ($\Theta = 69.97^\circ$) using a glass prism of $n = 1.52$. Besides a shift in Θ , the intensity of the resonance minimum is increased from 0.055 to 0.066 resulting in a slight broadening of the SPR curve. The thickness of the p-TMDSO layer could be estimated by fitting theoretical SPR curves to the experimental curves and a thickness of 9 nm was determined using following fitting parameters: $n_{\text{(prism)}} = 1.52$, $n_{\text{(titanium)}} = 2.40 + i3.47$ with $d = 5$ nm; $n_{\text{(gold)}} = 0.218 + i3.77$ with $d = 50$ nm, $n_{\text{(p-TMDSO)}} = 1.40 + i0.014$. The obtained thickness is in good agreement with the experimental one.

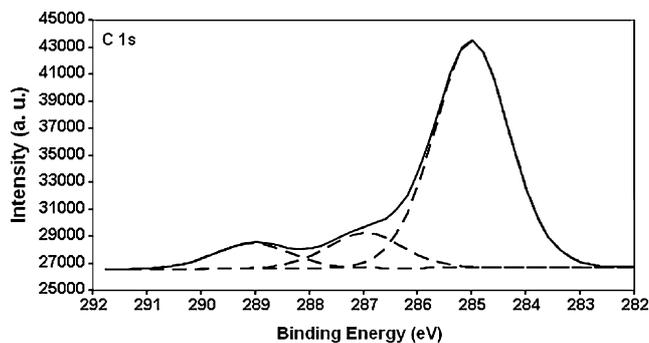


Fig. 3. High-resolution XPS spectrum of the C 1s of the as-deposited film of p-TMDSO on 50 nm thick polycrystalline gold substrate.

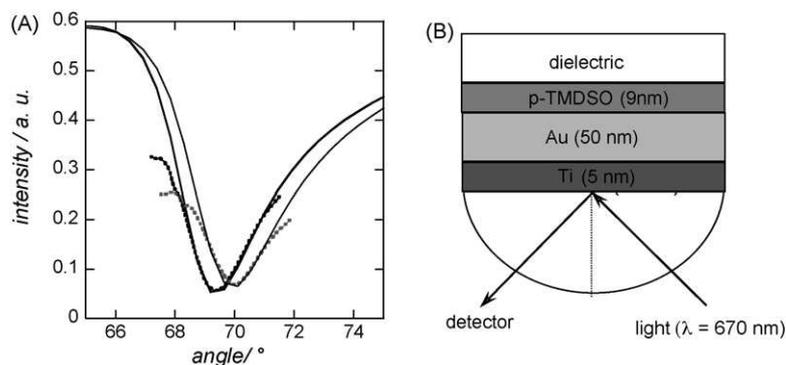


Fig. 4. (A) Reflectivity vs. incident angle curves for a 50 nm thick gold film on glass slide with a 5 nm titanium adhesion layer before (black dotted line) and after deposition of 9.0 nm of p-TMDSO (grey dotted line). Experimental parameters: dotted lines, simulated SPR curves; full lines, fitting parameters: $n_{\text{(prism)}} = 1.52$, $n_{\text{(gold)}} = 0.218 + i3.77$ with $d = 50$ nm, $n_{\text{(titanium)}} = 2.40 + i3.47$ with $d = 5$ nm, $n_{\text{(p-TMDSO)}} = 1.40 + i0.014$. (B) Schematic representation of the new surface plasmon resonance interface: Au/p-TMDSO.

3.3. Monitoring of mass transfer rates through gold/p-TMDSO films

Cyclic voltammetry is a valuable tool for testing the kinetic barrier properties of modified metallic interfaces. Electron transfer between a redox mediator such as $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in solution and the electrical interface can occur either by tunneling through the barrier or through defects in the barrier layer. The i/E response of a thin gold electrode and the same electrode coated with 9 nm of p-TMDSO is shown in Fig. 5. A Nernstian reversible electrochemical behavior is observed on the bare gold electrode in the presence of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. The higher peak separation of 130 mV compared to massive gold electrode ($\Delta E_p = 60$ mV) is due to the higher film resistivity of the thin gold film as noted beforehand [43]. In the presence of p-TMDSO the current is significantly decreased and a sigmoidal rather than a peak shaped electrochemical behavior is observed. This phenomenon is common and typical for modified electrical interfaces where the diffusion of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ to the gold interface is limited as the modified

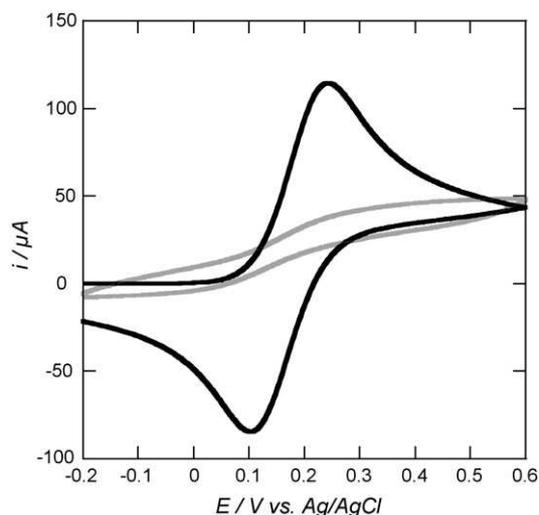


Fig. 5. Cyclic voltammetry curves in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (10 mM) in KCl (0.1 M/water) of a 50 nm thick polycrystalline gold film deposited on glass with 5 nm titanium adhesion layer (black line) and the same electrode covered with 9.0 nm of p-TMDSO; $A = 0.077$ cm²; scan rate: 0.05 V s⁻¹.

layer is working as a barrier for electron transfer [49–51]. The change in form of the electrochemical wave suggests a predominance of radical diffusion instead of the classical linear mode of mass transfer at millimeter sized electrodes. The effect is maintained when leaving the interface for more than 2 h in the redox solution, suggesting the existence of a dense layer.

3.4. Stability of pTMDSO films on gold

The stability of the p-TMDSO films in harsh environments was investigated. The effect of strong acids and bases treatments on the film morphology was examined using AFM. Fig. 6A and B displays AFM images of the Au/p-TMDSO interface subjected to acid (0.1 M H_2SO_4) and base (0.1 M NaOH) treatments, respectively for 2 h at room temperature. The images are similar to that of the initial substrate (in Fig. 1). The polycrystalline nature of the underlying gold film is preserved and the treatments did not induce any apparent morphological changes of the substrate. However, it is not clear from these images whether the polymer film remains on the surface or not. This contrasts the results of Au/ SiO_x substrates immersed in the same solutions, where a pitted surface with dissolution areas between 500 nm and 1.5 μm in diameter were seen. The dissolution is believed to initiate at defect sites on the Au/ SiO_x film [44]. Furthermore, XPS and SPR analysis were used to follow the changes induced by the acid and base treatments. Fig. 2b exhibits the XPS survey spectrum of the Au substrate coated with 9 nm of p-TMDSO after 2 h immersion in 0.1 M H_2SO_4 at room temperature. The spectrum is comparable to that of the as-deposited sample with a slight decrease of the C 1s and O 1s intensities. Indeed, O/Si and C/Si experimental ratios of 2.0 and 1.9, respectively, were calculated. However, the XPS survey of the sample that has been immersed in 0.1 M NaOH (pH 14) for 2 h at room temperature showed a complete absence of Si 2s peak and a significant decrease of the C 1s and O 1s signals (Fig. 2c). The result indicates that the organosilicon polymer film slowly dissolves in the base solution. The presence of small signals due to C 1s and O 1s in the XPS survey (Fig. 2c) may account for some residual carbonaceous film on the surface. This conclusion was corroborated by the SPR results. Table 1 shows the detected resonance

Table 1
Change of resonance angle Θ after immersion of 50 nm thick polycrystalline gold film deposited on glass with 5 nm titanium adhesion layer coated with 9.0 nm of p-TMDSO for 2 h in aqueous solution of different pH

	Au	Au/p-TMDSO	pH 1	pH 3	pH 7	pH 10	pH 14
Θ	69.36	69.97	69.97	69.97	69.97	69.75	69.52
Intensity at Θ	0.055	0.066	0.066	0.066	0.066	0.063	0.058

angle Θ before and after immersion of the gold/p-TMDSO interface for 2 h in aqueous solutions of varying pH (pH 1, 3, 7, 10, 14). While no change of Θ was observed between pH 1 and 10, strong basic solutions remove the p-TMDSO film and shift the resonance angle almost back to that of pure gold.

Finally, contact angle measurements were used to follow the changes in the wetting properties of the surface coated with p-TMDSO before and after exposure to acid and base aqueous solutions. The as-deposited p-TMDSO surface displays a water contact angle of 68°. After immersion in 0.1 M H₂SO₄ (pH 1)

for 2 h at room temperature, the contact angle increased to 82°. This is in agreement with the XPS results showing a decrease of the carbonyl content, which confers a hydrophilic character to the surface. On the other hand, immersion of the sample in 0.1 M NaOH for 2 h at room temperature led to a slight decrease of the contact angle. A value of 64°, close to the water contact angle of the as-deposited film, was observed in this case. Again the results are in accordance with the XPS and the SPR results.

4. Conclusion

We have demonstrated that thin organosilicon polymer films (p-TMDSO) on gold substrates can be easily prepared using plasma polymerization. The resulting interface was characterized using AFM, XPS, SPR, contact angle and electrochemical measurements. The gold/p-TMDSO interface showed appreciable SPR response comparable to the signal obtained from a naked gold substrate. Furthermore, the determination of the resonance angle (Θ) allowed the investigation of the stability of the gold/p-TMDSO interface over time when immersed in acidic or basic aqueous solutions. The formation of homogenous and packed organosilicon layers on gold SPR chips was corroborated by electrochemical measurements. Cyclic voltammetry underlined the barrier behavior of the polymer layer.

The possibility offered by the plasma treatment to control the surface chemical composition and termination will open the door to a new class of functional SPR chips.

Acknowledgements

The financial support by the Agence Nationale de la Recherche (“LSPR” project), the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), the Minister of Education and Research and the Nord-Pas-de Calais region are gratefully acknowledged for financial support.

References

- [1] T. Begou, B. Beche, A. Goullet, J.P. Landesman, A. Granier, C. Cardinaud, E. Gaviot, L. Camberlein, N. Grossard, G. Jézéquel, J. Zyss, *Opt. Mater.* 30 (2007) 657–661.
- [2] P.K. Tien, G. Smolinsky, R.J. Martin, *Appl. Opt.* 11 (1972) 637.
- [3] J.P. Lock, K.K. Gleason, *Appl. Opt.* 44 (2005) 1691.
- [4] T.F. Wang, T.J. Lin, D.J. Yang, J.A. Antonelli, H.K. Yasuda, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 291.
- [5] G. Grundmeier, P. Thiermann, J. Carpentier, N. Shirtcliffe, M. Stratmann, *Thin Solid Films* 446 (2004) 61.
- [6] F. Fracassi, R. d’Agostino, F. Palumbo, E. Angelini, S. Grassini, F. Rosalbino, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 107.
- [7] A. Zenasni, P. Raynaud, S. Sahli, S. Rebiai, Y. Segui, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 162.

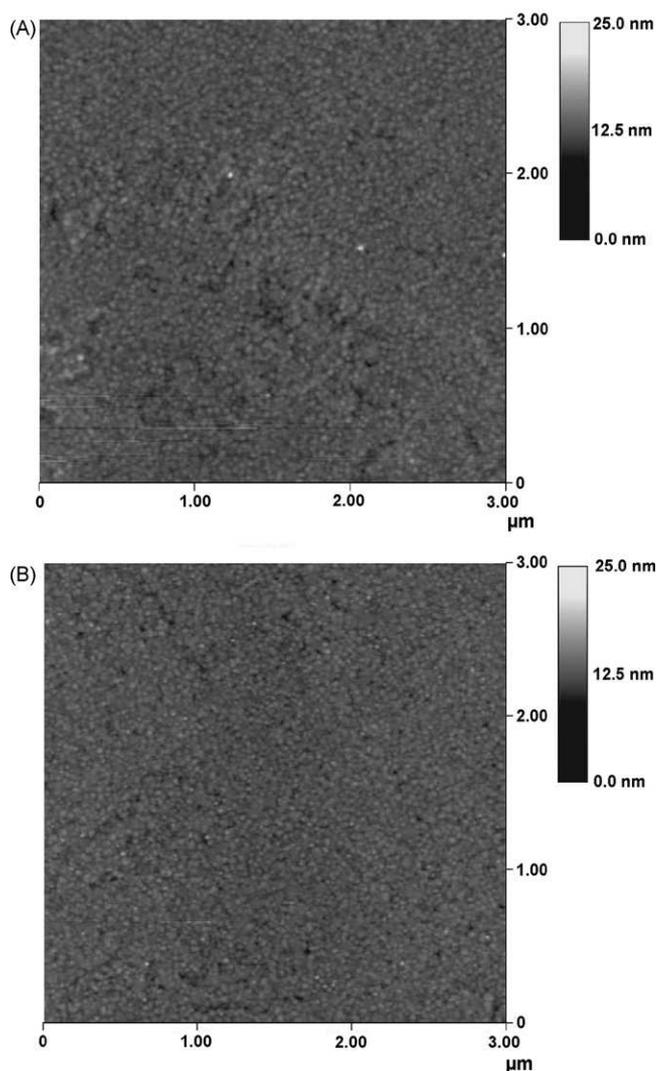


Fig. 6. AFM topographic images of a 50 nm thick polycrystalline gold film deposited on glass with 5 nm titanium adhesion layer coated with 9.0 nm of p-TMDSO after immersion for 2 h in 0.1 M H₂SO₄ (pH 1) (A), and in 0.1 M NaOH (pH 14) (B).

- [8] J. Kim, M.S. Hwang, Y.-H. Kim, Y. Lee, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5.
- [9] E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet, L. Cot, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 326.
- [10] B. Janocha, D. Hegemann, C. Oehr, H. Brunner, F. Rupp, J. Geisgerstorfer, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 1051.
- [11] M. Lehocky, P.F.F. Amaral, P. Stahel, M.A.Z. Coelho, A.M. Barros-Timmons, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 360.
- [12] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergeraux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Plasma Process. Polym.* 3 (2006) 100.
- [13] A. Bousquet, A. Granier, A. Goulet, J.P. Landesman, *Thin Solid Films* 514 (2006) 45.
- [14] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goulet, F. Gaboriau, G. Turban, *Thin Solid Films* 359 (2000) 188.
- [15] A. Mackova, V. Perina, V. Hnatowicz, Z. Stryhal, J. Pavlik, M. Svec, A. Quede, P. Supiot, G. Borvon, A. Granier, P. Raynaud, *Surf. Sci.* 566 (2004) 1143.
- [16] N. Zhang, R. Schweiss, Y. Zong, W. Knoll, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2869.
- [17] F. Chao, M. Costa, A. Tadjeddine, *J. Electroanal. Chem.* 329 (1992) 313.
- [18] J.G. Gordon, S. Ernst, *Surf. Sci.* 101 (1980) 499.
- [19] A. Baba, M.-K. Park, R.C. Advincula, W. Knoll, *Langmuir* 18 (2002) 4648.
- [20] R. Georgiadis, K.A. Peterlinz, J.R. Rahn, A.W. Peterson, J.H. Grassi, *Langmuir* 16 (2000) 6759.
- [21] X. Kang, G. Cheng, S. Dong, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 489.
- [22] T.M. Chinowsky, S.B. Saban, S.S. Yee, *Sens. Actuators B* 35–36 (1996) 37.
- [23] D.G. Hanken, R.M. Corn, *Anal. Chem.* 69 (1997) 3665.
- [24] R.J. Heaton, A.W. Peterson, R. Georgiadis, *PNAS* 98 (2001) 3701.
- [25] Y. Iwasaki, T. Horiuchi, O. Niwa, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1595.
- [26] A.W. Peterson, L.K. Wolf, R. Georgiadis, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14601.
- [27] U. Schlecht, Y. Nomura, T. Bachmann, I. Karube, *Bioconjugate Chem.* 13 (2002) 188.
- [28] A.J. Thiel, A.G. Fructos, C.E. Jordan, R.M. Corn, L.M. Smith, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4948.
- [29] R. Georgiadis, K.A. Peterlinz, A.W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3166.
- [30] K.A. Peterlinz, R.M. Georgiadis, T.M. Herne, M.J. Tarlov, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3401.
- [31] L.M. Smith, M.J. Wanat, Y. Cheng, S.V.P. Barreira, A.G. Fructos, R.M. Corn, *Langmuir* 17 (2001) 2502.
- [32] A.W. Peterson, R.J. Heaton, R. Georgiadis, *Nucleic Acids Res.* 29 (2001) 5163.
- [33] B.P. Nelson, T.E. Grimsrud, M.R. Liles, R.M. Goodman, R.M. Corn, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1.
- [34] M. Veiseh, M.H. Zareie, M. Zhang, *Langmuir* 18 (2002) 6671.
- [35] F.S. Damos, R.C.S. Luz, L.T. Kubota, *Langmuir* 21 (2005) 602.
- [36] H.-B. Pyo, Y.-B. Shin, M.-G. Kim, H.C. Yoon, *Langmuir* 21 (2005) 166.
- [37] E.A. Smith, W.D. Thomas, L.L. Kiessling, R.M. Corn, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6140.
- [38] E.A. Smith, M.J. Wanat, Y. Cheng, S.V.P. Barreira, A.G. Frutos, R.M. Corn, *Langmuir* 17 (2001) 2502.
- [39] L.S. Jung, C.T. Campbell, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11168.
- [40] E. Fortin, Y. Defontaine, P. Mailley, T. Livache, S. Szunerits, *Electroanalysis* 17 (2005) 495.
- [41] P. Guedon, T. Livache, F. Martin, F. Lesbre, A. Roget, G. Bidan, Y. Levy, *Anal. Chem.* 72 (2000) 6003.
- [42] S. Szunerits, N. Knorr, R. Calemczuk, T. Livache, *Langmuir* 20 (2004) 9236.
- [43] S. Szunerits, R. Boukherroub, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 439.
- [44] S. Szunerits, R. Boukherroub, *Langmuir* 22 (2006) 1660.
- [45] S. Szunerits, Y. Coffinier, S. Janel, R. Boukherroub, *Langmuir* 22 (2006) 10716.
- [46] P. Supiot, C. Vivien, M. Aimard, R. Sumera, B. Bocquet, *High Temp. Mater. Process.* 9 (2005) 287.
- [47] T. Wink, S.J. Van Zuilen, A. Bult, W.P. van Bennekom, *Anal. Chem.* 70 (1998) 827.
- [48] R.P.H. Kooyman, A.T.M. Lenferink, R.G. Eenink, J. Greve, *Anal. Chem.* 63 (1991) 83.
- [49] C. Amatore, *Electrochemistry at Ultramicroelectrodes*, in: I. Rubinstein (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1995.
- [50] C. Amatore, J.M. Saveant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.* 147 (1983) 39.
- [51] C. Cannes, F. Kanoufi, A.J. Bard, *Langmuir* 18 (2002) 8134.

Films polymères organosiliciés multifonctionnels déposés et modifiés dans un réacteur duplex en post-décharge d'un plasma micro-onde

Les polymères organosiliciés déposés à partir de la décomposition du monomère TMDSO dans une post-décharge d'un plasma d'azote présentent des propriétés attrayantes pour des applications demandant des vitesses de dépôts élevées. Ces polymères, ayant une structure siloxane, ont été étudiés pour différentes conditions de débits de gaz TMDSO/O₂ (Monomère/gaz de transport), de puissances transmises, et pour des épaisseurs allant de quelques dizaines de nm à 30 µm à l'aide de différentes techniques d'analyse (Réflectométrie, IRTF, XPS, Ellispométrie, MFA, MEB,...)

Un mécanisme de polymérisation a été proposé en se basant sur l'étude des vibrations des liaisons Si-O-X (X=O, C) et Si-H détectées par spectroscopie infrarouge. Nous avons pu en effet constater les variations de l'abondance relative des formes des types « cage » et « linéaire » dans le polymère. La liaison Si-H s'est révélée particulièrement sensible à ces changements d'environnement. La visualisation du cône de réaction a permis, au travers d'une analyse du transport des gaz, de dégager des éléments de compréhension sur la décomposition du monomère. Cette étude suggère un mécanisme de polymérisation alternatif associant la formation des radicaux peroxydes par action de l'oxygène moléculaire et celle des atomes d'azote fortement présents dans une telle post-décharge.

La transformation réalisée dans le même réacteur afin d'obtenir notamment une couche moins rugueuse en milieu oxydant (post-décharge N₂/O₂) modifie bien le matériau en le rendant plus réticulé avec formation d'une couche de silice vitreuse à la surface. Un modèle simple de détermination de l'épaisseur de cette dernière, fondé sur la spectroscopie infrarouge, a été proposé en intégrant l'épaisseur initiale du film, le temps de traitement et un élément nouveau, la contraction globale du film.

Mots-clés : Polymérisation plasma, Organosilicié, Tétraméthyledisiloxane, RPECVD, Post-décharge lointaine, IRTF, Oxydation, Post-traitement, réacteur duplex.

Multifunctional organosilicon polymer films deposited and modified in a duplex reactor in the afterglow of a microwave plasma

Organosilicon polymers deposited from the decomposition of the TMDSO monomer in a nitrogen plasma afterglow show attractive properties for applications needing high growth rates. These polymers, having a siloxane structure, were deposited and studied under various conditions of gas flows TMDSO/O₂ (Monomer/vector gaz), power, and for thicknesses ranging from tens nm to 30 μm by means of various technics of analysis (Reflectometry, FTIR, XPS, Ellispometry, AFM, TEM).

A mechanism of polymerization based on the study of the vibrations of the bonds Si-O-X (X=O, C) and Si-H detected by infrared spectroscopy was proposed. We were indeed able to make evidence the variations of the relative abundance of the forms of type "ring" and "linear" in the polymer. The Si-H bond was shown to be sensitive to these changes of environment. Imaging on the reaction cone allowed, by analysis of the gaz transport, to provide some further elements of understanding about the decomposition of the monomer. This study suggests an additional mechanism associating the formation of the radicals peroxides produced by direct reactions involving both the molecular oxygen and nitrogen atoms which are strongly present in such a post-discharge.

The transformation realized within the same reactor, in order to reduce roughness layer, in oxidizing environment (post-discharge N₂/O₂) modifies effectively the material by re-enforcement of the crosslinking with formation of a superficial silica-like layer. A simple model for prediction of the thickness of this layer, based on the infrared spectroscopy, was proposed on the basis of the initial thickness of the film, the time of treatment and a new element, the global contraction of the film.

Keywords : Plasma polymerization, Organosilicon, Tetramethyldisiloxane, RPECVD, Remote post-discharge, FTIR, Oxydation, Post-treatment, Duplex reactor.