

Titre: Etude ellipsométrique de l'interface entre des substrats
polymériques et des couches optiques déposées par plasma

Auteur: Adam Bergeron

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bergeron, A. (1998). Etude ellipsométrique de l'interface entre des substrats
polymériques et des couches optiques déposées par plasma [Master's thesis,
École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/6876/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6876/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Ludvik Martinu
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE ELLIPSOMÉTRIQUE
DE L'INTERFACE ENTRE DES SUBSTRATS POLYMÉRIQUES
ET DES COUCHES OPTIQUES DÉPOSÉES PAR PLASMA

ADAM BERGERON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
NOVEMBRE 1998

© Adam Bergeron, 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-38658-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE ELLIPSOMÉTRIQUE
DE L'INTERFACE ENTRE DES SUBSTRATS POLYMÉRIQUES
ET DES COUCHES OPTIQUES DÉPOSÉES PAR PLASMA

présenté par: BERGERON Adam

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. WERTHEIMER Michel R., Ph.D., président

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme LACROIX Suzanne, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Un énorme merci à Ludvik, un directeur de recherche hors pair. Merci de m'avoir tant appris, stimulé, poussé au perfectionnement. Je souhaite qu'il me serve de modèle dans ma vie professionnelle.

Un merci chaleureux à Jolanta, qui mériterait de voir son nom apparaître en couverture de ce mémoire. Merci pour son aide inestimable avec les mesures XPS et AFM, ainsi que pour les tests de solubilité. Merci pour son support et ses conseils. Merci de prendre si bien soin des étudiants.

Un merci très spécial à Daniel, qui m'a beaucoup appris et beaucoup aidé.

Un merci double à Gilles pour l'aide technique la plus efficace qui soit. Parfois, on se demande si il n'y a pas un Gilles jumeau, ou un triplet, à voir la quantité de travail qu'il peut abattre à lui seul.

Un merci plein de respect pour Mike, la référence du Laboratoire de Plasma, de qui il y a tant à apprendre.

Un merci souriant à tous les membres présents et passés du groupe, qui m'ont aidé par leurs discussions et en ayant fait du laboratoire un lieu agréable: Abdel-Basset, Alexandru, Argemiro, Dan, David, George, Gregory, Hubert, Oleg, Mohammed, Sigrid...

Un merci intéressé au CRSNG, le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie, qui a contribué à ce travail en payant l'épicerie et les factures d'électricité.

Un merci emballé à OCLI, la compagnie qui m'a accueilli en visite au début de ce travail et veut bien m'accueillir à nouveau pour mes débuts professionnels.

Un tendre merci à la personne la plus importante: Eveline. Merci pour son soutien, son aide, son sourire, sa présence...

RÉSUMÉ

La fabrication de revêtements optiques sur des substrats polymériques présente de nombreux défis, notamment le contrôle de l'adhérence. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) pourrait répondre à ces défis. Il offre la possibilité de structurer l'interface par le biais de prétraitements et de l'interaction du plasma avec le substrat polymérique.

Ce travail fait usage de l'ellipsométrie spectroscopique pour analyser l'interface formée entre des revêtements optiques déposés par PECVD et des substrats polymériques pouvant être prétraités pour améliorer l'adhérence. Plusieurs techniques complémentaires sont aussi mises à contribution: la spectrophotométrie, la spectroscopie des photoélectrons par rayons X (XPS), la microscopie à force atomique et la microscopie électronique en transmission (MET). Les résultats obtenus ex-situ sont en partie validés par des mesures spectroellipsométriques in-situ.

Ainsi, des substrats de polycarbonate (PC) et de téraphthalate de polyéthylène (PET) de qualité optique ont été prétraités dans des plasmas micro-onde d'azote et d'hélium. Les surfaces vierges ou traitées ont ensuite été couvertes par des couches de $\text{SiN}_{1.3}$ et de SiO_2 obtenues par PECVD en mode double-fréquence (micro-ondes/radio-fréquences). Ces couches sont envisagées pour la fabrication de revêtements optiques.

Sur le PC prétraité, on observe une couche réticulée à la surface. Selon les conditions de traitement, cette couche peut s'étendre sur plus de 50 nm sur lesquels l'indice de réfraction augmente graduellement d'environ 2 à 3 %. Sur le PET prétraité, on observe plutôt une diminution de l'indice de réfraction effectif à la surface, attribuée en partie à la restructuration et la dégradation du polymère.

Lorsque le PC et le PET sont couverts par des couches de $\text{SiN}_{1.3}$ ou de SiO_2 , les mesures ellipsométriques mettent en évidence des régions interfaciales ayant des propriétés optiques distinctes de la couche et du substrat. Ces régions de transition présentent des indices de réfraction inférieurs à ceux de la couche finale. Elles peuvent s'étendre sur 50 à 100 nm environ, selon le cas. Les régions de transitions observées sont généralement plus étroites sur un polymère prétraité. Pour le PC prétraité, le modèle optique permet aussi de mettre en évidence la région réticulée à la surface du polymère. Les interfaces structurées ainsi observées sont associées à des interphases, soit des régions de structure et de composition distinctes entre le substrat organique et la couche inorganique déposée.

Finalement, la validité et la précision des analyses ellipsométriques sont discutées, de même que l'importance des structures interfaciales pour les filtres optiques éventuels.

ABSTRACT

Fabrication of optical films on plastic substrates presents a considerable challenge, due to the necessity to control adhesion and the optical properties of the interface. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) can be an answer to these challenges. This process allows one to structure the interface via pretreatments, that is via the interaction between plasma and the polymeric material.

In this work, we use spectroscopic ellipsometry to analyse the interfaces formed between PECVD deposited optical coatings and polymeric substrates, which can be pretreated to enhance adhesion. Several complementary characterization tools are also used: spectrophotometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). Some ex-situ results are validated by in-situ spectroscopic ellipsometry.

Substrates used are optical grade polycarbonate (PC) and polyethylene terephthalate (PET). Pretreatments are performed in pure helium or nitrogen microwave plasmas. Treated or untreated surfaces are then coated with $\text{SiN}_{1.3}$ and SiO_2 , obtained by PECVD in a dual frequency mode (MW/RF).

A crosslinked layer is observed at the plasma-treated PC surface. Depending on treatment conditions, this skin can extend over a depth of more than 50 nm, over which the refractive index rises gradually toward the surface, by about 2-3%. For plasma-treated PET, a decrease of the refractive index is observed near the surface. This is attributed partly to restructuring and degradation of the polymer.

When PC and PET are coated with $\text{SiN}_{1.3}$ or SiO_2 , ellipsometric measurements show interfacial regions with optical properties which differ both from the bulk and from the resulting film material. These transition regions present lower refractive indices than the

resulting film material. They can extend over depths of about 50 to 100 nm, depending on the coating, the substrate and the pretreatment. Generally, transition regions are shallower for plasma-treated substrates. For plasma-treated PC, the optical model shows a structured interfacial region composed of the crosslinked layer in the polymer and the transition region in the film. The interfaces observed are associated with interphases, regions with structure and composition distinct from the organic substrate and the inorganic coating.

Finally, the validity and precision of the ellipsometric analysis are discussed, as is the importance of the observed interfacial regions for optical filter fabrication.

3.1.1	Création et justification du modèle optique.....	59
3.1.2	Résultats pour le polycarbonate.....	60
3.1.3	Discussion des résultats ellipsométriques pour le polycarbonate.....	63
3.1.4	Résultats pour le PET.....	67
3.1.5	Discussion des résultats ellipsométriques pour le PET.....	70
3.2	Étude in-situ de prétraitements sur polycarbonate.....	71
3.3	Autres techniques de caractérisation.....	74
3.3.1	Analyse XPS.....	74
3.3.2	Analyse AFM.....	77
3.3.3	Test de solubilité.....	80
3.4	Discussion globale de l'étude des prétraitements.....	82
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'INTERFACE COUCHE/SUBSTRAT.....		83
4.1	Caractérisation optique.....	83
4.2	Observations TEM.....	91
4.3	Étude in-situ de dépôts de $\text{SiN}_{1,3}$ sur polycarbonate.....	93
4.4	Discussion de la structure de l'interface.....	101
CHAPITRE V : EFFETS DE L'INTERFACE SUR LES FILTRES OPTIQUES.....		107
5.1	Les filtres interférentiels.....	107
5.2	Simulations.....	109
5.3	Tests avec des couches antiréfléchissantes.....	112
5.3.1	Parenthèse sur l'absorption d'eau.....	114
CONCLUSION.....		116
BIBLIOGRAPHIE.....		121

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Propriétés du polycarbonate.

Tableau 2.2 Propriétés du téréphtalate de polyéthylène.

Tableau 2.3 Conditions expérimentales pour les prétraitements plasmas.

Tableau 2.4 Conditions expérimentales normales pour les dépôts effectués.

Tableau 2.5 Les différentes séries de dépôts.

Tableau 2.5 - Conditions expérimentales des dépôts pour l'étude in-situ.

Tableau 4.1 Résumé des analyses des couches déposées.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Structure schématique de l'interface polymère/dépôt plasma.

Figure 1.2 Représentation schématique de l'information accessible par ellipsométrie spectroscopique, pour un échantillon hypothétique.

Figure 1.3 Schéma du processus itératif d'optimisation.

Figure 1.4 L'ellipsomètre VASE de J.A. Woollam Co.

Figure 1.5 Changement d'état de polarisation de la lumière à la surface d'un échantillon hypothétique.

Figure 1.6 Résumé partiel de la notation de Jones pour des surfaces planes.

Figure 1.7 Représentation schématique de l'ellipsométrie à analyseur rotatif.

Figure 1.8 Résumé de l'algorithme pour la méthode de Levenberg-Marquardt

Figure 1.9 Différents modèles de milieux effectifs

Figure 2.1 Structure chimique du polycarbonate.

Figure 2.2 Mesure ellipsométriques sur le polycarbonate.

Figure 2.3 Transmittance du polycarbonate telle que mesurée avec le spectrophotomètre λ -19 de Perkin-Elmer.

Figure 2.4 Dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour le polycarbonate.

Figure 2.5 Structure chimique de téréphthalate de polyéthylène.

Figure 2.6 Mesures ellipsométriques sur le PET, supposant un matériau isotrope.

Figure 2.7 Transmittance du PET telle que mesurée avec le spectrophotomètre λ -19 de Perkin-Elmer.

Figure 2.8 Dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour le PET, en négligeant l'anisotropie optique.

Figure 2.9 Mesures ellipsométriques généralisées sur le PET en fonction de l'angle d'incidence, à la longueur d'onde de 500 nm.

Figure 2.10 Angles définissant l'orientation des axes optiques.

Figure 2.11 Différence entre les mesures ellipsométriques spectroscopiques généralisées et notre modèle.

Figure 2.12 Les différences d'indices de réfraction n_y-n_x et n_x-n_z en fonction de la longueur d'onde.

Figure 2.13 Propriétés optiques spectrales du PET selon ses différents axes optiques.

Figure 2.14 Le réacteur plasma double-fréquence.

Figure 2.15 Configuration du réacteur pour les mesures in-situ.

Figure 3.1 Modèles optiques pour l'analyse ellipsométrique des prétraitements.

Figure 3.2 Exemples de mesures ellipsométriques pour un prétraitement d'azote sur PC.

Figure 3.3 Évolution des paramètres n et d en fonction du temps de traitement pour le PC dans les plasma d'azote et d'hélium.

Figure 3.4 Mesures détaillées de l'absorption dans l'UV, suite au prétraitement d'azote du polycarbonate.

Figure 3.5 Mesures ellipsométriques et données générées du modèle pour un prétraitement d'hélium sur PET.

Figure 3.6 Les modèles optiques utilisés pour les prétraitements du PET.

Figure 3.7 Évolution des paramètres n et d en fonction du temps de prétraitements pour le PET dans les plasma d'azote et d'hélium.

Figure 3.8 Évolution de la transmittance optique avec le temps de prétraitement du PET.

Figure 3.9 Évolution des paramètres ellipsométriques pendant des prétraitements du PC dans des plasmas RF d'azote et d'hélium (longueur d'onde 800 nm).

Figure 3.10 Mesures spectroscopiques in-situ, avant et après les prétraitements du PC dans des plasmas RF d'azote et d'hélium.

Figure 3.11 Spectres XPS à haute résolution des pics de carbone et d'oxygène sur une surface de PC, avant et après un prétraitement d'azote de 5 min.

Figure 3.12 Spectres XPS à haute résolution des pics de carbone et d'oxygène sur une surface PET, avant et après un prétraitement d'hélium de 5 min.

Figure 3.13 Évolution de la topographie de la surface du PC avec le temps de traitement d'hélium, telle qu'observée par AFM.

Figure 3.14 Évolution de la topographie de la surface du PET selon le traitement (azote ou hélium), telle qu'observée par AFM.

Figure 3.15 Image AFM d'une surface PET non-traitée.

Figure 3.16 Diminution de la solubilité du polycarbonate dans l'acétone après un prétraitement plasma.

Figure 4.1 Les modèles d'interface considérés.

Figure 4.2 Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur polycarbonate non-traité (angle d'incidence de 65°).

Figure 4.3 Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur polycarbonate prétraité dans un plasma d'azote (angle d'incidence 55°).

Figure 4.4 Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PET non-traité (angle d'incidence de 60°).

Figure 4.5 Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PET prétraité dans un plasma d'azote (angle d'incidence de 60°).

Figure 4.6 Comparaison entre une observation MET en coupe et la caractérisation optique ex-situ.

Figure 4.7 Évolution des paramètres ellipsométriques pendant un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, sans prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Figure 4.8 Évolution des paramètres ellipsométriques pendant un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, après un prétraitement dans un plasma RF d'azote ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Figure 4.9 Trajectoire $\Psi(\Delta)$ pour le dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sans prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Figure 4.10 Trajectoire $\Psi(\Delta)$ pour le dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ avec prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Figure 4.11 Profil de l'indice de réfraction pour un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, sans prétraitement.

Figure 4.12 Profil de l'indice de réfraction pour un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, avec prétraitement RF d'azote.

Figure 4.13 Évolution des épaisseurs et des taux de dépôts en fonction du temps pour les couches de $\text{SiN}_{1.3}$ avec et sans prétraitement.

Figure 4.14 Structure schématique de l'interface polycarbonate/ $\text{SiN}_{1.3}$, avec ou sans prétraitement.

Figure 4.15 Structure schématique de l'interface polycarbonate/ SiO_2 , avec et sans prétraitement.

Figure 4.16 Structure schématique de l'interface PET/ $\text{SiN}_{1.3}$, avec et sans prétraitement.

Figure 5.1 Exemples de filtres optiques typiques.

Figure 5.2 Simulations de l'effet de l'interface structurée sur les performances d'un filtre passe-bande et d'un antireflet simple.

Figure 5.3 Analyse d'un antireflet déposé sur PC par PECVD.

Figure 5.4 Performance de l'antireflet précédent (angle d'incidence de $7,5^\circ$).

Figure 5.5 Évolution de la performance de l'antireflet.

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

AFM	«atomic force microscopy», microscopie à force atomique
EMA	«effective medium approximation», approximation de milieu effectif
FOM	«figure of merit», mesure de la sensibilité d'un paramètre ajusté
MET	microscopie électronique en transmission
MSE	«mean squared error», erreur quadratique moyenne
MW	«microwave», micro-onde
PC	polycarbonate
PECVD	«plasma enhanced chemical vapor deposition», dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PET	téréphthalate de polyéthylène
RF	radiofréquence
sccm	«standard cubic centimeter per second», unité de débit
SCL	«standard 90% confidence limit», intervalle de confinement standard de 90%
VASE	«variable angle spectroscopic ellipsometry», ellipsométrie spectroscopique à angle variable
XPS	«X-ray photoelectron spectroscopy», spectroscopie photoélectronique par rayons X
VUV	«vacuum ultraviolet», photons ultraviolets sous 200 nm environ
WBL	«weak bondary layer», couche frontière faible
A	angle azimutal définissant l'orientation de l'analyseur de l'ellipsomètre
a	paramètre de maille de la structure de Clausius-Mosotti
α , b, c	paramètres des courbes de dispersion de Cauchy
B	équivalent du champ électrique pour l'admittance totale d'un système optique
C	équivalent du champ magnétique pour l'admittance totale d'un système optique
C_{jk}	élément de la matrice de covariance
d, e, f	paramètres des courbes d'absorption d'Urbach
d	dans le modèle optique des prétraitements, profondeur affectée
d_j	épaisseur physique de la j ^{ème} couche d'un système optique

D	réponse diélectrique macroscopique, vecteur déplacement
E	champ électrique macroscopique
$\mathbf{e}(\mathbf{r})$	champ électrique local microscopique
E	énergie des photons dans les dispersions de Lorentz et Drude
E	champ électrique
E_D	amplitude du champ électrique mesuré au photodétecteur de l'ellipsomètre
E_i	champ électrique appliqué dans la structure cubique de Clausius-Mosotti
E_{loc}	champ électrique local
f_0	fréquence de rotation de l'analyseur de l'ellipsomètre
f_a, f_b	fractions volumiques des deux phases d'un milieu effectif
g, h, E_C	paramètres de l'oscillateur de Lorentz
g	facteur de dépolarisation
H	dans un filtre optique, couche quart-d'onde d'indice de réfraction élevé
H	champ magnétique
I_D	intensité lumineuse mesurée au photodétecteur de l'ellipsomètre
k	coefficient d'extinction, partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe
L	dans un filtre optique, couche quart-d'onde d'indice de réfraction bas
M	nombre de paramètres ajustés dans une analyse ellipsométrique
n	densité volumique des points de la structure de Clausius -Mosotti
n	indice de réfraction, partie réelle de l'indice de réfraction complexe
n_0	indice de réfraction d'un milieu d'incidence non-absorbant
\tilde{N}	indice de réfraction complexe
\tilde{N}_0	indice de réfraction complexe du milieu d'incidence
\tilde{N}_1	indice de réfraction complexe du milieu de transmission
N	nombre de paires (Ψ, Δ) utilisées dans une analyse ellipsométrique
P_{RF}	puissance radio-fréquentielle
P_{MW}	puissance micro-onde
p	pression dans le système plasma
P	angle azimutal définissant l'orientation du polariseur de l'ellipsomètre
$\mathbf{p}(\mathbf{r})$	moment dipolaire local microscopique

\mathbf{P}	moment dipolaire macroscopique
q, r	paramètres du modèle de Drude pour la dispersion due aux électrons libres
R_p	coefficient complexe de réflexion de Fresnel pour la polarisation parallèle
R_s	coefficient complexe de réflexion de Fresnel pour la polarisation perpendiculaire
\mathbf{R}_a	position d'une maille dans le modèle de Clausius-Mosotti
S_{jk}	élément de la matrice de corrélation
t	temps
V_B	tension d'autopolarisation («bias voltage»)
x	position dans un profil AFM
y	admittance optique
y_0	admittance du milieu d'incidence dans un système optique multicouche
y_1	admittance du milieu d'incidence dans le cas d'une seule interface
y_2	admittance du milieu de transmission
y_j	admittance de la j ème couche d'un système optique
y_{sub}	admittance du substrat dans un système optique
Y	admittance totale d'un système optique multicouche
α_{kl}	éléments de la matrice de «courbure» («curvature matrix»)
α_k, α_k	paramètres ajustés dans le modèle optique
α	polarisabilité
α, β	coefficients de Fourier du signal mesuré par l'ellipsomètre
δ_j	épaisseur de phase pour la j ème couche d'un système optique
Δ	deuxième angle ellipsométrique, terme de phase
Δ^{exp}	valeur de Δ mesurée expérimentalement
Δ^{mod}	valeur de Δ générée du modèle optique
ϵ	permittivité
ϵ_r	permittivité relative
ϵ_a, ϵ_b	permittivités de deux phases différentes dans un milieu effectif
ϵ_m	permittivité du milieu dans lequel baignent les phases d'un milieu effectif
η_s	admittance à incidence oblique pour la polarisation parallèle

η_p	admittance à incidence oblique pour la polarisation perpendiculaire
η_j	admittance à incidence oblique pour la j ⁱ ème couche d'un système optique
η_{sub}	admittance à incidence oblique du substrat d'un système optique
η_o	admittance à incidence oblique du milieu d'incidence d'un système optique
λ	longueur d'onde
θ_o	angle d'un rayon lumineux dans le milieu d'incidence
θ_1	angle d'un rayon lumineux dans le milieu de transmission
θ	angle d'un rayon lumineux dans une couche d'un système optique multicouche
ρ	rapport des coefficients de réflexion complexes de Fresnel pour les polarisation parallèle et perpendiculaire
$\sigma_{\Psi, i}$	écart-type expérimental sur la i ^{ème} valeur de Ψ
$\sigma_{\Delta, i}$	écart-type expérimental sur la i ^{ème} valeur de Δ
ξ	admittance du vide
Ψ	premier angle ellipsométrique, terme d'amplitude
Ψ^{exp}	valeur de Ψ mesurée expérimentalement
Ψ^{mod}	valeur de Ψ générée du modèle optique

INTRODUCTION

L'interférence optique dans les films minces est responsable de certaines des plus jolies couleurs observées dans la nature. Qu'on pense à l'irisé d'une bulle de savon ou aux vifs coloris de nombreux papillons et de certains oiseaux. On a cependant tendance à oublier le nombre impressionnant d'applications dans lesquelles l'humain met à profit ces principes simples, et donc l'importance technologique du domaine des revêtements optiques.

Ceux-ci sont utilisés dans toute application où l'on désire modifier les propriétés optiques de transmission ou de réflexion à une interface entre deux milieux. Ils améliorent les performances et sont nécessaires dans les dispositifs les plus divers [1]. Dans notre vie de tous les jours, on peut penser aux antireflets de nos lunettes ou aux dispositifs anti-falsification de nos billets de banque [2,3]. On peut aussi penser aux miroirs diélectriques ou aux filtres qui se cachent dans divers appareils comme les télécopieurs ou les lasers. Des lentilles en tous genres doivent être couvertes pour en contrôler les reflets, dans les microscopes, télescopes, caméras... Les revêtements optiques sont utilisés dans les domaines des écrans d'affichage et des panneaux solaires. Ils trouvent leur place dans des applications décoratives, dont certaines assez nouvelles, comme une peinture d'auto aux reflets changeants et indéfinissables produite par une compagnie californienne. Une proportion importante de toutes les fenêtres produites aujourd'hui sont couvertes pour contrôler la luminosité et l'énergie solaire de façon optimale. Depuis peu, une niche se développe pour des revêtements optiques de haute précision. Il s'agit de leur utilisation dans le domaine des télécommunications pour des filtres utilisés dans le démultiplexage en longueur d'onde (WDM).

Avant d'aller plus loin, on se doit de définir plus en détail ce qu'est un revêtement optique. C'est aussi loin que le début du 19^{ème} siècle que Fresnel élaborait les formules bien connues décrivant la réflexion de la lumière par une interface [4]. Avec le concept de réflexions multiples entre deux interfaces suggéré par Poisson, ces premiers développements de Fresnel ont servi les travaux d'autres scientifiques du 19^{ème} siècle tels Fabry et Perot [5]. Le domaine de l'utilisation de l'interférence pour façonner les caractéristiques spectrales de transmission et de réflexion était ainsi né. Il connut

cependant son véritable essor au milieu du vingtième siècle [6]. Aujourd'hui, les techniques de design de structures multicouches interférentielles sont bien développées et permettent de définir les caractéristiques spectrales les plus diverses. Plusieurs références font une bonne revue du domaine [7, 8, 9, 10].

Par ailleurs, de plus en plus de matériaux plastiques sont utilisés pour les applications les plus diverses, notamment en optique [11]. Ainsi, ils sont de plus en plus employés dans des applications où un revêtement optique doit être utilisé pour obtenir des propriétés particulières de transmission ou de réflexion de la lumière. Les revêtements optiques doivent alors répondre à plusieurs défis propres aux substrats polymériques [12].

L'adhérence peut être définie comme étant la résistance mécanique à la séparation de deux matériaux liés. Les polymères ayant des tensions de surface peu élevées, la simple tendance à l'énergie minimale veut qu'un matériau déposé à leur surface n'adhère généralement pas fortement. Les matériaux polymériques sont généralement peu durs et présentent une faible résistance mécanique à la rayure. La plupart des polymères ont une température de transition vitreuse assez basse. Ils ne supportent donc pas facilement les températures élevées atteintes dans plusieurs procédés de dépôt de couches minces. Plusieurs polymères sont sensibles aux rayonnements ultraviolets. La perméation de l'eau dans le polymère peut entraîner des inconvénients comme une dégradation de l'adhérence et de la performance des filtres optiques [13]. Les surfaces polymériques, enfin, sont souvent moins bien contrôlées que les surfaces cristallines: elles sont moins lisses, moins homogènes (à cause d'additifs par exemple), et la contamination peut y être problématique.

Le revêtement optique sur substrat polymérique et son procédé de fabrication doivent donc répondre à un ensemble de problématiques, dont l'adhérence n'est pas la moindre. Il devient avantageux d'avoir un revêtement véritablement multifonctionnel. Notre laboratoire envisage la fabrication de revêtements optiques à base de matériaux «siliciés» ($\text{SiN}_{1.3}$ et SiO_2 comme matériaux d'indices élevés et bas respectivement) obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) double fréquence [14, 15]. Déposés à basse température, ces revêtements durs et denses peuvent offrir une protection mécanique [16] et présenter une barrière efficace à la perméation de l'eau

[17, 18]. De plus, les surfaces des substrats polymériques peuvent être prétraitées in-situ par un plasma, ce qui favorise l'adhérence. Cette amélioration de l'adhérence à divers polymères, consécutive à une exposition à un plasma, a été démontrée et étudiée pour divers cas au cours des années [19, 20, 21, 22, par exemple]

Pour des couches ainsi déposées par PECVD, plusieurs observations effectuées dans notre laboratoire indiquent la présence d'une interface étendue entre la couche inorganique et le substrat polymérique [15, 23, 24]. Cette région interfaciale peut être désignée comme une «interphase», soit une région de structure et de composition distincte du substrat et de la couche [25]. La structure de la région interfaciale, ou de l'interphase, peut évidemment être influencée par un prétraitement plasma éventuel.

Dans le présent travail, on s'intéresse plus particulièrement à deux substrats polymériques, le polycarbonate (PC) et le téréphthalate de polyéthylène (PET). Ces deux substrats fort différents trouvent des applications nombreuses dans des domaines variés. Ces surfaces polymériques sont tour à tour prétraitées dans des plasmas d'azote et d'hélium. L'effet de tels prétraitements par plasma a déjà été étudié tant pour le PET [26, 27, 28, 29] que pour le PC [30, 31, 32]. Pour parler d'interface, il faut au moins deux matériaux mis en contact. Dans notre cas, les matériaux déposés sur les polymères sont les couches de nitrure de silicium ($\text{SiN}_{1.3}$) et d'oxyde de silicium (SiO_2) décrites précédemment. Ces deux matériaux sont déjà bien maîtrisés dans le laboratoire de procédés plasmas [6, par exemple].

Dans ce contexte, le défi majeur et le leitmotiv de la présente recherche est le contrôle de la région interfaciale entre le revêtement silicié et un substrat plastique (polycarbonate, téréphthalate de polyéthylène). Il s'agit de caractériser la région interfaciale du point de vue optique en vue de comprendre son mécanisme de formation, avec ou sans prétraitement plasma. Comme l'indique le titre du mémoire, cette recherche se veut donc en bonne partie un travail de caractérisation.

L'instrument privilégié pour cette caractérisation est l'ellipsométrie spectroscopique à angle d'incidence variable. D'excellents articles existent résumant les bases de l'ellipsométrie spectroscopique, ses possibilités, ses avantages et ses limites [33, 34, par

exemple]. Cette technique est devenue extrêmement populaire dans les dernières années pour l'analyse de matériaux les plus divers déposés en couches minces [35-41, par exemple]. Elle permet d'étudier les propriétés optiques et les épaisseurs de structures d'une ou plusieurs couches minces de matériaux les plus divers, avec une sensibilité à des épaisseurs aussi petites que le nanomètre. Les mesures ellipsométriques sont simples, rapides, non-destructives et peuvent être effectuées dans des conditions de pression et d'environnements quasi-arbitraires. Cependant, le véritable défi de l'ellipsométrie se trouve dans l'analyse des mesures afin d'en extraire de l'information utile.

L'utilisation de l'ellipsométrie dans l'étude de surfaces et d'interfaces avec des matériaux plastiques transparents s'avère un défi qui a encore été peu relevé. On se trouve aux frontières du développement de la technique. D'abord, on est amené à considérer des matériaux inhomogènes [42-45]. Ensuite, le traitement ellipsométrique de l'anisotropie optique, souvent présente avec des substrats polymériques, connaît des développements très récents [46, 47]. L'anisotropie optique dans les polymères occupe d'ailleurs une place assez importante dans un numéro récent de la revue «Thin Solid Films» présentant le compte rendu de la deuxième conférence internationale sur l'ellipsométrie spectroscopique [48-51]. Dans ce contexte, l'utilisation même de l'ellipsométrie présente un intérêt technique et scientifique.

Ce mémoire est divisé selon les étapes logiques et chronologiques de la recherche. On présente d'abord en détail l'ellipsométrie spectroscopique et l'appareil utilisé. Cela est jugé important puisqu'il s'agit du premier travail basé sur cette technique et effectué à l'École Polytechnique de Montréal. Une importance moindre est accordée à la description du système de dépôt plasma double fréquence et à la préparation des couches minces. De nombreux travaux et documents ont déjà été produits sur le sujet par le Laboratoire de Procédés Plasmas [52-54]. Les substrats utilisés sont ensuite caractérisés optiquement en détail. On étudie par la suite l'effet des prétraitements plasmas sur les surfaces polymériques, puis l'interface couche/substrat proprement dite. On s'intéresse enfin aux conséquences de nos conclusions sur le design de revêtements optiques.

CHAPITRE I

BASES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES

1.1 L'interaction du plasma avec une surface polymérique

L'environnement plasma est susceptible d'interagir fortement avec un substrat polymérique, tant au cours d'un traitement que lors du dépôt d'une couche. Le but de cette section est de décrire brièvement cette interaction et comment celle-ci peut mener à la formation d'une interface structurée, ou d'une interphase [25]. La bonne adhérence des dépôts PECVD sur substrats polymériques peut être expliquée grâce à cette structure [16].

Le plasma est composé de plusieurs éléments susceptibles d'agir sur une surface polymérique: ions, photons énergétiques, radicaux libres, électrons. La surface polymériques est affectée par une véritable synergie entre ces divers éléments.

Suivant l'exemple de Liston et al. [19], on peut distinguer quatre effets principaux d'un traitement plasma, dont l'action peut contribuer à l'amélioration de l'adhérence:

(i) Le nettoyage de la surface par l'enlèvement de la contamination organique.

La propreté des surfaces en jeu est généralement primordiale afin d'obtenir une bonne adhérence. Le plasma peut être utilisé pour nettoyer diverses surfaces. En particulier, un plasma contenant de l'oxygène est particulièrement efficace pour enlever la contamination organique. Or, quelques monocouches de celle-ci sont pratiquement inévitables sur toute surface ayant été exposée à l'air. Un avantage du nettoyage par le plasma est qu'il est effectué in situ. Le dépôt subséquent d'une couche peut être effectué dans le même système, sans remise à l'atmosphère.

(ii) La gravure du polymère, qui change la topographie de la surface.

Le résultat peut être une diminution ou une augmentation de la rugosité de surface, selon le plasma et le polymère en jeu. L'adhérence peut ainsi être favorisée par un meilleur ancrage mécanique de la couche déposée ou par une augmentation de la surface de contact disponible pour les liens chimiques couche/substrat.

(iii) La réticulation.

Les photons énergétiques (VUV) en particulier, mais aussi le bombardement ionique, peuvent mener à la réticulation de la surface de plusieurs polymères [19]. Des liens tels que les C-C ou C-H peuvent être brisés. Les chaînes polymériques indépendantes peuvent alors se réarranger en se branchant entre elles jusqu'à ce qu'il en résulte un réseau complètement réticulé. Ce processus mène à la formation d'une région durcie et mécaniquement stable à la surface. cela peut avoir un effet positif sur l'adhérence. Le processus de réticulation peut être en compétition avec une certaine dégradation par des bris de chaînes polymériques en des fragments de plus faibles poids moléculaire. À l'opposé d'une surface réticulée, une surface composée d'espèces de faible poids moléculaire peut présenter une cohérence mécanique moindre. Lorsqu'un film est déposé sur une telle surface, celle-ci constitue une couche interfaciale faible (WBL) qui pourrait contribuer à une piètre adhérence.

(iv) La modification de la structure chimique à la surface.

Il s'agit probablement de l'effet le plus observé et étudié [19-22, 26-32]. Sous l'action du plasma, de nouvelles fonctionnalités chimiques peuvent être introduites à la surface, favorisant la création de liens covalents forts entre le dépôt éventuel et le polymère.

Tous ces mécanismes sont susceptibles d'agir dès que la surface polymérique est mise en contact avec l'environnement plasma, lors d'un prétraitement d'une surface. Ils agissent également aux premiers instants du dépôt d'une couche. Le processus dans ce cas est plus complexe. Le plasma produit alors des espèces qui se déposent à la surface pour former la couche en croissance.

Lors des premiers instants du dépôt d'une couche, le plasma interagit avec le substrat polymérique. En particulier, les espèces organiques volatiles créées [55, 56] peuvent alors se mélanger et réagir dans le processus de dépôt. On peut ainsi voir la formation d'une interphase: une région interfaciale plus ou moins étendue, de composition intermédiaire entre celle du polymère et de la couche inorganique déposée. Un tel modèle phénoménologique de la formation d'une interphase est proposé par Da Silva et

al., du Laboratoire de procédés plasmas. Ce modèle est supporté par une solide étude multitechnique suggérant la présence d'une telle interphase, en particulier dans le cas de dépôts siliciés sur PET [23].

L'usage ou non d'un prétraitement plasma, ainsi que les conditions expérimentales de ce prétraitement, peuvent fortement influencer la formation de la région interfaciale au début du dépôt. La réticulation plus ou moins importante peut mener à une surface plus stable et moins susceptible d'interagir avec le plasma du dépôt, changeant les conditions de formation d'une interphase.

Par ailleurs, l'énergie de surface du polymère est modifiée par le prétraitement, ce qui peut changer le processus de nucléation de la couche. D'un point de vue thermodynamique, le substrat qu'on cherche à couvrir d'un dépôt cherchera à adopter la configuration la plus énergétiquement favorable. La plupart des polymères ayant une énergie de surface faible, le bilan énergétique peut être défavorable au remplacement de l'interface substrat/air par une interface substrat/couche. C'est une explication majeure des problèmes d'adhérence des couches polymériques. Une surface présentant une faible énergie de surface sera généralement moins bien «mouillée» par le matériau déposé. Il suffit de penser au principe des poêles anti-adhésives couvertes de Teflon. Or, un effet souhaité par le prétraitement plasma est l'augmentation de la tension de surface du polymère. De façon générale, on peut considérer que plus la tension de surface du substrat est faible plus la couche en formation aura tendance à former des îlots. Plus la tension de surface est élevée, plus la couche en formation pourra «mouiller» le substrat et le couvrir uniformément. Il s'agit bien sûr d'une vision un peu simpliste. Elle donne cependant une compréhension intuitive de la formation d'une couche mince sur une surface polymérique.

La figure 1.1 présente schématiquement la structure interfaciale complexe à laquelle on peut s'attendre pour nos dépôts plasma sur substrats polymériques.

Notre objectif est de vérifier la structure et l'épaisseur de la région interfaciale, et finalement de comprendre son évolution dynamique, à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique.

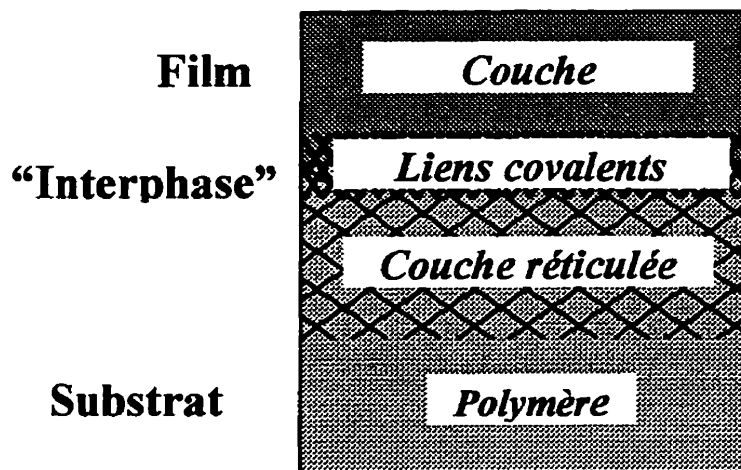


Figure 1.1 - Structure schématique de l'interface polymère/dépôt plasma.

1.2 L'ellipsométrie spectroscopique et la caractérisation optique

Dans ce travail, ce qu'on entend par caractérisation optique se résume par la détermination de l'indice de réfraction complexe, $\tilde{N}(\lambda)=n-ik$, d'un échantillon en fonction de la profondeur. Le spectre des longueurs d'onde d'intérêt s'étend de l'ultraviolet (300 nm) à l'infrarouge proche (1000 nm). Cela s'explique par des raisons techniques qui seront mentionnées plus loin, et se justifie par le fait que les revêtements optiques envisagés sont la plupart du temps utilisés pour la lumière visible.

La figure 1.2 montre schématiquement les informations théoriquement accessibles par notre caractérisation optique. Dans le cas le plus simple, l'échantillon est un substrat homogène avec une surface parfaitement plane et $\tilde{N}(\lambda)$ ne varie pas avec la profondeur. Pour un revêtement optique, un certain nombre de couches minces sont déposées sur le substrat et $\tilde{N}(\lambda)$ change de façon abrupte à chacune des interfaces. Les épaisseurs des couches sont alors des paramètres déterminés par la caractérisation. Or, pour des matériaux réels, les couches ne sont pas nécessairement homogènes et les interfaces pas

nécessairement abruptes. On peut en fait distinguer deux catégories de couches inhomogènes: accidentelles ou contrôlées.

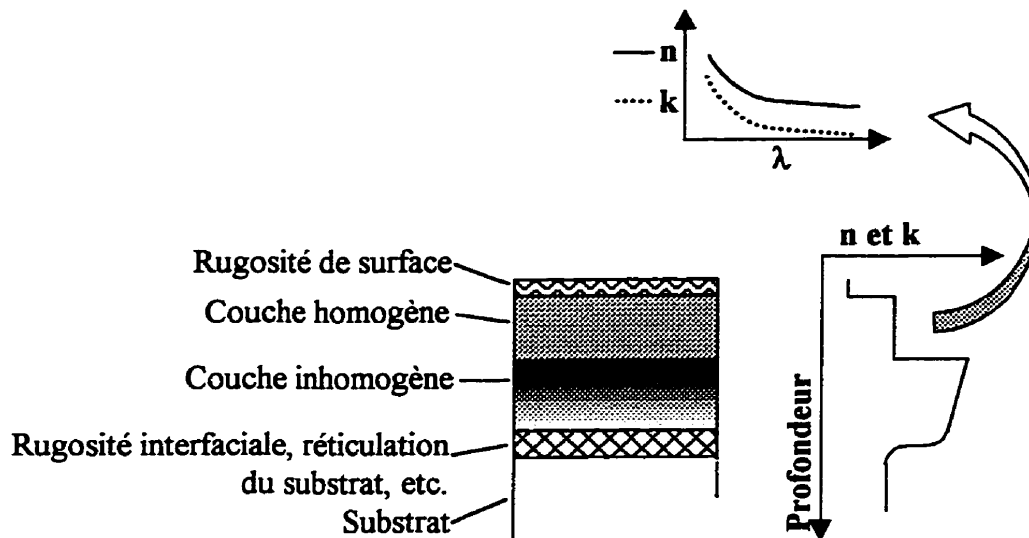


Figure 1.2 - Représentation schématique de l'information accessible par ellipsométrie spectroscopique, pour un échantillon hypothétique.

L'indice de réfraction $\tilde{N}(\lambda)$ n'est jamais obtenu directement par une mesure optique. On ne peut mesurer que certaines caractéristiques découlant de ces propriétés optiques et de la structure de l'échantillon: l'intensité lumineuse transmise (transmittance), l'intensité lumineuse réfléchie (réflectance), ou encore le changement de l'état de polarisation de la lumière obliquement incidente sur l'échantillon. Cette dernière mesure est obtenue par la technique appelée ellipsométrie.

Une mesure ellipsométrique à une longueur d'onde donnée fournit deux paramètres

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (1).$$

indépendants. Traditionnellement, on définit deux angles, Ψ et Δ , par l'équation:

Les coefficients de réflexion complexes de Fresnel, R_p et R_s , correspondent aux deux composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Ce sont des composantes propres en ce sens qu'elles sont préservées lors de la réflexion à une interface. Les angles ψ et Δ sont mesurés et correspondent respectivement au rapport des intensités réfléchies et au changement de phase entre les deux polarisations principales (p et s) du faisceau lumineux incident sur l'échantillon. Obtenir les propriétés optiques à partir de ces angles constitue un «problème inverse». Le rapport des réflectances complexes ρ peut être calculé en fonction des divers paramètres recherchés comme les indices $\tilde{N}=n-ik$ des matériaux ainsi que les épaisseurs d en jeu. D'un côté de l'équation (1), on a donc une fonction calculée $\rho(n_i, k_i, d_i, \dots)$. Les indices i correspondent aux diverses couches constituant l'échantillon. De l'autre côté, on a deux paramètres mesurés, $\psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$.

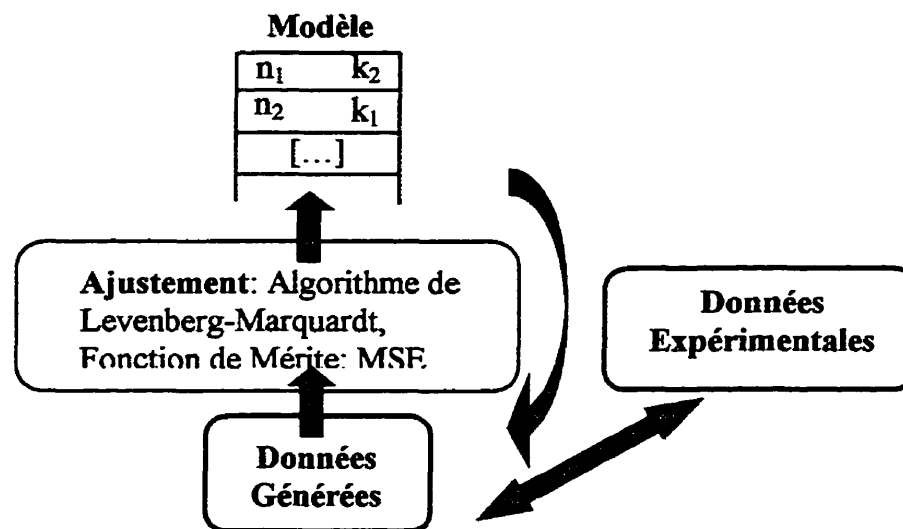


Figure 1.3 - Schéma du processus itératif d'optimisation.

L'inversion de cette équation n'est pas un problème analytique. On obtient une solution par un processus d'optimisation non-linéaire. Il faut définir un modèle et comparer les données expérimentales aux valeurs calculées à partir du modèle. Les paramètres à

déterminer dans le modèle sont optimisés et le modèle est raffiné jusqu'à l'obtention de la meilleure solution possible. Le processus est résumé schématiquement dans la figure 1.3.

Une remarque s'impose sur le nombre de paramètres à optimiser. On a mentionné qu'une mesure ellipsométrique fournit deux paramètres indépendants. Or, pour un échantillon hypothétique, il y a trois inconnues par couche: l'indice n , l'extinction k et l'épaisseur d . À moins de connaître certaines valeurs par d'autres types de mesures, on se trouve face à une indétermination. On peut lever cette indétermination en mesurant ψ et Δ pour un ensemble de longueurs d'ondes et à des angles d'incidences variables, d'où l'utilité de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE, pour Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry). Le nombre de paramètres à déterminer est aussi diminué en forçant la dispersion $\tilde{N}(\lambda)$ à suivre des modèles connus. Ces modèles assurent la continuité de n et k sur le spectre couvert. Le développement des principales équations de dispersion utilisées dans ce travail se trouve dans des références comme le livre de Born and Wolf [57]. Elles sont dérivées de la théorie électromagnétique classique, en considérant la résonance des charges électroniques, liées ou non, sous l'influence du champ électromagnétique de la lumière. Pour un diélectrique, par exemple, le modèle de Cauchy [58] est souvent utilisé:

$$n(\lambda) = a + b / \lambda^2 + c / \lambda^4 \quad (2).$$

Ainsi, on détermine les trois seuls paramètres a , b et c plutôt que les valeurs de $n(\lambda)$ à chaque longueur d'onde séparément. Le modèle de Cauchy a le mérite d'être très simple et relativement efficace. Les paramètres a , b et c n'ont pas de signification physique directe, mais la forme de l'équation peut facilement être reliée aux calculs classiques mentionnés plus haut. Toujours pour un diélectrique, l'extinction $k(\lambda)$ peut être représentée simplement par le modèle d'Urbach [59]:

$$k(\lambda) = d \exp\left(-e\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{f}\right)\right) \quad (3).$$

où deux des trois paramètres d , e et f sont indépendants. Pour des matériaux conducteurs, on utilise typiquement des modèles comme l'oscillateur de Lorentz:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{ghE_c}{E_c^2 - E^2 - ihE} \quad (4)$$

ou encore le modèle de Drude pour l'absorption des électrons libres:

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{qr}{E^2 + irE} \quad (5).$$

Une superposition de ces deux derniers modèles peut être utilisée. Dans l'équation 4, les paramètres à optimiser pour caractériser le matériau concerné sont g , h et E_c . Dans l'équation 5, ce sont q et r .

Revenant au problème inverse, on peut le séparer en trois parties dont nous discuterons séparément: (i) le calcul de ρ à partir du modèle, (ii) la mesure des paramètres $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ et (iii) l'optimisation des paramètres par la comparaison entre les données générées du modèle et mesurées.

1.2.1 La mesure des paramètres ellipsométriques

Un bon nombre de configurations expérimentales ont été développées pour effectuer des mesures ellipsométriques. Il est important de distinguer les appareils anciens fonctionnant à une seule longueur d'onde des appareils spectroscopiques. L'usage des premiers est surtout limité à des tâches simples comme le contrôle de l'épaisseur d'oxydes thermiques sur silicium, par exemple. C'est le développement des derniers qui a permis l'essor de la technique comme moyen puissant de caractérisation dans le domaine des surfaces et des couches minces.

Les appareils fonctionnant à une seule longueur d'onde sont en général à «recherche de zéro». Sans entrer dans les détails puisque ce n'est pas ce type d'appareil que nous avons

utilisé, disons qu'ils sont basés sur un compensateur, un polariseur et un analyseur. Ces deux derniers sont tournés sur l'axe du faisceau lumineux jusqu'à une position qui annule le signal mesuré à la sortie. On tire ensuite Ψ et Δ des deux angles du polariseur et de l'analyseur.

Dans ce travail, on utilise un appareil spectroscopique, le VASE de J.A. Woollam Co. Basé sur un principe différent, il permet d'obtenir les paramètres ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde, sur une bande limitée simplement par les éléments optiques, la source lumineuse et les photodétecteurs. L'appareil est de type RAE, pour «Rotating Analyser Ellipsometer». La configuration de base en est simple. Les seuls éléments optiques sont des polariseurs. Ceci est un avantage parce que les polariseurs peuvent être fabriqués avec un comportement optique presque idéal, achromatiques sur des bandes spectrales très larges. Les polariseurs sont aussi des éléments relativement faciles à aligner.

Ce type d'appareil est donc précis et fiable sur une large bande spectrale, tout en étant assez simple d'utilisation. L'un des désavantages, dont l'explication sera donnée plus loin (section 1.2.5) est la perte de précision de la mesure lorsque Δ approche de 0° ou 180° . Cette situation survient en particulier pour des substrats transparents ($k \approx 0$). Ce désavantage peut être complètement contourné par l'ajout d'éléments compensateurs au système optique simple de base. Ainsi, notre système VASE dispose d'un système appelé «autoretarder». Ce dispositif est constitué d'une lame retardatrice dont l'orientation peut être changée mécaniquement. Lors d'une prise de mesure avec l'autoretarder, le compensateur est typiquement déplacé pour obtenir successivement cinq déphasages différents. La précision de la mesure est ainsi optimisée pour n'importe quel type d'échantillon. Le désavantage de l'utilisation de l'autoretarder est l'augmentation notable du temps de mesure. Cela est dû aux déplacements mécaniques de l'élément compensateur.

Un schéma de l'ellipsomètre est présenté à la figure 1.4. Un élément intéressant est la présence d'un «chopper» à la sortie du monochromateur. On filtre ainsi le bruit de la lumière ambiante. La source lumineuse est une lampe à décharge de Xénon, qui offre un large spectre d'émission. Deux détecteurs superposés permettent la détection efficace du signal sur une large bande spectrale. Le premier détecteur est une photodiode de silicium (185-1100 nm). le second est une photodiode InGaAs (800-1700 nm). Le signal est amené entre le monochromateur et l'analyseur par une fibre optique. La fibre utilisée transmet assez bien la lumière entre 300 nm et 1700 nm. Une autre fibre est disponible pour des mesures plus précises dans l'UV. Elle transmet la lumière à partir de 270 nm, mais présente une large bande d'absorption autour de 800 nm, ce qui limite son utilisation au delà du visible. Comme elle transmet plus efficacement dans l'UV, le rapport signal sur bruit est amélioré dans cette région lorsque la fibre UV est utilisée.

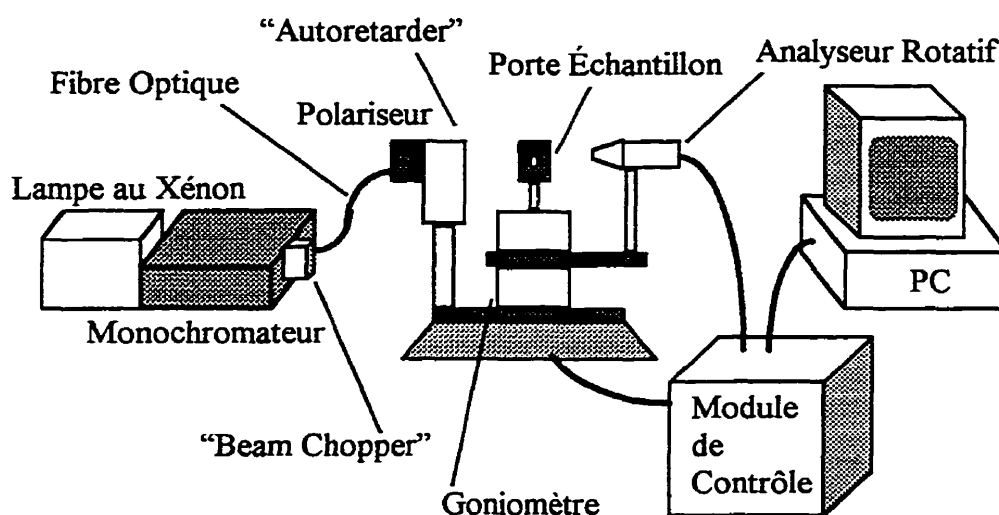


Figure 1.4 - L'ellipsomètre VASE de J.A. Woollam Co.

Afin d'analyser plus aisément le signal mesuré par cet ellipsomètre et afin de comprendre son fonctionnement, nous allons d'abord introduire la notation de Jones pour décrire la polarisation d'un faisceau lumineux.

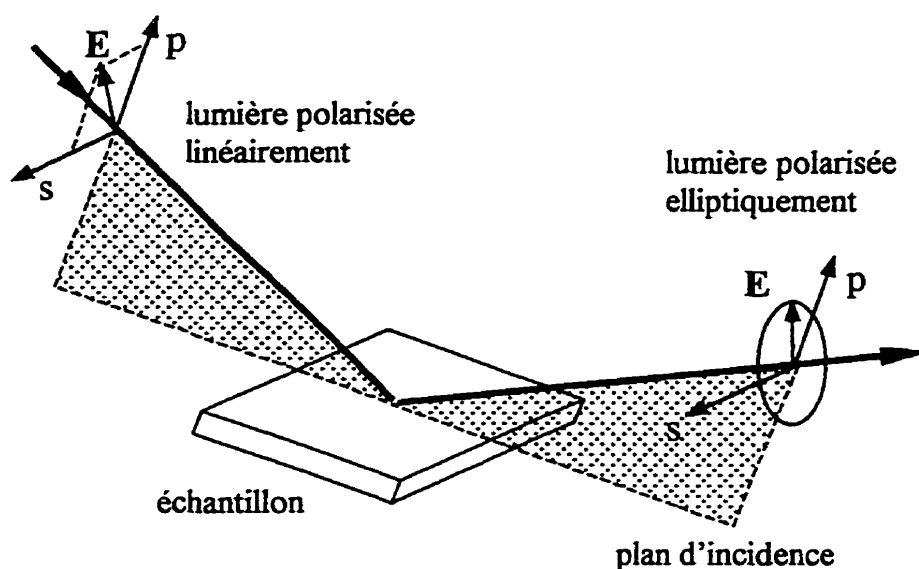


Figure 1.5 - Changement d'état de polarisation de la lumière à la surface d'un échantillon hypothétique

L'état de polarisation général d'une onde électromagnétique plane peut être exprimé avec ses composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence, telles qu'identifiées dans la figure 1.5. Une différence de phase peut exister entre ces deux composantes et elles s'expriment donc par des quantités complexes. On représente l'état de polarisation par un vecteur à deux composantes tel que montré sur la figure 1.6. Les éléments d'un système optique sont représentés par une matrice 2×2 . Les éléments diagonaux correspondent au changement d'amplitude et de phase des deux composantes s et p de la polarisation. Les éléments hors diagonale correspondent aux échanges d'énergie entre les deux composantes. Pour un milieu homogène et isotrope, ces éléments sont nuls et la matrice est diagonale. On pose l'hypothèse que c'est le cas pour la plupart des échantillons.

<u>États de polarisation:</u>		<u>Matrices de transfert:</u>	
Elliptique quelconque:	$\begin{pmatrix} \tilde{E}_p \\ \tilde{E}_s \end{pmatrix}$	Polariseur avec axe principal selon p:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$
Linéairement polarisée:	$\begin{pmatrix} E_p e^{i\phi} \\ E_s e^{i\phi} \end{pmatrix}$	Lame quart-d'onde:	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}$
Linéairement polarisée p:	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	Rotation du référentiel:	$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$
Linéairement polarisée s:	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	Réflexion sur un échantillon:	$\begin{pmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{pmatrix}$
Circulaire gauche:	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	Échantillon anisotrope ou très rugueux:	$\begin{pmatrix} \tilde{R}_{pp} & \tilde{R}_{ps} \\ \tilde{R}_{sp} & \tilde{R}_{ss} \end{pmatrix}$
Circulaire droite:	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$		

Figure 1.6 - Résumé partiel de la notation de Jones pour des surfaces planes.

La configuration de base de l'ellipsomètre à analyseur rotatif est représentée à la figure 1.7. On y voit les matrices de Jones correspondant à chaque composante optique. Le signal mesuré au détecteur correspond au produit de ces matrices:

$$E_D = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos A(t) & \sin A(t) \\ -\sin A(t) & \cos A(t) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \tilde{R}_p & 0 \\ 0 & \tilde{R}_s \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$E_D = \begin{bmatrix} R_p \cos P \cos A(t) + R_s \sin P \sin A(t) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

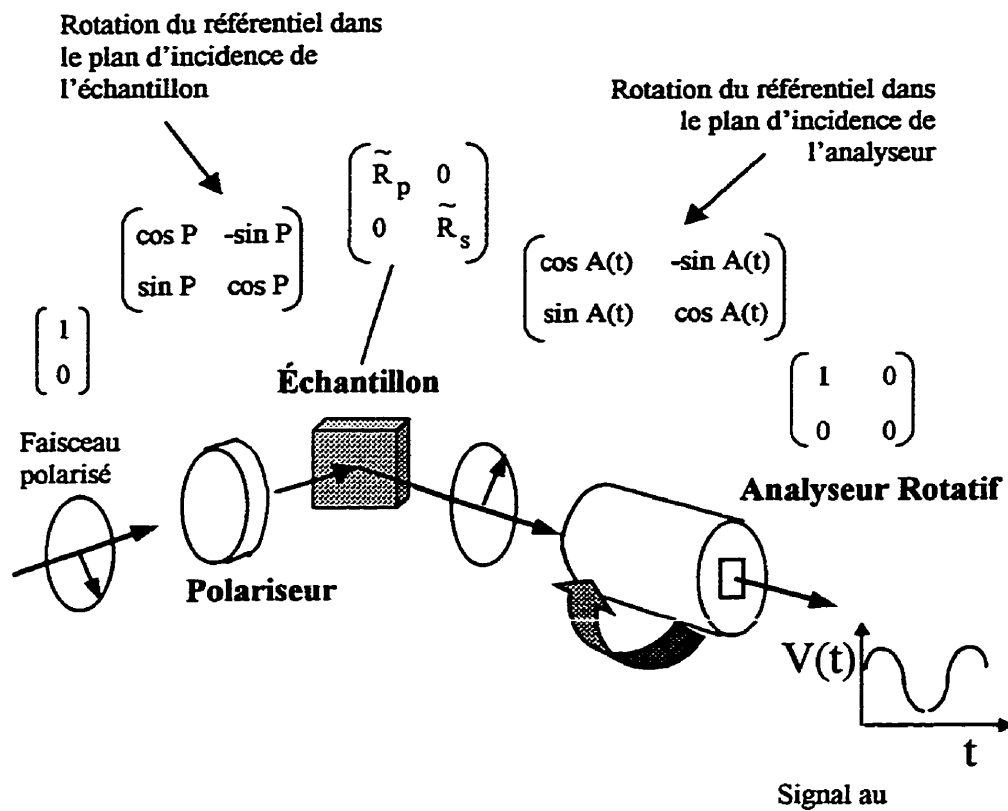


Figure 1.7 - Représentation schématique de l'ellipsométrie à analyseur rotatif.

L'orientation de l'analyseur est donnée par l'angle A et celle du polariseur par l'angle P . L'intensité du faisceau au détecteur est obtenue en multipliant E_D par son complexe conjugué. Après quelques manipulations, on obtient une intensité de la forme:

$$I_D \propto |R_p|^2 \cos^2 P + |R_s|^2 \sin^2 P + \left[|R_p|^2 \cos^2 P - |R_s|^2 \sin^2 P \right] \cos(2A(t)) + \Re(R_p \cdot R_s^*) \sin P \cos P \sin(2A(t)) \quad (7).$$

À partir de la valeur moyenne du signal mesuré $\langle I_D(t) \rangle$, on normalise pour que la composante qui ne dépend pas de A soit égale à 1. On exprime le tout en fonction de ρ ,

le rapport entre R_p et R_s . Finalement, en se rappelant la définition de Ψ et Δ de l'équation (1), on obtient la forme:

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos(2A(t)) + \beta \sin(2A(t))$$

où

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \quad (8).$$

Il est à noter que l'analyseur est en rotation ($A(t) = 2\pi f_0 t$, où f_0 est la fréquence de rotation de l'analyseur). Une transformée de Fourier du signal électrique mesuré par le détecteur nous donne donc les paramètres α et β d'où sont calculés Ψ et Δ avec:

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\tan P| \quad \text{et} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \cdot \frac{\tan P}{|\tan P|} \quad (9).$$

On remarque que l'équation (8) est normalisée et ne dépend donc pas directement de l'intensité absolue du signal mesuré par le détecteur. C'est un avantage important de l'ellipsométrie, qui est basée sur le rapport des intensités réfléchies R_p et R_s , plutôt que sur leurs amplitudes. Ainsi les fractions de faisceau perdues dans l'environnement de la mesure n'affectent pas l'exactitude de la mesure. Par exemple, de la poussière présente à la surface d'un échantillon ne constitue pas un problème critique: la lumière diffusée n'arrive pas au détecteur et n'affecte pas la mesure.

La mesure est effectuée sur un certain nombre de révolutions de l'analyseur, typiquement entre 10 et 25 (avec l'autoretarder, on multiplie ces nombres par cinq puisque la mesure est effectuée en cinq étapes). On en tire des écarts-types qui servent à évaluer les barres d'erreurs expérimentales sur Ψ et Δ .

Une calibration de l'ellipsomètre à analyseur rotatif est nécessaire avant de pouvoir effectuer une mesure. Trois paramètres sont déterminés dans le processus de calibration: la position absolue des axes du polariseur et de l'analyseur, de même que l'atténuation relative du signal alternatif (AC) par rapport au signal continu (DC) mesuré par le détecteur. Cette atténuation est causée par l'électronique d'analyse. La calibration s'effectue en utilisant un échantillon hautement réfléchissant, avec une polarisation bien définie du faisceau réfléchi. Autrement dit, l'échantillon de calibration ne doit pas présenter d'effet dépolarisant, comme de l'anisotropie ou une grande rugosité. Un faisceau réfléchi polarisé presque circulairement est désirable, mais pas nécessaire. En règle générale, on utilise une gaufre de silicium avec un oxyde thermique de 20 nm, fournie par la compagnie Woollam.

Les coefficients de Fourier α et β sont mesurés en fonction de l'angle de rotation du polariseur. Le logiciel procède ensuite à un ajustement entre ces valeurs et leur expression en fonction des paramètres de calibration. Cette procédure possède plusieurs avantages: elle est complètement automatisée, fournit des barres d'erreurs statistiques valables sur les paramètres de la calibration et peut être effectuée avec divers échantillons.

1.2.2 Le calcul de la réponse optique d'un échantillon

On a vu comment sont obtenus les paramètres expérimentaux Ψ et Δ avec l'ellipsomètre à analyseur rotatif. Ces angles sont directement liés au rapport ρ par l'équation (1). Pour extraire les propriétés optiques de l'échantillon, il faut être en mesure de comparer cette réponse optique mesurée à la réponse attendue d'un modèle à optimiser. Cette section est consacrée au calcul de cette réponse pour des structures multicouches quelconques.

Pour un substrat homogène simple, avec une surface parfaitement plane, la réponse optique est obtenue avec les coefficients de réflexions complexes de Fresnel [60]:

$$R_s = \frac{\tilde{N}_o \cos \theta_o - \tilde{N}_1 \cos \theta_1}{\tilde{N}_o \cos \theta_o + \tilde{N}_1 \cos \theta_1} \quad (10)$$

pour la polarisation s et

$$R_p = \frac{\tilde{N}_o \cos \theta_1 - \tilde{N}_1 \cos \theta_o}{\tilde{N}_o \cos \theta_1 + \tilde{N}_1 \cos \theta_o} \quad (11)$$

pour la polarisation p. L'indice 1 correspond au milieu d'incidence et l'indice 2 au milieu de propagation. Les angles θ_o et θ_1 sont reliés par la loi de Snell-Descartes:

$$\tilde{N}_o \sin(\theta_o) = \tilde{N}_1 \sin(\theta_1) \quad (12)$$

Lorsque l'échantillon présente une structure plus compliquée (une ou plusieurs couches superposées), il faut tenir compte des interférences entre les faisceaux réfléchis aux différentes interfaces. L'équation représentant la réponse globale du système devient rapidement gigantesque et inutilisable. Il existe un certain nombre de formalismes matriciels qui permettent de calculer cette réponse. Ces formalismes sont puissants, polyvalents et bien adaptés à la programmation. Nous décrivons ici le formalisme utilisé par Macleod [61].

L'admittance optique d'un milieu est le rapport entre les champs électrique et magnétique d'une onde électromagnétique dans ce milieu:

$$y = H/E \quad (13).$$

L'admittance correspond à l'indice de réfraction, à un facteur constant près:

$$y = \xi \tilde{N} \quad (14).$$

Le facteur ξ est l'admittance du vide et vaut 1/377 Siemens en unités SI. Afin d'alléger la suite de notre développement, on travaillera en unités «d'espace libre» ($\epsilon = 1$). On considère donc simplement:

$$y = \tilde{N} = (n - ik) \quad (15).$$

À incidence normale, le coefficient de réflexion complexe R est donné par:

$$R = \frac{(y_o - y_l)}{(y_o + y_l)} \quad (16)$$

Pour calculer la réponse d'une structure multicouche, on dénote l'admittance totale par $Y = C/B$ et on a:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i \sin \delta_j}{y_j} \\ iy_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ y_{sub} \end{bmatrix} \quad (17).$$

Les q matrices représentent les q couches de la structure. Les y_j sont les admittances des couches et y_{sub} est l'admittance du substrat. Les épaisseurs de phase δ_j sont données par:

$$\delta_j = 2\pi(n_j - ik_j)d_j/\lambda \quad (18),$$

où les d_j sont les épaisseurs physiques des couches. Le coefficient de réflexion est alors:

$$R = \frac{(y_o B - C)}{(y_o B + C)} \quad (19),$$

où y_o est l'admittance du milieu d'incidence. En général, ce milieu est de l'air et $y_o = 1$.

Pour conserver le même formalisme à incidence oblique, on doit considérer les composantes du champ parallèles aux interfaces. De plus, il faut considérer séparément les composantes s et p , qui sont différentes. Les admittances deviennent:

$$\eta_s = y \cos(\theta) \quad \text{et} \quad \eta_p = y/\cos(\theta) \quad (20)$$

où l'angle θ est relié à l'angle d'incidence dans le milieu incident par la loi de Snell-Descartes, déjà exprimée plus haut:

$$n_o \sin(\theta_o) = (n - ik) \sin(\theta) \quad (21).$$

L'épaisseur de phase d'une couche devient:

$$\delta = (2\pi/\lambda)(n-ik)d \cos(\theta) \quad (22)$$

et on a:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{j=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_j & \frac{i \sin \delta_j}{\eta_j} \\ i \eta_j \sin \delta_j & \cos \delta_j \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_{sub} \end{bmatrix} \quad (23),$$

qui doit être calculé pour les composantes s et p. Les coefficients de réflexions R_s et R_p sont finalement exprimés par:

$$R = \frac{(\eta_o B - C)}{(\eta_o B + C)} \quad (24).$$

1.2.3 L'optimisation des paramètres du modèle

Nous avons décrit comment obtenir les paramètres ellipsométriques Ψ et Δ expérimentaux et comment les calculer à partir d'un modèle. Pour extraire les propriétés optiques et les épaisseurs, on doit utiliser un processus d'optimisation. Celui-ci consiste à déterminer les valeurs des paramètres physiques qui font le mieux correspondre les données générées du modèle aux données expérimentales. Sans exprimer les détails des équations en jeu, une description qualitative des algorithmes est suffisante et nécessaire pour comprendre le fonctionnement, les forces et les limitations du processus d'optimisation.

Le problème consiste à minimiser une fonction de mérite, exprimant la différence entre les données expérimentales et les données générées du modèle. La fonction de mérite utilisée par le logiciel WVASE32, de J.A. Woollam Co., est l'erreur quadratique moyenne (MSE pour «mean-squared error»):

$$MSE = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (25).$$

Dans cette équation, N est le nombre de paires (Ψ_i, Δ_i) , M le nombre de paramètres optimisés dans le modèle et les σ sont les écarts-types sur les données expérimentales. Il est facile d'ajouter des termes dans la sommation si l'optimisation est effectuée en ajoutant des données de transmittance ou de réflectance. Les données générées du modèle sont fonctions des paramètres à optimiser. On remarque que les écarts-types expérimentaux pondèrent les termes de la sommation. On a ainsi l'effet bénéfique suivant: une mesure «bruyante», avec un écart-type supérieur, aura une influence moindre dans l'optimisation.

Un certain nombre d'algorithmes existent pour minimiser une fonction comme le MSE. Celui utilisé par le logiciel WVASE32 est de type Levenberg-Marquardt [62], une méthode caractérisée par une convergence rapide. Pour comprendre son fonctionnement et son efficacité, nous décrivons d'abord deux méthodes qui lui sont apparentées.

Premièrement, la méthode du gradient est probablement la plus simple. Le MSE est une fonction des M paramètres à ajuster. On calcule le gradient de cette équation en fonction des paramètres. La fonction des données générées est ensuite modifiée en changeant chaque paramètre dans la direction inverse du vecteur gradient à M composants. On se dirige ainsi en principe vers le minimum de l'espace à M dimensions formé par le MSE. Le seul problème consiste à choisir la constante multiplicatrice qui détermine la taille des incréments effectués. Une constante trop petite entraînera une convergence trop lente. Une constante trop grande entraînera un algorithme instable qui saute de chaque côté du minimum plutôt que de converger. La méthode du gradient est généralement efficace pour s'approcher rapidement d'un minimum éloigné.

Deuxièmement, on peut utiliser la méthode dite de Hessian inversée. Suffisamment près du minimum, il est raisonnable d'assimiler le MSE à une fonction quadratique, d'autant plus que ce MSE est une somme de carrés. En inversant cette fonction quadratique, on

peut extraire la position du minimum. Cette position est exacte si l'approximation quadratique est exacte, et seulement approchée si l'approximation est moins valable. Après quelques itérations, on peut ainsi atteindre le minimum cherché. La méthode de Hessian inversée est très efficace près du minimum. Sa performance décroît fortement plus loin du minimum, lorsque l'approximation quadratique n'est plus valable.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt intègre les deux méthodes précédentes avec leurs forces respectives, et est donc assez robuste, rapide et polyvalent. On se rappelle que l'inconvénient majeur de la méthode du gradient était le choix arbitraire de la constante qui fixe l'incrément vers le minimum. Dans l'algorithme de Levenberg-Marquardt, cette constante est redéfinie en utilisant les éléments diagonaux de la matrice quadratique de Hess. La «constante» redéfinie inclut aussi un «facteur fudge» appelé paramètre de Marquardt. On peut alors vérifier qu'un paramètre de Marquardt nul réduit les équations à la méthode de Hess, alors qu'un paramètre très grand la réduit à la méthode du gradient. Le fonctionnement de l'algorithme est ainsi illustré par le diagramme de la figure 1.8.

Avec un choix raisonnable de conditions initiales, l'algorithme de Levenberg-Marquardt converge avec une efficacité remarquable.

Le travail ne peut cependant pas être effectué aveuglément par le logiciel. Une attention particulière doit être apportée à l'élaboration du modèle optique utilisé dans le calcul. En principe, si le modèle optique est exact, le minimum absolu du MSE correspond exactement aux paramètres physiques de l'échantillon. En pratique, le modèle est basé sur certaines hypothèses qu'on a vues, et ne sera souvent qu'une bonne approximation de la réalité. Si le modèle n'est pas physiquement valable, les résultats obtenus ne seront pas non plus valables. Il faut pouvoir justifier le sens physique des résultats, et si possible les vérifier indépendamment.

Par ailleurs, l'algorithme peut très bien avoir convergé sur un minimum local de la fonction de mérite. Dans certains modèles et pour certains échantillons, des paramètres optimisés peuvent être corrélés au point d'exclure une solution unique. Cela peut se produire, par exemple, pour des couches minces de quelques nm, alors que l'indice n et l'épaisseur sont typiquement corrélés.

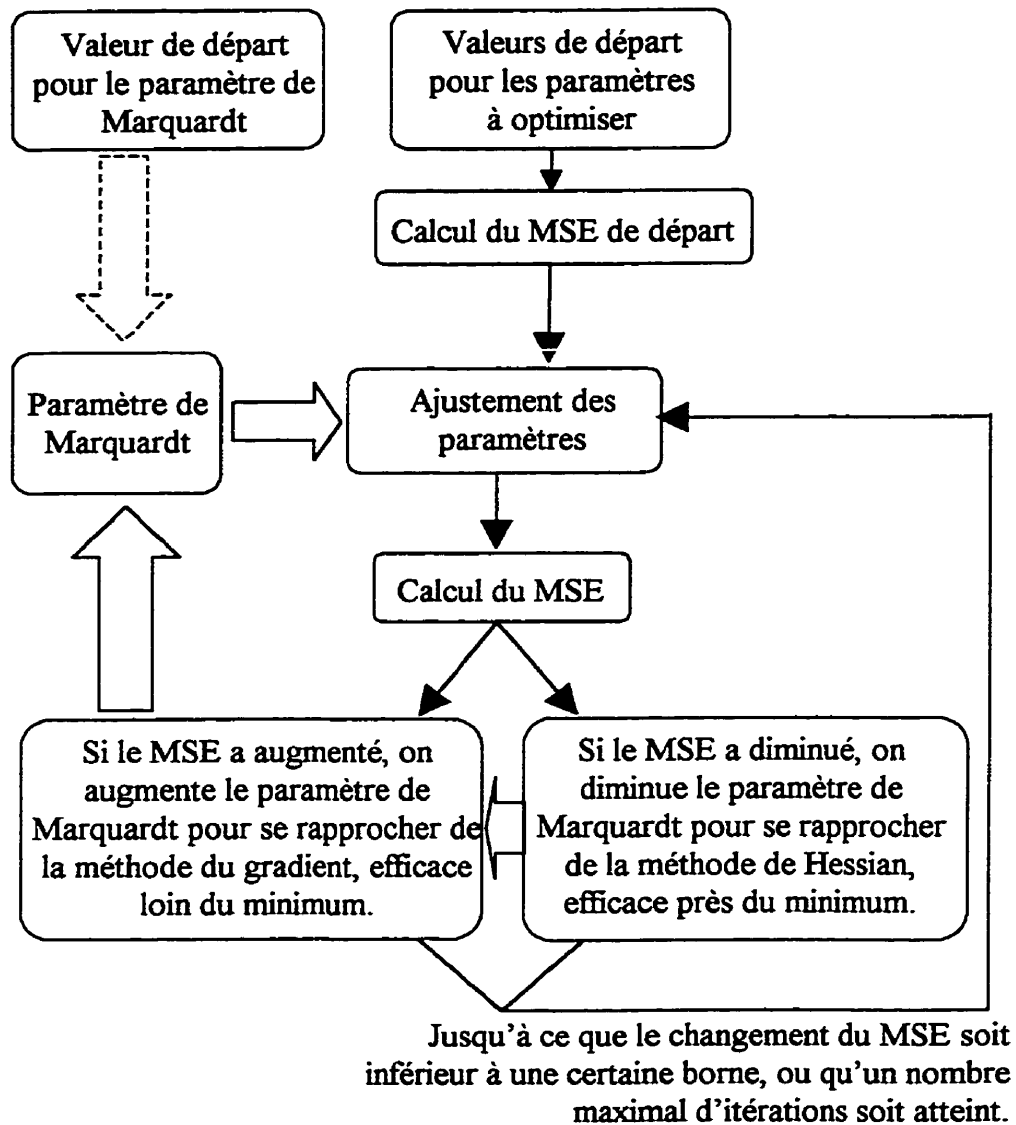


Figure 1.8 - Résumé de l'algorithme pour la méthode de Levenberg-Marquardt.

Certaines précautions sont donc nécessaires pour obtenir des résultats significatifs. D'abord, le modèle doit être élaboré avec soin. Il s'agit de créer un modèle le plus simple possible, basé sur les connaissances préalables de l'échantillon. Le modèle sera complexifié graduellement, de façon physiquement justifiable, si l'amélioration du résultat d'optimisation le permet. Le piège est de créer un modèle trop complexe avec un trop grand nombre de paramètres corrélés. Un modèle extrêmement complexe, avec un nombre arbitraire de paramètres, pourra reproduire n'importe quelles données expérimentales.

Le premier critère de la qualité de l'optimisation est la valeur finale du MSE. L'indépendance des paramètres optimisés peut être vérifiée par la matrice de corrélation, fournie par le logiciel WVASE de J.A. Woollam. Les éléments de cette matrice sont calculés avec:

$$S_{jk} = C_{jk} / (C_{jj} C_{kk})^{1/2} \quad (26)$$

où les C_{ij} sont les éléments de la matrice de covariance. Cette dernière est obtenue à partir de l'ajustement et correspond à:

$$[C] = [\alpha]^{-1} \quad \text{où} \quad \alpha_{kl} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\sigma_{\Psi,i}^2} \frac{\partial \Psi_i^{\text{mod}}}{\partial \alpha_k} \frac{\partial \Psi_i^{\text{mod}}}{\partial \alpha_l} + \frac{1}{\sigma_{\Delta,i}^2} \frac{\partial \Delta_i^{\text{mod}}}{\partial \alpha_k} \frac{\partial \Delta_i^{\text{mod}}}{\partial \alpha_l} \right] \quad (27).$$

La matrice $[\alpha]$ est la matrice de «courbure», ou «curvature matrix». Les α_k et α_l sont les différents paramètres ajustés dans le modèle. Une mesure de la sensibilité des différents paramètres dans le modèle est donnée par le FOM_i pour «figure of merit»:

$$\text{FOM}_i = \text{SCL}_i * (\text{MSE})^{1/2} = 1.65 * (C_{ii})^{1/2} \quad (26).$$

Le SCL, pour «standard 90% confidence limit», est déterminé à partir des éléments C_{ii} de la matrice de covariance.

Le FOM peut être considéré comme une véritable barre d'erreur sur le paramètre seulement si les erreurs aléatoires dominent l'ajustement. L'allure générale des spectres expérimentaux et générés du modèle est un bon indicateur à ce niveau. La différence

entre les deux spectres devrait être à peu près aléatoire sur toute la gamme de longueurs d'ondes mesurées. Un biais dans le modèle ou la mesure peut être indiqué par des régions spectrales où l'optimisation est moins bonne.

Finalement, il est important de vérifier la stabilité de l'ajustement et l'unicité de la solution trouvée en répétant l'optimisation à partir de différentes valeurs de départ pour les paramètres.

1.2.4 Échantillons réels et approximations des milieux effectifs

Les échantillons réels ne sont pas parfaitement homogènes et les hypothèses sur lesquelles sont basés nos calculs ne sont pas toujours valables. Il manque un outil important pour traiter les différentes «inhomogéités» que sont les rugosités de surface ou interfaciales, les gradients de composition ou la porosité. On arrive à modéliser ces inhomogéités en introduisant les approximations des milieux effectifs (ou EMA, pour Effective Medium Approximation).

Un développement assez concis de ces approximations est présenté par Aspnes [63]. Le but de la démarche est le suivant: obtenir la réponse diélectrique macroscopique moyenne d'un milieu microscopiquement inhomogène. Le développement se fait typiquement en deux étapes. Pour un modèle microscopique simple, on calcule de façon exacte le champ électrique $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ et le moment dipolaire $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ locaux. On prend ensuite la moyenne de ces solutions pour obtenir leurs contreparties macroscopiques \mathbf{E} et \mathbf{P} , d'où la réponse diélectrique est calculée avec:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E} = \varepsilon_0 \cdot \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (27).$$

Cette approche peut être appliquée de façon exacte pour le modèle de Clausius-Mosotti. Il s'agit d'une structure hypothétique composée d'une maille cubique simple de points de polarisabilité α , baignant dans le vide (figure 1.9-a). Le paramètre de maille est noté a .

On applique un champ électrique uniforme E_i à cette structure. Les points de la maille vont se polariser selon $p = \alpha \cdot e(R_n)$, où $e(R_n)$ est le champ local E_{loc} au point de la maille considéré. Le champ microscopique $e(r)$ est alors la superposition de E_i et des contributions dipolaires. Pour notre structure cubique simple, ces contributions dipolaires s'annulent par symétrie et $E_i = E_{loc}$. Les valeurs moyennes dans tout le volume donnent le champ et la polarisabilité moyennes (ou macroscopiques):

$$P = \frac{1}{a^3} \alpha \epsilon_o E_{loc} = n \alpha \epsilon_o E_{loc} \quad (28)$$

et

$$E = E_{loc} \left(1 - \frac{1}{3} n \alpha \right) \quad (29).$$

On remarque que le champ apparent E est plus faible que le champ local. Le terme $n\alpha/3$ correspond à la correction de Lorentz qui tient compte de la contribution des dipôles induits.

En réarrangeant les équations 27, 28 et 29, on peut éliminer les termes de champ E et obtenir l'équation de Clausius-Mosotti:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3} n \alpha \quad (30).$$

Cette équation relie la quantité microscopique α , la polarisabilité, à la quantité macroscopique mesurable ϵ , la permittivité diélectrique.

Supposons que les points de la maille cubique considérée peuvent avoir deux permittivités différentes, ϵ_a et ϵ_b . On obtient l'expression du milieu effectif de Lorentz-Lorenz:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = f_a \frac{\epsilon_a - 1}{\epsilon_a + 2} + f_b \frac{\epsilon_b - 1}{\epsilon_b + 2} \quad (31),$$

où f_a et f_b sont les fractions volumiques des deux phases. En ne considérant plus les points de la maille à l'échelle atomique, mais plutôt comme des régions suffisamment grandes pour avoir leur propre permittivité, on ne peut plus supposer que le milieu dans lequel baignent ces régions est du vide. On lui assigne la permittivité ϵ_m :

$$\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_m}{\epsilon_a + 2\epsilon_m} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_m}{\epsilon_b + 2\epsilon_m} \quad (32).$$

Si on considère les milieux a et b sur un même pied, remplissant l'espace comme dans la figure 1.9-b), la permittivité de la matrice, ϵ_m , devient simplement la permittivité effective cherchée, ϵ . C'est l'expression de Bruggeman:

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad (33).$$

C'est cette expression qui est utilisée dans tous les modèles de ce travail. C'est à elle qu'on réfère en général lorsqu'on parle d'approximation des milieux effectifs.

Si l'un des milieux est plus abondant et peut être considéré comme la matrice (figure 1.9-c), on assigne $\epsilon_m = \epsilon_a$ et on a:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon_a + g(\epsilon - \epsilon_a)} = f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_a}{\epsilon_a + g(\epsilon_b - \epsilon_a)} \quad (34).$$

C'est l'expression de Maxwell-Garnett. On a ici ajouté un facteur de dépolarisation g , qui permet de tenir compte de la géométrie des inclusions. Un facteur $g = 0,33$ correspond à des inclusions sphériques. Une microstructure lamellaire telle que le champ E est appliqué perpendiculairement correspond à l'extrême $g = 1$ et:

$$\epsilon^{-1} = f_a \epsilon_a^{-1} + f_b \epsilon_b^{-1} \quad (35).$$

L'autre extrême serait une structure lamellaire telle que le champ E est appliqué parallèlement, où $g = 0$ et:

$$\epsilon = f_a \epsilon_a + f_b \epsilon_b \quad (36).$$

Des détails sur les différents milieux effectifs présentés et leur correspondance avec des microstructures réelles peuvent être trouvés dans l'article de Martinu [64], avec d'autres modèles encore.

Les approximations des milieux effectifs ainsi développées deviennent un outil de modélisation très utile. On peut modéliser divers mélanges au niveau microscopique, comme celui de deux phases à une interface par exemple. On simule par exemple l'effet d'une rugosité de surface sur les mesures ellipsométriques avec un mélange entre le matériau en surface et de l'air [65].

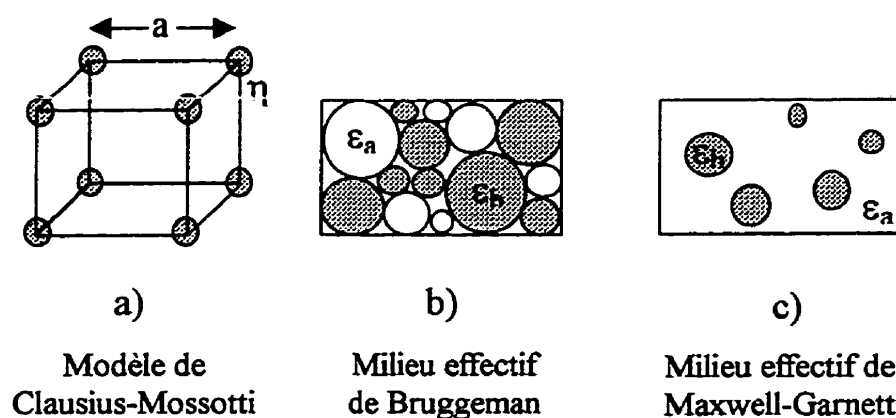


Figure 1.9 - Différents modèles de milieux effectifs

Cependant, une remarque importante s'impose quand à la validité de ces approximations pour nos calculs de la réponse effective. Leur développement est basé sur l'application de champs E constants. C'est à dire qu'on se place dans l'approximation quasi-statique, qui n'est valable que pour des inhomogénéités plus petites qu'environ le dixième de la longueur d'onde de la lumière considérée. Il s'agit de la condition de validité des modèles EMA.

1.2.5 Les incertitudes expérimentales

L'évaluation de la précision et de l'exactitude des résultats ellipsométriques est une question assez complexe. Mesurer les paramètres Ψ et Δ avec précision est une chose, encore faut-il arriver à en extraire correctement l'information voulue. Toute analyse dépend au départ de la justesse du modèle. Un modèle biaisé donnera des résultats erronés. On a vu à la section précédente comment il est possible d'obtenir des barres d'erreur sur les paramètres ajustés. Ces barres d'erreur statistiques ne sont strictement valables que si le modèle utilisé est valable, et si aucune erreur systématique ne s'est glissée dans la mesure.

Néanmoins, il est possible d'analyser objectivement la précision dans l'évaluation des paramètres Ψ et Δ mesurés avec un ellipsomètre à analyseur rotatif. Cette analyse a été réalisée par Nijs et van Silfhout [66]. Des erreurs systématiques sont introduites par les imperfections des composantes optiques. Les polariseurs réels ne transmettent pas une lumière avec une polarisation linéaire parfaite, mais légèrement elliptique. Une légère incertitude dans la connaissance du plan d'incidence (mauvais alignement) se reflète par des erreurs systématiques dans les angles azimutaux du polariseur (P), de l'analyseur (A) et du compensateur si ce dernier est présent. Si la mesure est effectuée in-situ, la moindre anisotropie des fenêtres de la chambre à vide affecte l'état de polarisation du faisceau. Ces facteurs sont difficiles à éliminer complètement et peuvent affecter de façon systématique la précision des mesures. Nijs et van Silfhout en discutent en détail dans leur article.

Il est plus facile d'évaluer l'importance des erreurs statistiques. Celles-ci sont attribuables aux bruits non corrélés (bruit du détecteur ou de la source, à faible intensité) et corrélés (variations d'intensité causées par la vibration de l'échantillon ou par l'alimentation

électrique). Celles-ci viennent fausser aléatoirement l'expression (8) du signal mesuré au détecteur.

À partir du résultat de l'équation (8), on peut calculer la matrice jacobienne qui relie les erreurs dans Ψ et Δ aux erreurs dans les α et β mesurés:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \Delta}{\partial \Psi} \end{bmatrix} = \frac{1 - \cos 2P \cos 2\Psi}{(\sin 2P)^2 (\sin 2\Psi)^2 \sin \Delta} \begin{bmatrix} (\cos 2\Psi - \cos 2P) \cos \Delta & -\sin 2P \sin 2\Psi \\ \frac{1}{2}(1 - \cos 2P \cos 2\Psi) \sin 2\Psi \sin \Delta & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} \end{bmatrix} \quad (37).$$

Des conclusions importantes peuvent être tirées de l'analyse de l'équation (37). D'abord, les dépendances en $\sin^2(2P)$, $\sin^2(2\Psi)$ et $\sin^{-1}(\Delta)$ indiquent que les erreurs augmentent énormément lorsque P , Ψ et Δ s'approchent de 0° ou 180° . C'est typiquement le cas pour Δ lorsque le substrat est transparent [43], or c'est généralement le cas dans ce travail. L'usage de l'élément compensateur, appelé «Autoretarder» et décrit précédemment, permet de contourner ce problème, au prix d'un temps d'acquisition plus long. Un certain contrôle des valeurs de Δ est aussi possible en choisissant judicieusement l'angle d'incidence de la mesure. L'erreur est minimale quand Δ est autour de 90° , ce qui correspond à de la lumière presque circulairement polarisée arrivant au détecteur. Pour atteindre cette condition, on choisit l'angle d'incidence autour du «pseudo angle de Brewster» de l'échantillon. On peut d'ailleurs montrer que la sensibilité de la mesure est alors maximisée [67]. Une analyse détaillée de l'équation (8) montre aussi que l'erreur est minimisée lorsque P est ajusté pour être égal ou très près de Ψ . L'appareil VASE contrôle l'orientation de P à chaque mesure, pour s'approcher de cette condition.

Nijs et al. analysent aussi l'effet de la fréquence des perturbations d'intensité. La conclusion est que les erreurs deviennent importantes pour des fréquences harmoniques de la fréquence de rotation de l'analyseur. Il est donc important de choisir cette

fréquence de façon optimale. Une autre de leurs conclusions est que les variations lentes de l'intensité ont un effet négligeable sur la mesure.

En bout de ligne, la précision avec laquelle sont mesurés les paramètres Ψ et Δ dépend de l'échantillon (nature du substrat, qualité des surfaces, homogénéité) et des conditions dans lesquelles les mesures sont prises (angles d'incidence, temps d'acquisition, utilisation de l'«autoretarder»). En particulier, il est possible de diminuer le bruit statistique en augmentant le nombre de révolutions de l'analyseur par mesure, au détriment du temps d'acquisition.

En général, avec un minimum d'optimisation des paramètres de la mesure, on peut obtenir une précision meilleure que $0,5^\circ$ sur Ψ et 1° sur Δ , environ. La répercussion de cette erreur sur les paramètres déterminés par l'optimisation (indices de réfraction et épaisseurs) dépend énormément de la nature de chaque échantillon particulier. Dans les conditions idéales, on est plutôt conservateur en considérant une erreur absolue de ± 0.005 sur n et une erreur relative d'environ 3% sur l'épaisseur. L'erreur sur k est souvent assez grande, mais des mesures complémentaires comme la transmittance la diminuent grandement. Ces incertitudes ne sont qu'approximatives et ne sont pas déterminées de façon rigoureuse. Elles servent seulement ici à donner un ordre de grandeur de la précision typiquement atteignable.

Ces conditions idéales seraient un substrat bien poli et isotrope, avec une couche homogène de 100 à 500 nm d'épaisseur. La précision se dégrade pour des couches plus minces. C'est que l'épaisseur et l'indice de réfraction sont en général corrélés pour des couches très minces (quelques nm) [33]. Pour des couches de plus de 1 μm environ, l'incertitude devient vite énorme. À toutes fins pratiques, on ne connaît alors n et d qu'à 10-15% près. Pour des couches de cette épaisseur, les spectres obtenus comportent un trop grand nombre d'oscillations dues à l'interférence. L'ajustement devient peu sensible

à l'indice de réfraction exact et plusieurs solutions différentes peuvent donner des résultats équivalents. Une remarque s'impose ici: cette limitation pour les couches épaisses rend l'application de l'ellipsométrie peu utile dans le domaine de l'optique guidée. Les couches sont alors souvent de l'ordre de quelques microns et les différences d'indices recherchées souvent inférieures à 1%. On peut améliorer la situation en combinant l'ellipsométrie en réflexion avec d'autres mesures comme l'ellipsométrie en transmission et la spectrophotométrie.

D'autres facteurs influencent la confiance qu'on peut donner aux grandeurs obtenues par ellipsométrie. Dans le cas d'échantillons trop rugueux, diffusants ou anisotropes, les modèles utilisés peuvent devenir inappropriés et les résultats biaisés. Il faut en effet se rappeler les hypothèses sur lesquelles sont basés les calculs, telles qu'exprimées dans la section 1.2.2. Pour des échantillons aux structures complexes comme des multicouches, ou encore avec des couches superposées ayant des indices très semblables, il peut devenir difficile d'extraire correctement les paramètres optiques et les épaisseurs. Des problèmes de corrélation surgissent entre les différents paramètres optimisés. Différents minima locaux peuvent exister dans la fonction optimisée. il faut alors prendre beaucoup de soin dans l'analyse des données ellipsométriques. Des précautions s'imposent dans l'interprétation des résultats et il vaut mieux chercher à les valider avec d'autres observations expérimentales. C'est ce qu'on cherche à faire dans ce travail.

CHAPITRE II

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE ET CARACTÉRISATIONS COMPLÉMENTAIRES

2.1 Les mesures optiques effectuées

À moins d'une précision contraire, les mesures ellipsométriques sont prises à 3 angles d'incidence différents. Ces angles sont choisis de façon à maximiser l'information contenue dans les données recueillies. Sur le silicium, on choisit les angles d'incidence de 65° , 70° et 75° . Pour les substrats transparents (PC et PET), on choisit les angles d'incidence de 55° , 60° et 65° . Le choix de ces angles n'est pas tout à fait arbitraire. Il s'agit de s'assurer d'avoir des mesures autour du «pseudo angle de Brewster» de l'échantillon. On peut montrer que la sensibilité de la mesure est alors maximisée [67].

La face arrière des substrats transparents est dépolie avec une meule électrique portative de marque Dremel, éliminant ainsi la partie du faisceau lumineux qui serait réfléchi de cette face. De cette façon, on facilite grandement les calculs et la modélisation. Cela est d'autant plus vrai que les substrats polymériques présentent une anisotropie optique. La polarisation de la lumière qui traverse toute l'épaisseur du substrat pour être réfléchi sur la face arrière est évidemment grandement modifiée. Or, nos calculs ne tiennent pas compte de cet effet.

Pour tous les substrats transparents, on mesure également la transmittance T à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 19 de Perkin Elmer. La transmittance est ainsi utilisée avec les données ellipsométriques dans le processus d'optimisation. Cependant, la pondération accordée aux données spectrophotométriques est généralement moindre.

2.2 La caractérisation optique des substrats

Il existe relativement peu de données complètes sur les propriétés optiques des polymères dans la littérature. On ne donne généralement que des valeurs approximatives de n , à quelques longueurs d'onde dans le visible. De plus, les propriétés optiques des polymères peuvent varier considérablement selon leur procédé de fabrication et leur composition. Pour deux polymères ayant la même appellation nominale, la structure (cristalline ou amorphe), les additifs divers, et même la structure exacte du mère principal peuvent changer. Les propriétés optiques exactes peuvent ainsi différer de façon assez importante. À titre d'exemple, l'indice de réfraction du polyéthylène à 589 nm varie de 1,49 à 1,52 entre l'état amorphe et cristallin [30].

Toutes les analyses optiques effectuées dépendent de la connaissance préalable des dispersions $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ des substrats utilisés. Il est donc primordial d'évaluer celles-ci avec précision sur toute la bande de longueur d'onde étudiée et pour chaque substrat utilisé.

2.2.1 Le polycarbonate

Le polycarbonate (PC) est un matériau plastique très utilisé dans les applications optiques, en particulier dans la fabrication de lentilles. Il est assez transparent et possède une excellente résistance à l'impact. Il est d'ailleurs utilisé pour des lunettes de protection de sport. Sa résistance à la rayure est cependant limitée. C'est pourquoi il est courant de protéger les surfaces de polycarbonate avec des revêtements durs. De tels revêtements peuvent aussi offrir une résistance à la perméation et protéger le polycarbonate, dont l'inertie chimique est limitée.

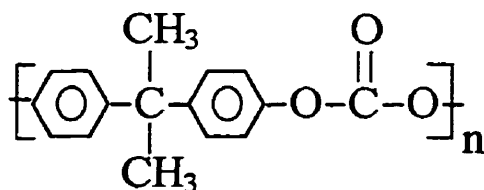


Figure 2.1 - Structure chimique du polycarbonate.

La formule chimique d'un polycarbonate typique est présentée à la figure 2.1, et le tableau 2.1 présente un résumé de ses propriétés telles que trouvées dans le livre de Van Krevelen [68]. Il est important de noter que ces propriétés sont approximatives et peuvent varier selon le type exact du polycarbonate (résine, fournisseur).

Tableau 2.1 - Propriétés du polycarbonate

Propriété	Grandeur
Température de transition vitreuse (T_g):	~ 418 K (~ 145 °C)
Température de fusion (T_m):	~ 608 K (~ 335 °C)
Permittivité diélectrique (ϵ):	2,6 - 3,0
Conductivité thermique (λ):	entre 0,19 (amorphe) et 0,24 (cristallin) J/s m K
Densité (ρ):	entre 1,20 (amorphe) et 1,31 (cristallin) g/cm ³

La propriété qui nous concerne le plus directement est sans doute la température de transition vitreuse. Il est impératif que le substrat n'atteigne pas cette température lors du

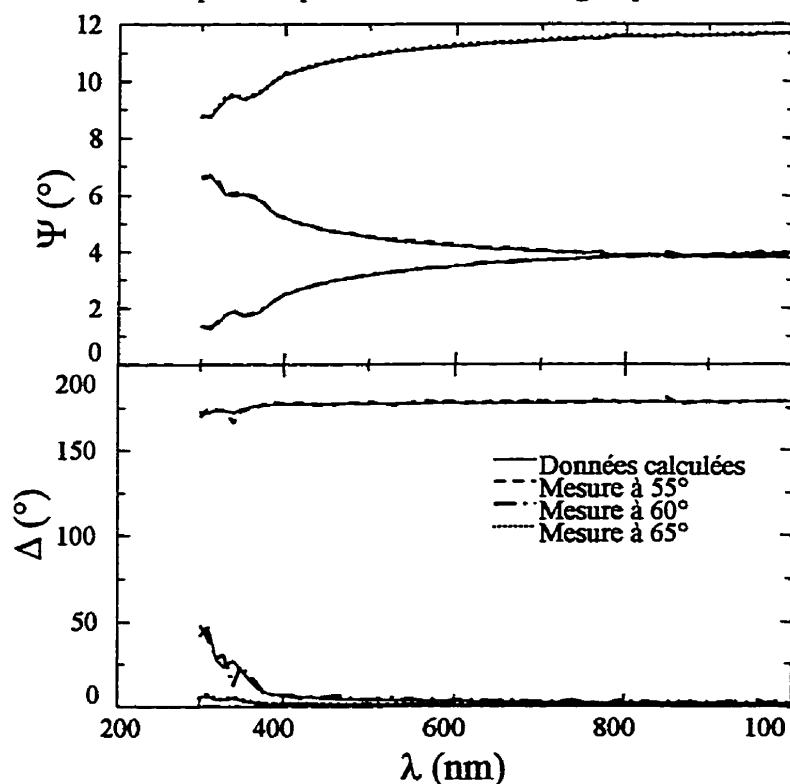


Figure 2.2 - Mesures ellipsométriques sur le polycarbonate.

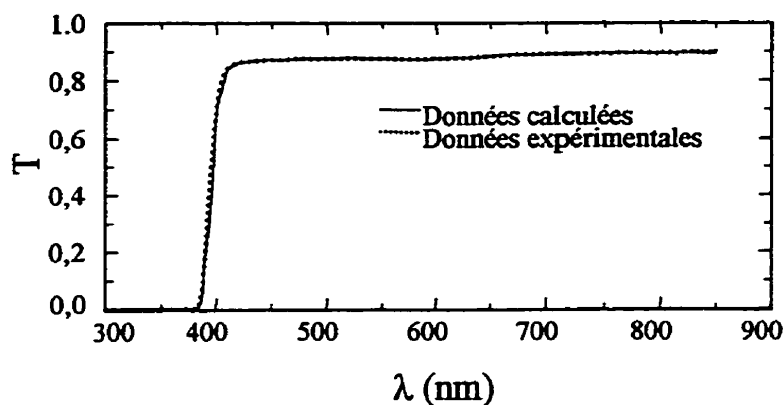


Figure 2.3 - Transmittance du polycarbonate telle que mesurée avec le spectrophotomètre λ -19 de Perkin-Elmer.

dépôt, ce qui résulterait en une déformation inacceptable. Cette contrainte n'est pas un problème avec notre procédé PECVD à basse température.

Le PC utilisé a été obtenu de Optical Coating Laboratory Inc. (OCLI), une firme basée à Santa Rosa, CA. Le fournisseur du PC pour OCLI est la compagnie Netra Corp., basée à Mountainview, CA. Les morceaux plats de 2,54 mm d'épaisseur et 20 mm x 63 mm de surface sont sciés en deux parts égales avant d'être utilisés. Le PC est moulé par injection.

Les résultats des mesures optiques sur le PC sont présentés aux figure 2.2 et 2.3. Afin d'obtenir des spectres de référence $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ les plus précis possibles, l'analyse des données ellipsométriques et spectrophotométriques a été réalisée en 2 étapes.

On commence par définir le substrat PC avec des paramètres de Cauchy. On ajoute une couche de rugosité définie avec un milieu effectif de 50% d'air et 50% de PC. Il est clair d'après la mesure de transmittance (figure 2.3) que la bande d'absorption du PC se trouve aux environs de 400 nm. Le PC est très transparent entre 400 nm et 1000 nm, la dernière longueur d'onde mesurée. Pour la première étape de l'analyse, on restreint les données considérées à cette région spectrale. Supposer $k = 0$ dans cette région est une excellente approximation et les paramètres optimisés sont simplement ceux de Cauchy (a , b et c - voir l'équation 2 du chapitre 1), ainsi que l'épaisseur de la rugosité. Comme on dispose

des données T , Ψ et Δ à chaque longueur d'onde, le modèle est ainsi amplement surdéterminé.

En principe, Δ prend la valeur 0° ou 180° lorsque k est nul, comme c'est, à toutes fins pratiques, le cas ici. Le léger décalage observé dans le spectre de la figure 2.2 est en grande partie dû à la rugosité de surface, même si celle-ci est assez faible: le résultat du fit donne 1,6 nm environ pour l'épaisseur de la couche rugueuse. Cela donne une idée de la grande sensibilité de la technique. Cette valeur de rugosité est compatible avec la valeur obtenue par microscopie à force atomique, telle que présentée au chapitre 3. Cependant, quelques remarques importantes sur l'évaluation ellipsométrique de la rugosité sont faites à la section 2.2.2.

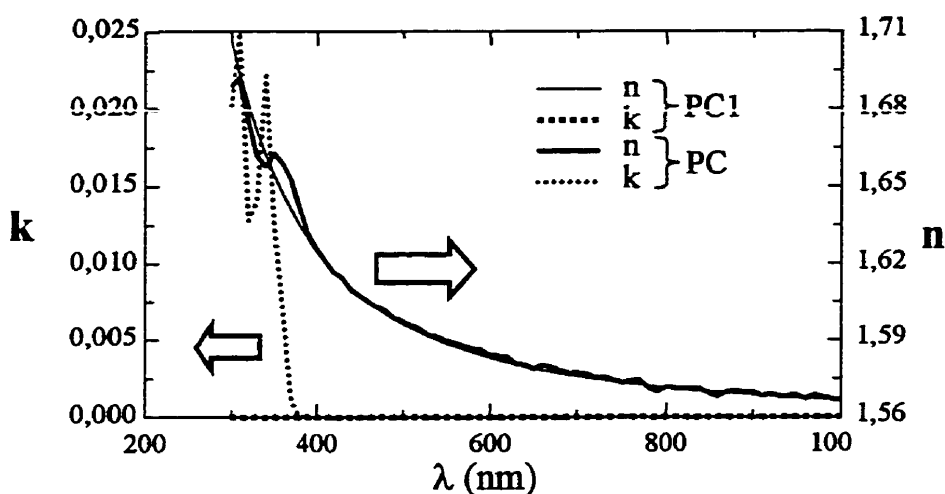


Figure 2.4 - Dispersion $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour le polycarbonate.

À l'issue de cette première étape, on dispose d'un spectre de dispersion du PC, résumé simplement par trois paramètres de Cauchy. Ce spectre, appelé PC1 à la figure 2.4, sera utilisé dans plusieurs modèles optiques développés dans ce mémoire. Il est avantageux de disposer de ce spectre décrit par une relation de dispersion simple, car il est possible de le modifier aisément à partir de peu de paramètres. Cet avantage deviendra évident dans les chapitres suivants.

Dans un deuxième temps, on élargit le spectre considéré entre 300 nm et 1000 nm et le «fit» est obtenu point par point pour n et k . En d'autres mots, n et k à chaque longueur

d'onde mesurée deviennent des paramètres dans la fonction MSE optimisée. On obtient ainsi un spectre de dispersion détaillé du PC, seulement entaché par le bruit expérimental. Pour cette étape, la valeur de rugosité trouvée précédemment est considérée correcte et est fixée, ce qui diminue le nombre de paramètres. Le modèle est toujours surdéterminé, puisqu'à chaque longueur d'onde on dispose des informations Ψ , Δ et T pour obtenir les deux valeurs n et k . Ceci est moins vrai entre 300 et 380 nm cependant, puisque le PC absorbe suffisamment pour que $T = 0$. La transmission n'apporte alors pas d'information, sinon une borne inférieure pour l'absorption.

Le spectre obtenu, un tableau de valeurs de n et k entre 300 et 1000 nm, devient notre spectre de référence pour le polycarbonate. Il est appelé PC dans la figure 2.4.

2.2.2 Parenthèse sur la rugosité

Des rugosités de surfaces sont souvent présentes dans les modèles optiques utilisés tout au long de ce mémoire. Il faut bien comprendre la portée des valeurs obtenues. On doit garder en mémoire que l'approximation de milieu effectif utilisée dans notre modèle de rugosité n'est vraiment valable que pour une morphologie dont l'ordre de grandeur est inférieur à 1/10 de la longueur d'onde mesurée. Cela correspond à quelques dizaines de nanomètres, puisqu'on travaille entre 300 et 1000 nm. Une rugosité avec une fréquence spatiale plus petite n'est pas vraiment accessible à l'ellipsométrie. La lumière diffusée par cette dernière est perdue pour le détecteur de l'ellipsomètre. Or, on a vu au chapitre 1 que l'ellipsométrie n'est pas sensible à l'intensité absolue du signal mesuré. Ainsi, il est souvent peu significatif de comparer une rugosité obtenue par ellipsométrie à celle obtenue par profilométrie, par exemple. Dans cette technique, une pointe balaie la surface d'un échantillon. Le profil tracé est une convolution de la forme de la pointe et de la topographie de la surface. Or, la grosseur de la pointe utilisée limite le profil obtenu à des fréquences spatiales incompatibles avec celles sondées optiquement.

Deux autres commentaires doivent être faits sur la rugosité telle que mesurée par ellipsométrie. D'abord, il s'agit d'une bonne indication de la morphologie d'une surface. Cependant, la plupart des auteurs s'étant penchés sur ce type de mesures [65, par exemple] arrivent à la conclusion qu'on peut difficilement considérer quantitativement les

grandeurs de rugosité obtenues du modèle optique. L'ellipsométrie fournit des mesures plutôt comparatives entre échantillons. Ensuite, la rugosité telle que définie pour l'ellipsométrie et utilisée dans nos analyses n'est pas compatible avec les mesures de transmittance ou de réflectance. Ces dernières sont sensibles à la perte d'intensité par diffusion à la surface, alors que l'ellipsométrie est plutôt sensible au changement de phase de la lumière. Une analyse de l'effet de la rugosité sur la réflectance se trouve dans le mémoire de Daniel Poitras [6].

2.2.3 Le téréphthalate de polyéthylène

Le téréphthalate de polyéthylène (PET) est un polyester thermoplastique. Dans le langage courant, le nom polyester est d'ailleurs utilisé pour désigner ce qui est en fait du PET. Il est beaucoup utilisé pour l'emballage et les bouteilles comme celles de liqueurs douces. Le PET est souvent utilisé sous forme de feuilles minces, étirées biaxialement et stabilisées thermiquement. On le connaît alors sous la dénomination commerciale Mylar® lorsque produit par DuPont. Ces films sont transparents et incolores.

Les films de type Mylar® possèdent des propriétés généralement supérieures aux PET réguliers et sont utilisés notamment dans des condensateurs ou comme matériau de support magnétique. Finalement, les applications textiles du PET sous forme de fibres sont nombreuses (par exemple, le produit commercial Dacron est un PET).

La formule chimique du PET est présentée à la figure 2.5, et le tableau 2.2 présente un résumé de ses propriétés telles que trouvées dans le livre de Van Krevelen [68]. Bien sûr, les valeurs données sont approximatives et peuvent varier selon le fournisseur.

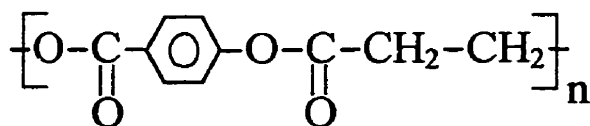


Figure 2.5 - Structure chimique du téréphthalate de polyéthylène

Tableau 2.2 - Propriétés du téréphthalate de polyéthylène

Propriété	Grandeur
Température de transition vitreuse (T_g):	~ 342 K (~ 69 °C)
Température de fusion (T_m):	~ 553 K (~ 280 °C)
Permittivité diélectrique (ϵ):	2,9 - 3,2
Conductivité thermique (λ):	entre 0,22 (amorphe) et 0,28 (cristallin) J/s m K
Densité (ρ):	entre 1,335 (amorphe) et 1,52 (cristallin) g/cm ³

Les morceaux de PET utilisés sont découpés dans une feuille de 50 μm d'épaisseur. Ce PET a été fourni par la compagnie Kodak.

Les mesures ellipsométriques sur de telles feuilles polymériques sont assez compliquées. Le substrat étant mince et peu rigide, il est difficile d'obtenir une surface parfaitement plane et sans contraintes. Le dépolissage de la face arrière est aussi rendu critique. Celui-ci est effectué délicatement avec un papier sablé fin. Le PET est ensuite fixé à l'ellipsomètre en utilisant le système de succion du porte-échantillon. Une légère courbure du substrat en résulte, comme en témoigne la déformation du faisceau réfléchi. De plus, les films de PET étant étirés biaxialement lors de leur préparation, ils présentent une anisotropie optique biaxiale non négligeable. Les analyses effectuées dans ce mémoire négligent cette anisotropie, ce qui peut limiter leur précision et leur validité. La section 2.2.4 s'intéresse plus en détail à l'anisotropie du PET.

Le processus utilisé pour obtenir la dispersion du PET est le même que dans le cas du PC. Les résultats des mesures effectuées sont présentés aux figures 2.6 et 2.7. Les spectres de dispersion obtenus sont présentés à la figure 2.8. On rappelle que ces spectres supposent un matériau isotrope, ce qui n'est pas exactement le cas. L'indice de réfraction obtenu ainsi est approximatif. Il représente en quelque sorte un indice effectif différent des indices réels selon chaque axe optique. On peut noter que la valeur de n ainsi obtenue pour le PET est assez élevée, environ 1,76 à la longueur d'onde de 589 nm. En général, l'indice de réfraction du PET trouvé dans la littérature, à cette longueur d'onde, est plutôt autour de 1,66 [68]. La densité et la composition exacte du PET utilisé, avec ses additifs, peuvent expliquer un indice de réfraction plus élevé que les valeurs typiques dans la littérature. Une analyse tenant correctement compte de

l'anisotropie, présentée à la section suivante, confirme bel et bien que l'indice de réfraction réel est supérieur à 1,70. En particulier, la figure 2.9 montre que l'angle de Brewster de notre PET est d'environ 60,3 à 500 nm. En se rappelant la relation $\tan(\theta_B) = n_1/n_0$, qui lie l'angle de Brewster θ_B à l'indice de réfraction du matériau n_1 et celui du substrat n_0 , cela correspond à un indice $n \approx 1,75$.

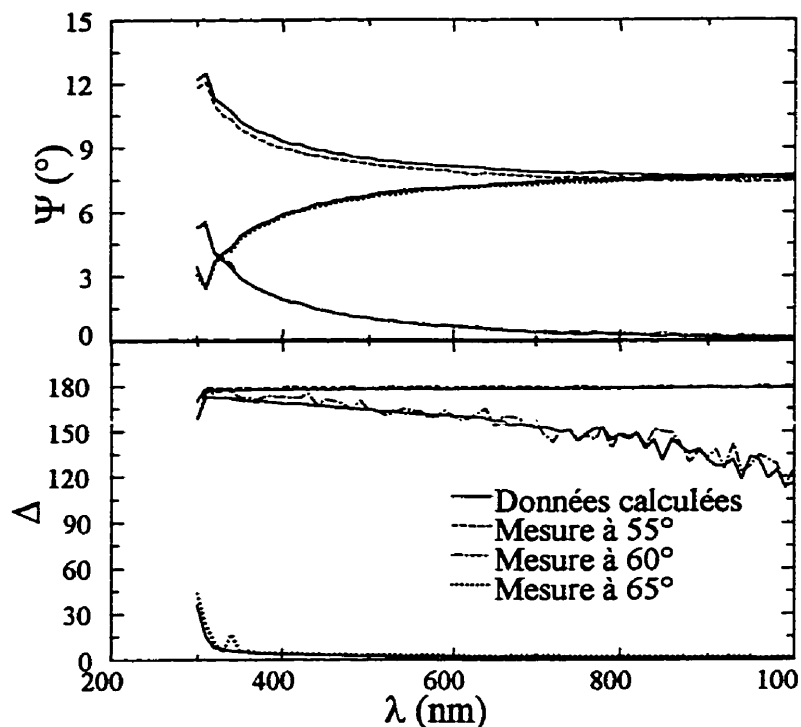


Figure 2.6 - Mesures ellipsométriques sur le PET, supposant un matériau isotrope.

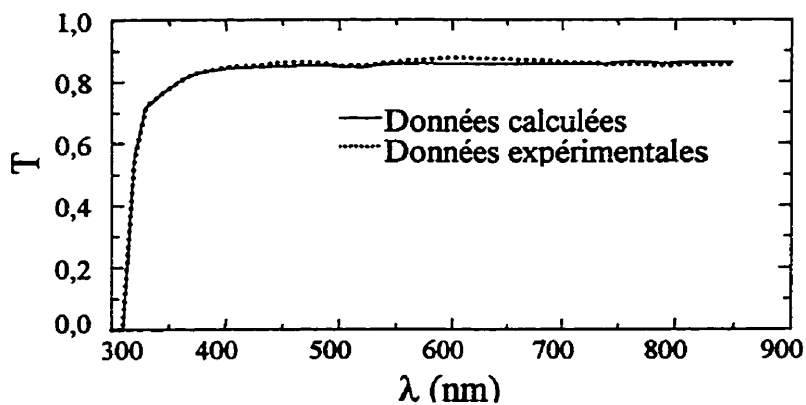


Figure 2.7 - Transmittance du PET telle que mesurée avec le spectrophotomètre λ-19 de Perkin-Elmer

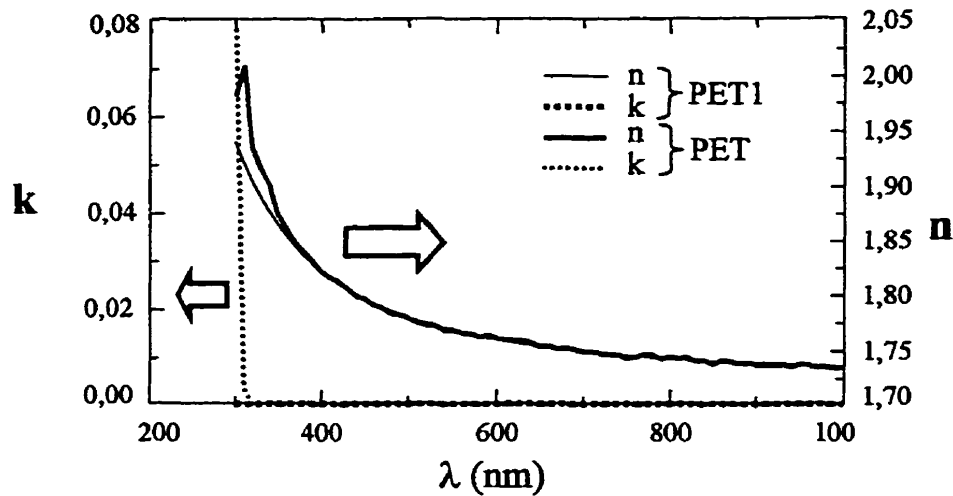


Figure 2.8 - Dispersions $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ pour le PET, en négligeant l'anisotropie optique.

2.2.4 Parenthèse sur l'anisotropie

On a vu au premier chapitre que nos calculs des propriétés optiques à partir des données ellipsométriques font l'hypothèse de milieux isotropes. Or, le PET s'avère un matériau particulièrement anisotrope. De façon générale, il s'agit d'un matériau présentant une anisotropie biaxiale résultant surtout des procédés d'étirement des feuilles de PET [49].

L'ellipsométrie des matériaux anisotropes est plus complexe et ne connaît des développements importants que depuis un an ou deux. Au début de ce travail, on a fait le choix de négliger cette anisotropie. Il est cependant certain que les résultats obtenus peuvent en être légèrement biaisés.

Le formalisme de l'ellipsométrie avec les matrices de Jones, tel que présenté au premier chapitre, doit être modifié pour tenir compte de l'anisotropie [46, 69]. On parle alors d'ellipsométrie «généralisée». On se rappelle que pour un matériau isotrope, les éléments diagonaux de la matrice de Jones caractéristique du matériau sont nuls. Cette hypothèse n'est plus valable si l'échantillon présente une anisotropie optique importante. On exprime alors la réponse optique de l'échantillon avec la matrice:

$$\begin{bmatrix} \tilde{R}_{pp} & \tilde{R}_{ps} \\ \tilde{R}_{sp} & \tilde{R}_{ss} \end{bmatrix}.$$

On définit ainsi de nouveaux paramètres ellipsométriques:

$$AnE = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (38),$$

$$Aps = \frac{r_{ps}}{r_{pp}} = \tan(\Psi_{ps}) \cdot e^{i\Delta_{ps}} \quad (39) \quad \text{et}$$

$$Asp = \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan(\Psi_{sp}) \cdot e^{i\Delta_{sp}} \quad (40).$$

Les paramètres de Fourier α et β résultants de la décomposition du signal ellipsométrique (voir premier chapitre) s'expriment en fonction des nouveaux paramètres définis. La modélisation et les calculs visant l'obtention des propriétés de l'échantillon suivent ainsi le même principe que pour des échantillons isotropes. Les calculs sont plus complexes et nous ne les décrivons pas en détail. Cette description peut être trouvée dans les articles de Schubert et al. [46, 69].

Dans cette section, on applique l'ellipsométrie généralisée afin d'obtenir les propriétés optiques véritables de notre substrat PET. On détermine aussi l'orientation de ses axes optiques et les indices de réfraction selon ces axes.

Une analyse similaire d'un film de PET a déjà été effectuée [47]. La figure 2.9 présente les résultats de nos mesures d'ellipsométrie généralisée en réflexion et en transmission, à la longueur d'onde de 500 nm, en fonction de l'angle d'incidence. Ces mesures sont effectuées sur un film de PET sans dépolir la face arrière, de façon à maximiser la sensibilité à l'anisotropie, qu'on cherche à caractériser. L'analyse de ces mesures nous renseigne d'abord sur l'orientation de l'axe optique principal de notre PET. On obtient également des valeurs de l'indice de réfraction selon chaque axe, n_x , n_y et n_z , à 500 nm. Il est important de remarquer qu'on a soigneusement noté l'orientation du morceau de PET utilisé, d'une mesure à l'autre.

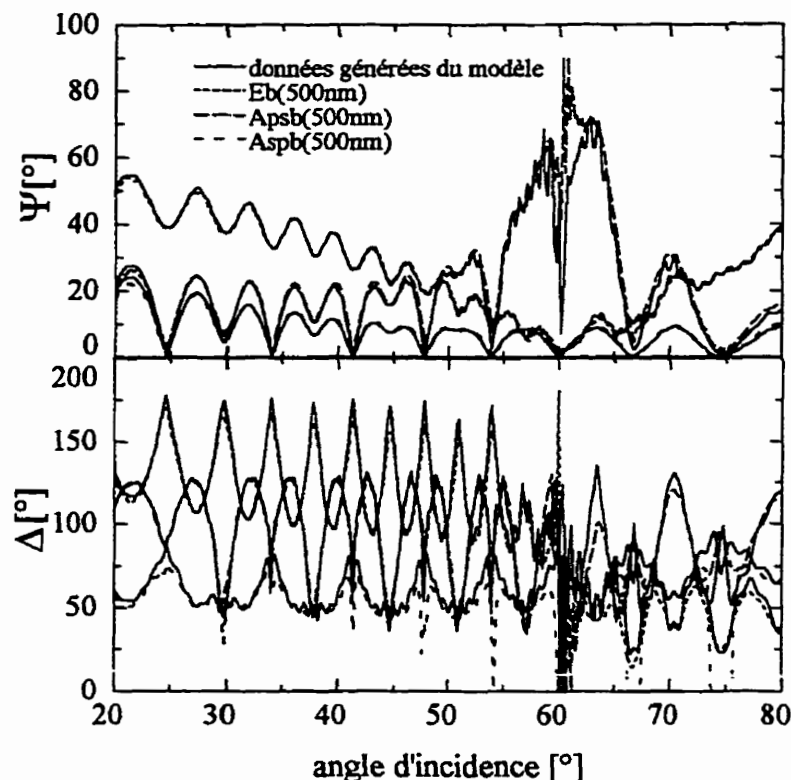


Figure 2.9 - Mesures ellipsométriques généralisées sur le PET en fonction de l'angle d'incidence, à la longueur d'onde de 500 nm.

Dans le système de référence utilisé dans le logiciel WVASE, l'orientation de l'axe optique principal est décrite avec trois angles: ϕ , ψ , et θ . Ces angles sont définis à la figure 2.10. Sur cette figure, le faisceau de lumière incident se trouve dans le plan xz.

Le résultat de notre analyse donne approximativement $\phi = 136,8^\circ$, $\theta = 0,024^\circ$ et $\psi = 17,6^\circ$. Concrètement, cela signifie que les axes optiques sont orientés presque parfaitement dans le plan du film de PET. L'axe Nz n'est en effet dévié que de $0,024^\circ$ par rapport à la normale du film. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'anisotropie du PET provient principalement de l'étirement de la feuille dans son plan. Il est à noter que les trois angles ϕ , θ et ψ ne sont pas vraiment indépendants. D'autres combinaisons pourraient donner une orientation semblable des axes optiques.

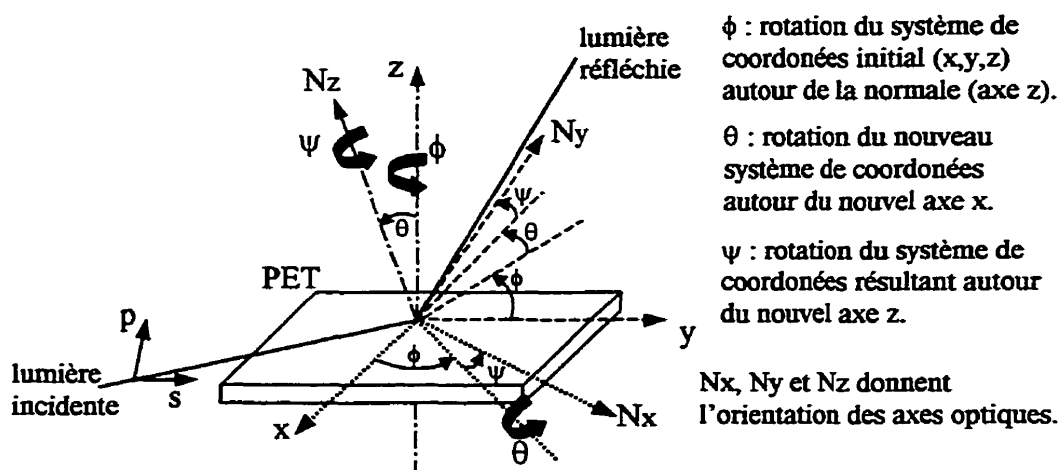


Figure 2.10 - Angles définissant l'orientation des axes optiques.

Des mesures spectroscopiques détaillées ont ensuite été prises à plusieurs angles d'incidence. On étend l'analyse à ces mesures pour obtenir les spectres complets en fonction de la longueur d'onde. La figure 2.11 présente la différence entre les données mesurées et celles calculées de notre modèle, en fonction de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde. On remarque que l'analyse semble plutôt bonne sur la plus vaste étendue des mesures effectuées. Notre modèle reste imparfait comme en témoignent les écarts plus importants aux extrémités du spectre, autour de 60 degrés. Pour la région UV, entre 300 et 400 nm environ, l'écart s'explique très simplement: le calcul ne tient pas compte de l'absorption, qui devient importante dans cette région spectrale. L'erreur est typiquement plus grande sur Δ que sur Ψ , aussi on ne se surprend pas de remarquer cette tendance sur la figure 2.11.

Les différences d'indices de réfraction $n_y - n_x$ et $n_x - n_z$ sont présentées à la figure 2.12. La figure 2.13 présente quand à elle les spectres $n_x(\lambda)$, $n_y(\lambda)$ et $n_z(\lambda)$ obtenus. Notre analyse reste imparfaite: les angles et les indices ne sont pas déterminés avec une précision et une certitude illimitée. Cependant, on obtient une bonne idée de l'anisotropie optique dans le PET. Nos résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Hilfiker et al. dans une analyse similaire [47].

Figure 2.12 - Les différences d'indices de réfraction n_y - n_x et n_x - n_z en fonction de la longueur d'onde.

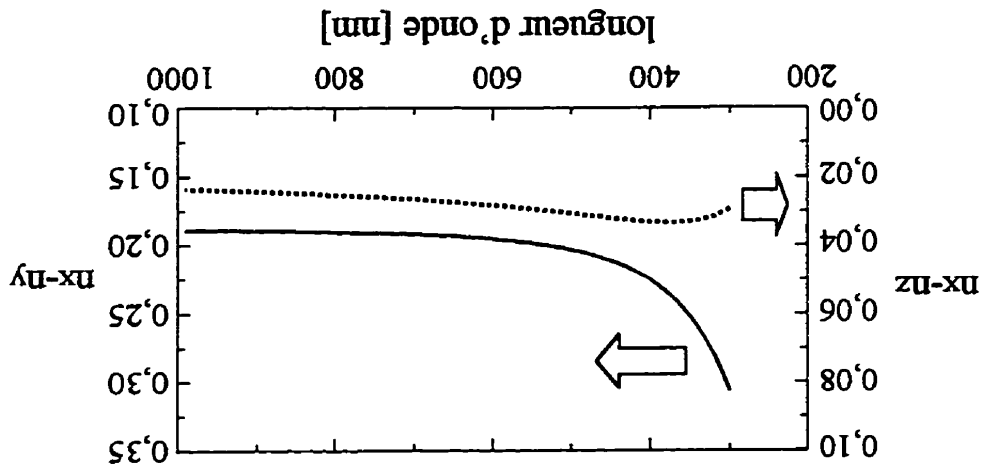
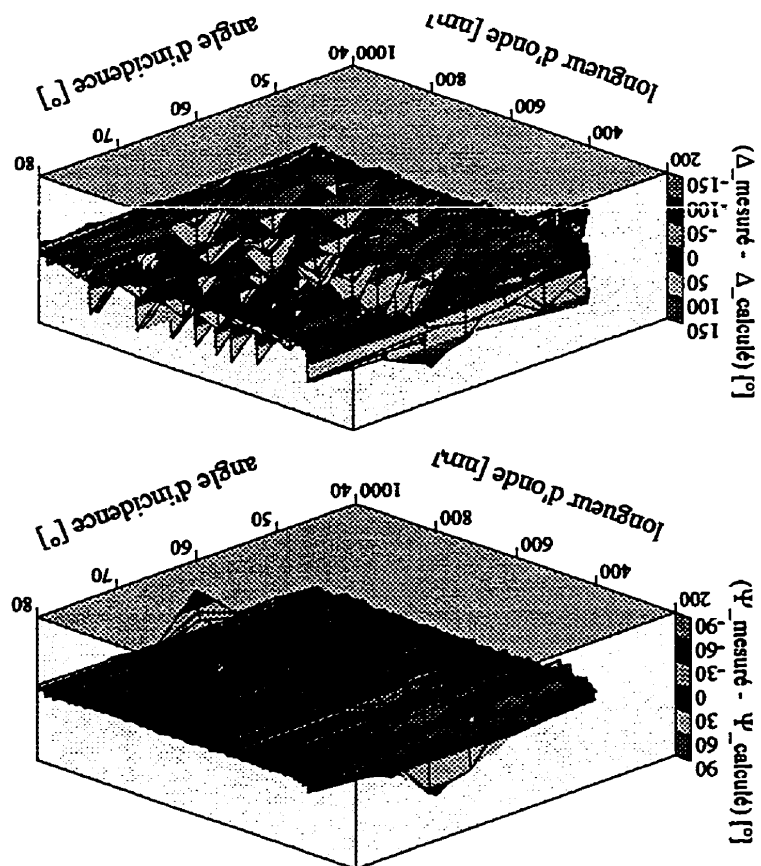


Figure 2.11 - Différence entre les mesures ellipsométriques spectroscopiques généralisées et notre modèle.



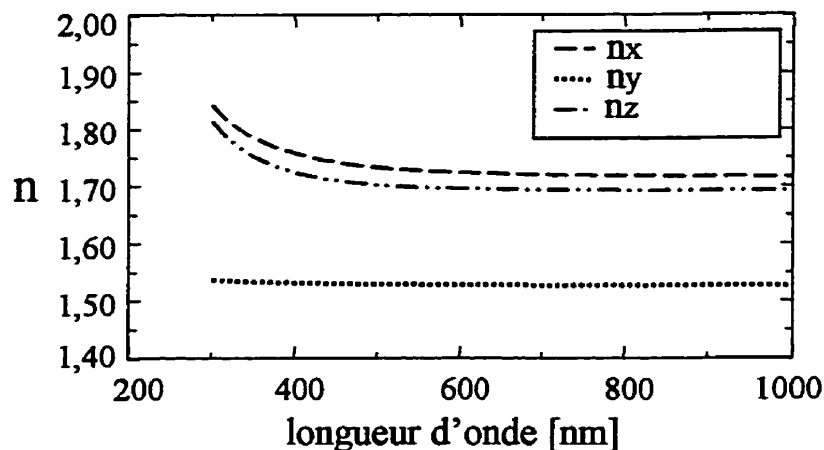


Figure 2.13 - Propriétés optiques spectrales du PET selon ses différents axes optiques.

Pour le reste de ce mémoire, il aurait été important d'utiliser l'ellipsométrie généralisée avec le modèle anisotrope biaxial du PET, afin d'effectuer des analyses plus précises et non-biaisées. Cependant, on se contente d'utiliser le modèle isotrope pour décrire le PET. Le développement de l'ellipsométrie pour le traitement de l'anisotropie est récent. La version du logiciel VASE utilisée au début de ce travail n'incluait pas ces développements. Ainsi, les échantillons de PET ont été mesurés de façon conventionnelle avec les paramètres ellipsométriques traditionnels. Il nous est pratiquement impossible de revenir en arrière, en bonne partie parce que l'orientation exacte des morceaux de PET n'a pas été gardée.

Les analyses effectuées en négligeant l'anisotropie nous paraissent quand même valables. Les épaisseurs et les propriétés optiques tirées de ces analyses s'accordent bien avec les résultats obtenus sur les autres substrats qui peuvent être considérés isotropes. On peut considérer que l'effet de l'anisotropie du substrat est minimisé par le dépolissage de la face arrière du substrat. Le faisceau qui se propage à travers tout le milieu anisotrope n'entre pas dans le signal détecté.

2.3 Le réacteur plasma

Le réacteur plasma utilisé est présenté schématiquement à la figure 2.14. Puisqu'il a déjà été décrit ailleurs [52-54, 70], nous n'y consacrerons que quelques lignes. Il s'agit d'un réacteur double fréquence, micro-onde (2,45 GHz) et radiofréquence (RF) (13,56 MHz). Les substrats sont posés sur l'électrode alimentée RF, de 15 cm de diamètre. La puissance micro-onde est injectée à travers une fenêtre de silice fondue par un applicateur périodique de type «onde lente», de 20 cm de longueur. La superposition des deux fréquences d'excitation du plasma permet de contrôler l'énergie des ions incidents par la tension d'autopolarisation induite par l'excitation RF, tout en profitant du haut degré d'excitation dû aux micro-ondes. Les avantages de cette approche sont décrits dans diverses références [52-54, 70]. On peut ainsi déposer à basse température des couches relativement denses et de qualité, avec des taux de dépôt élevés. Le vide est assuré par une pompe turbomoléculaire doublée d'une pompe mécanique secondaire.

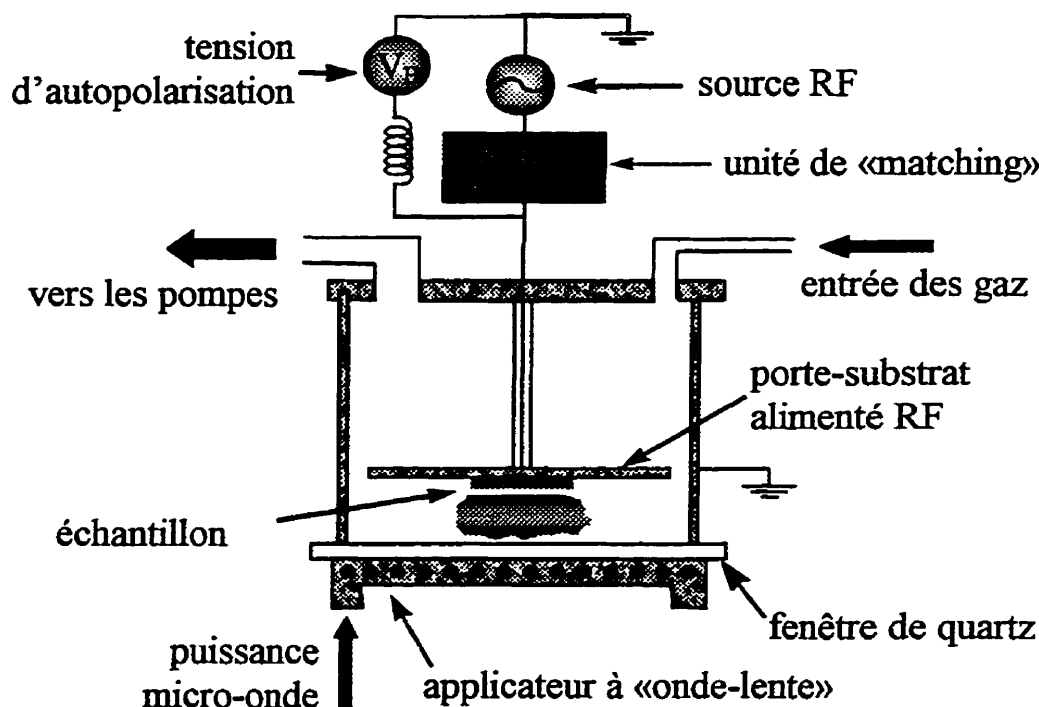


Figure 2.14 - Le réacteur plasma double-fréquence.

Deux types d'expériences sont effectuées dans ce réacteur. Dans un premier temps, on traite des surfaces polymériques en les exposant à des plasmas purs d'hélium ou d'azote. Dans un deuxième temps, on dépose des couches de SiO_2 et de $\text{SiN}_{1.3}$ sur ces mêmes substrats.

2.4 L'étude ellipsométrique des prétraitements

Les conditions expérimentales choisies pour les prétraitements correspondent approximativement à celles utilisées dans plusieurs études du laboratoire de procédés plasmas [15]. On choisit d'exciter les plasmas par micro-ondes seulement, et le seul paramètre qu'on fait varier est le temps de traitement:

Tableau 2.3 - Conditions expérimentales pour les prétraitements plasmas

Substrats utilisés:	PC ou PET
Composition du plasma:	N_2 ou He
Pression:	200 mTorr
Débit:	40 sccm
Puissance micro-onde:	150 W
Temps de traitement:	Varié entre 30 s et 10 min

Dans chaque cas, la transmittance optique est d'abord mesurée, puis la face arrière du substrat est dépolie et les mesures ellipsométriques sont prises. La mesure est effectuée entre 300 nm et 1000 nm, à trois angles d'incidence (55° , 60° et 65°).

2.5 L'étude ellipsométrique des couches déposées

Les dépôts ont été effectués en mode double fréquence. Le premier matériau étudié est un nitrure de silicium, $\text{SiN}_{1.3}$. Dans les conditions de dépôt utilisées, il s'agit d'un matériau amorphe et hydrogéné. On pourrait plus justement le désigner par $\text{a-SiN}_{1.3}\text{:H}$. Le deuxième matériau étudié est un oxyde de silicium, SiO_2 . Il s'agit aussi d'un matériau amorphe et hydrogéné.

Les couches de $\text{SiN}_{1,3}$ ont été déposées dans un mélange de silane, SiH_4 , et d'ammoniac, NH_3 ; celles de SiO_2 dans un mélange de silane et de protoxyde d'azote, N_2O . Les films sont en général déposés simultanément sur substrat plastique (PET et/ou PC) et sur Si. Le dernier substrat fournit une référence facile à caractériser. Les conditions de dépôt normales sont résumées dans le tableau 2.4. La température de dépôt n'est pas contrôlée, mais on la considère inférieure à 70 °C environ, puisque le PET ne semble jamais atteindre sa température de transition vitreuse. On sait par expérience qu'il est possible de surchauffer les échantillons bien au-delà de 100 °C, avec une puissance trop élevée et pour un plasma allumé très longtemps en continu (quelques dizaines de minutes).

Tableau 2.4 - Conditions expérimentales normales pour les dépôts effectués

Nitrures de silicium ($\text{SiN}_{1,3}$)	
gaz utilisés :	NH_3 et SiH_4
puissance micro-onde, P_{MW} :	150 W
puissance RF, P_{RF} :	90 W
polarisation induite, V_B :	-300 V
débit de SiH_4 :	9 sccm
débit de NH_3 :	36 sccm
pression totale, p :	80 mtorr
rapport des pressions partielles (NH_3/SiH_4) :	~ 2,2
Oxydes de silicium (SiO_2)	
gaz utilisés:	N_2O et SiH_4
puissance micro-onde, P_{MW} (W):	150 W
puissance RF, P_{RF} (W):	90 W
polarisation induite, V_B (V):	-300 V
débit de SiH_4 (sccm):	9 sccm
débit de N_2O (sccm):	26 sccm
pression totale, p (mtorr):	80 mtorr
rapport des pressions partielles ($\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4$):	~ 2

Différentes séries d'échantillons ont été réalisées, en changeant les substrats, les prétraitements, les temps de dépôt et les couches déposées. Ces séries d'échantillons sont résumées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 - Les différentes séries de dépôts

série	couches	substrats	description
1	SiN _{1.3}	Si et PC	Temps de dépôt varié entre 30 sec et 5 min. (5)*
2	SiO ₂	Si et PC	Temps de dépôt varié entre 2 min et 5 min. (4)
3	SiN _{1.3}	Si et PC	Comme la série 1, mais avec prétraitements N ₂ de 5 min. (5)
4	SiO ₂	Si et PC	Comme la série 2, mais avec prétraitements N ₂ de 5 min. (3)
5	SiN _{1.3}	Si et PC	Temps de prétraitement N ₂ varié entre 1 min et 8 min. (3)
6	SiN _{1.3}	Si, PC et PET	Temps de dépôt de 3 min. (1)
7	SiN _{1.3}	Si, PC et PET	Comme la série 6, mais avec prétraitements N ₂ de 5 min. (1)
8	SiN _{1.3} et SiO ₂	Si, PC et/ou PET	Doubles couches substrat/nitride/oxyde, avec ou sans prétraitements. Antireflet et échantillons pour le TEM. (12)

(* : Le chiffre entre parenthèses correspond au nombre de dépôts effectués)

Les échantillons préparés dans le cadre des mesures in-situ ne sont pas présentés ici. On en retrouve la description dans la section 2.7.

Le tableau 2.5 permet de constater à la fois la portée et les limites des observations effectuées sur des couches déposées. On remarque en particulier que l'étude a été moins poussée sur le PET que sur le PC, et que les oxydes ont été moins étudiés.

On s'est concentré sur le PC parce qu'il était mieux connu et permettait des mesures plus fiables. Le PET présente le problème d'anisotropie déjà mentionné. De plus, les feuilles de PET ont tendance à adopter une courbure convexe sous l'effet de la contrainte compressive résiduelle des couches de nitride. Il est alors très difficile d'installer et d'aligner les échantillons sur l'ellipsomètre.

La différence d'indices de réfraction entre le PC et le nitride est supérieure à celle entre le PC et l'oxyde. Il en résulte une plus grande sensibilité des mesures dans le premier cas. C'est l'une des raisons qui ont motivé le choix de concentrer notre étude sur le nitride. Une étude plus approfondie avec les oxydes aurait pu être très utile, au niveau de la comparaison avec le nitride. Certains choix ont cependant été faits afin de limiter l'ampleur de notre étude.

2.6 Mesures ellipsométriques in-situ

Le coeur du travail présenté dans ce mémoire est basé sur des analyses ex-situ. Surtout à partir d'analyses ellipsométriques spectroscopiques mais aussi par l'apport de techniques complémentaires comme l'AFM, l'XPS et le MET, on arrive à une certaine compréhension des prétraitements plasmas et de l'interface entre nos dépôts et nos substrats polymériques. Ces caractérisations ex-situ nous permettent d'élaborer un certain modèle du profil de l'indice de réfraction à travers cette interface.

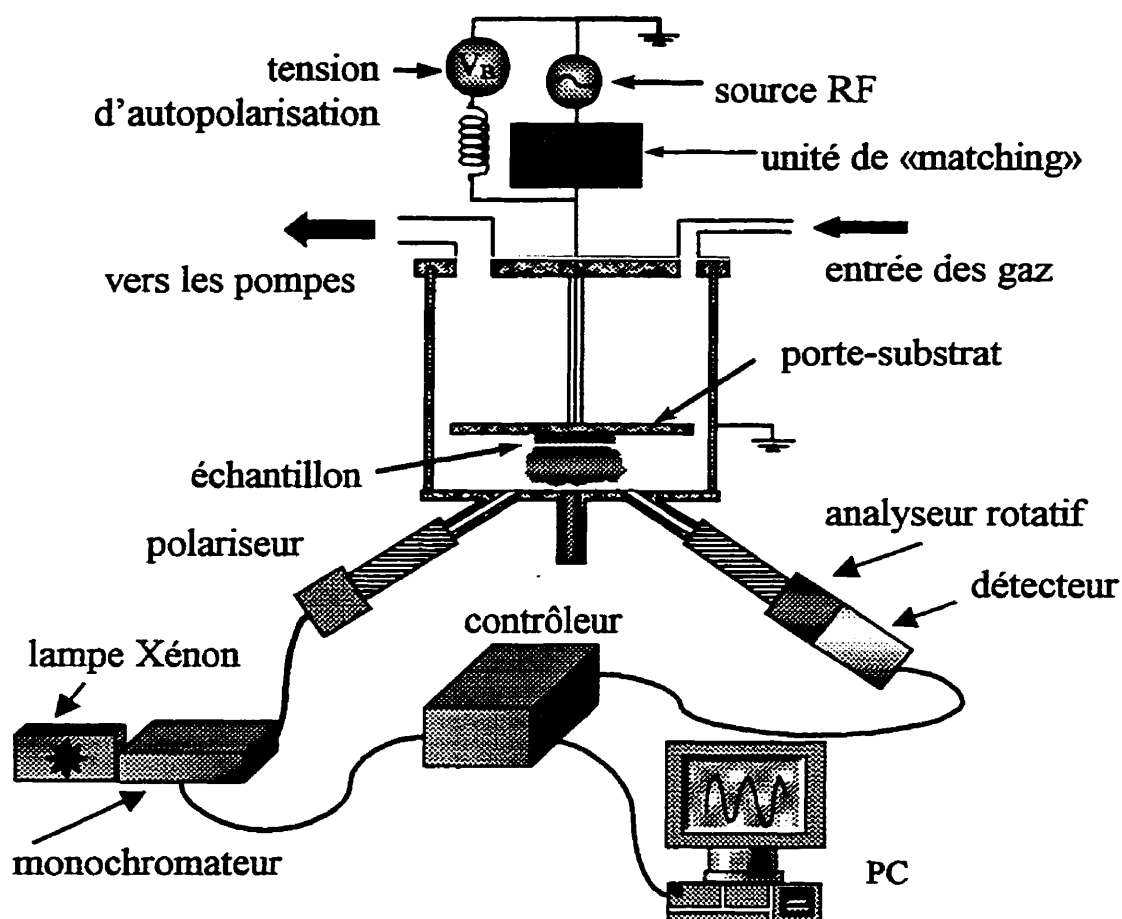


Figure 2.15 - Configuration du réacteur pour les mesures in-situ.

Cependant, plusieurs questions demeurent sans réponse. Le dépôt plasma est un processus complexe. Tant le substrat que la couche déposée interagissent avec l'environnement plasma pendant le dépôt. Ce processus dynamique gagne évidemment à être observé sur le fait, in-situ. Comme l'a exprimé avec couleur H. G. Tompkins, une personnalité connue dans le domaine de l'ellipsométrie, au cours d'une conférence: «If you want to investigate a murder, you're better to do it in situ». Les mesures in-situ éliminent l'effet possible de la remise à l'atmosphère. Elles peuvent ainsi donner des informations quant à l'effet de l'exposition des couches à l'atmosphère, leur évolution en volume au cours du dépôt, etc. Les mesures in-situ effectuées dans ce travail sont préliminaires. Leur utilité est limitée par le fait qu'on ait été confiné aux plasmas RF seulement dans la configuration adoptée (figure 2.14). Elles répondent néanmoins à plusieurs questions et démontrent la facilité avec laquelle l'ellipsométrie peut être appliquée in-situ. Dans l'avenir, un nouveau système de dépôt permettra les mesures ellipsométriques in-situ dans les modes micro-onde et «double fréquence».

Bref, dans la dernière partie de notre travail expérimental, des mesures in-situ ont été effectuées dans le but de confirmer et compléter certaines de nos observations. Pour ces mesures, le système est modifié dans la configuration présentée à la figure 2.15.

Sur deux ouvertures formant un angle d'incidence de 65° , on attache d'une part le polariseur et d'autre part l'analyseur rotatif et le détecteur. Les éléments d'attachement ont été fabriqués par la compagnie J.A. Woollam. Ils permettent de régler l'orientation du bloc du polariseur et de celui de l'analyseur. En outre, le bloc de l'analyseur peut être déplacé sur deux axes dans le plan perpendiculaire au faisceau lumineux. Les ouvertures sont fermées par des fenêtres de quartz à très faibles contraintes, fournies par la compagnie CVI Technology basée à Albuquerque, NM. Ainsi, les éléments de l'ellipsomètre ne sont jamais sous vide.

L'alignement des échantillons se fait d'abord en ajustant l'orientation des blocs du polariseur et de l'analyseur de façon à ce que le faisceau réfléchi arrive bien au centre du détecteur, sans être obstrué par les parois de la chambre. À ce moment, l'angle d'incidence exact peut avoir varié de quelques dixièmes de degré. En effet, les morceaux de PC ne sont pas toujours parfaitement plats. L'orientation sur le porte-substrat peut

varier légèrement d'un échantillon à l'autre. Ces quelques dixièmes de degré sont suffisants pour changer notablement les mesures ellipsométriques. En particulier, Δ peut facilement varier de quelques degrés. On règle ce problème de façon simple. À partir des dispersions $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ connues pour le PC, on génère les spectres correspondant à plusieurs angles d'incidences rapprochés. Pour chaque échantillon, on considère que l'angle d'incidence exact est celui pour lequel les données calculées correspondent exactement à celles mesurées sur le PC avant le dépôt ou le traitement. L'efficacité de cette méthode simple est montrée par l'excellent accord obtenu entre notre modèle de référence et la mesure.

On remarque que dans la configuration utilisée pour ce travail, la géométrie de la paroi supportant les éléments de l'ellipsomètre ne permet pas d'utiliser l'applicateur micro-ondes. Toutes les expériences effectuées in-situ le sont donc en mode radio-fréquence. C'est une limitation importante aux comparaisons qu'on peut faire entre les résultats in-situ et ex-situ. Les plasmas RF, micro-onde et double fréquence RF/micro-onde sont en effet assez différents au niveau des distributions énergétiques des électrons et des ions. Tant pour les prétraitements (effectués normalement en mode micro-onde) que pour les dépôt (effectués normalement en mode double-fréquence), les résultats peuvent être passablement différents en mode RF. En fait, ils sont particulièrement différents pour les prétraitements.

Tableau 2.5 - Conditions expérimentales des dépôts pour l'étude in-situ

gaz utilisés :	NH ₃ et SiH ₄
puissance micro-onde, P _{MW} :	0 W
puissance RF, P _{RF} :	43 W
polarisation induite, V _B :	-350 V
débit de SiH ₄ :	10 sccm
débit de NH ₃ :	29,5 sccm
pression totale, p :	50 mtorr

Le tableau 2.5 résume les conditions expérimentales pour les couches de SiN_{1,3} déposées en mode RF. Concrètement, les prétraitements dans le plasma RF sont effectués en remplaçant les 150 W de puissance micro-onde par 43 W de puissance RF. La tension

d'autopolarisation résultante est ainsi de -300 V. Le débit d'azote et la pression sont les mêmes qu'avec les micro-ondes.

2.7 Les techniques complémentaires

L'ellipsométrie spectroscopique est la principale technique de caractérisation utilisée dans ce travail. Néanmoins, on a recours à d'autres techniques pour compléter le portrait des surfaces polymériques traitées par plasma et des interfaces des couches déposées. Ces études ne sont pas aussi détaillées que l'analyse ellipsométrique.

Pour les prétraitements, des analyses par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées. Avec chacune de ces techniques, on compare les traitements d'hélium et d'azote, sur le PC et sur le PET. Les couches déposées ont ensuite été observées en coupe par microscopie électronique en transmission (MET). Le MET, une technique destructive et complexe dans sa mise en oeuvre pour des polymères, permet une confirmation indépendante des différentes épaisseurs trouvées dans l'analyse optique non-destructive. On obtient ainsi une vue directe de l'interface qu'on cherche à caractériser. Les coupes observées ont pu être obtenues par ultramicrotomie, en optimisant soigneusement l'angle de coupe avec une lame au diamant. Pour cette coupe, l'échantillon n'était pas fixé dans l'époxy, la couche étant ainsi libre à la surface.

Les mesures XPS sont prises avec un appareil VG ESCALAB 3 Mark II. Celui-ci utilise une source de rayons X MgK_α (1256,6 eV) sans monochromateur, ce qui donne une résolution spectrale de 0,8 eV. La déconvolution des pics détaillés est faite à l'aide du logiciel développé dans le laboratoire de surface du département de génie physique de l'École Polytechnique. Les observations par AFM ont été effectuées avec un microscope Discoverer 3 de la compagnie Topometrix, basée à Santa Clara, CA.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PRÉTRAITEMENTS

Au cours des années, l'amélioration de l'adhérence par divers prétraitements plasmas a été démontrée [revues dans: 19, 22]. La contribution du Laboratoire de Procédés Plasmas dans ce domaine d'étude n'est pas négligeable [15, 16, 30, par exemple]. Ce n'est pas le but de ce travail de démontrer à nouveau l'efficacité des prétraitements ou d'optimiser l'adhérence des couches. D'ailleurs, aucune mesure d'adhérence n'est effectuée. L'objectif est plutôt d'améliorer la connaissance de l'effet des prétraitements sur les divers polymères utilisés. On étudie en particulier les changements des propriétés optiques et de la structure de l'interphase revêtement/substrat selon le prétraitement.

Dans ce contexte, on se limitera à l'étude de deux plasmas différents, qui s'avèrent généralement efficaces pour améliorer l'adhérence: l'azote et l'hélium. Leur comparaison est intéressante parce qu'ils présentent des caractéristiques fort différentes et sont donc susceptibles de modifier différemment les surfaces polymériques.

On utilise principalement l'ellipsométrie pour étudier l'effet des prétraitements. Il s'agit d'une application assez peu commune de la technique, ce qui présente en soi un intérêt. On cherche à déterminer les changements de propriétés optiques à la surface des polymères traités. Ces changements sont corrélés à d'autres observations expérimentales, en particulier la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et la microscopie à force atomique (AFM). On a vu au premier chapitre que le traitement plasma affecte un polymère par la synergie de ses diverses composantes (ions, radicaux, électrons, photons...). Plusieurs effets sont observés qui peuvent influencer l'adhérence à leur façon. La conjonction des trois techniques de caractérisation utilisées peut nous donner une vue d'ensemble assez complète de ces effets (nettoyage, gravure, réticulation et modifications chimiques).

3.1 Caractérisation optique

Dans un premier temps, l'analyse ellipsométrique s'attaque à la question suivante: observe-t-on des changements de l'indice de réfraction effectif à la surface du polymère traité? Dans un deuxième temps, on cherche à expliquer ce changement éventuel en termes des changements structuraux à la surface du polymère, en corrélant les résultats optiques avec ceux d'autres techniques de caractérisation.

3.1.1 Création et justification du modèle optique

Divers effets sont susceptibles de changer l'indice de réfraction effectif à la surface du polymère. Pour plusieurs polymères, l'un des principaux effets du plasma et des radiations UV intenses qu'il génère est la réticulation [19]. En général, la réticulation est associée à une densification du polymère. Or, une densification devrait se traduire par une augmentation de l'indice de réfraction. Cette augmentation peut être expliquée avec les théories des milieux effectifs. On constate, par exemple, que des polymères dans leur état cristallin présentent un indice de réfraction plus élevé que leur contrepartie amorphe moins dense [30]. D'autres effets peuvent entrer en compétition. Si la rugosité augmente, l'indice de réfraction apparent à la surface peut diminuer. Tout changement important des liens chimiques ou de la composition peut par ailleurs affecter l'indice de réfraction.

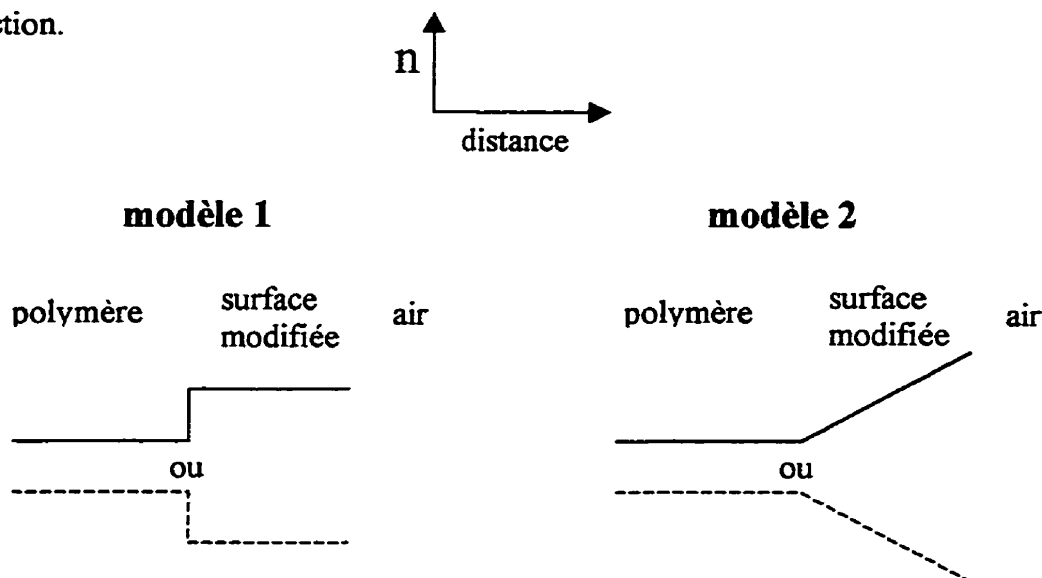


Figure 3.1 - Modèles optiques pour l'analyse ellipsométrique des prétraitements.

On désire un modèle simple et polyvalent, qui puisse rendre compte des changements de propriétés optiques avec un minimum d'hypothèses préalables. Le modèle adopté est décrit dans la figure 3.1. On définit une région en surface ayant une courbe de dispersion correspondant aux paramètres de Cauchy obtenus pour l'indice de réfraction du substrat. On considère aussi une absorption selon une courbe d'Urbach. Trois paramètres sont alors optimisés: le terme d'amplitude a dans la dispersion de Cauchy (équation 2, premier chapitre), l'amplitude d de la queue exponentielle d'absorption d'Urbach (équation 3, premier chapitre), et la profondeur affectée d . On peut ainsi changer l'indice de réfraction sans changer la forme de la dispersion.

Le premier modèle considéré a été celui supposant un changement abrupte des propriétés à la surface. On constate cependant un meilleur accord entre les mesures ellipsométriques et le second modèle, qui suppose un changement graduel linéaire des propriétés. Cela est vrai tant pour le PC que pour le PET. Ce dernier modèle considère une série de tranches minces de milieux effectifs composés du substrat et de la couche modifiée finale en surface, avec des fractions volumiques variant linéairement. Les paramètres optimisés sont les mêmes que pour le premier modèle.

3.1.2 Résultats pour le polycarbonate

On peut voir sur la figure 3.2 l'effet du prétraitement d'azote sur les paramètres ellipsométriques Ψ et Δ mesurés, ainsi que les résultats des ajustements. Malgré l'incertitude et l'accord imparfait entre le modèle simple et les mesures, il est à noter que ces résultats sont reproductibles et que les changements observés sont significatifs. Reprendre la mesure en un point différent de l'échantillon ou plusieurs jours plus tard ne change pas significativement le résultat.

La figure 3.3 résume les résultats obtenus sur le PC, pour les deux plasmas considérés, en fonction du temps de traitement. Le paramètre n correspond à l'indice de réfraction à la longueur d'onde de 500 nm. Les points au temps 0 correspondent aux valeurs pour le substrat non traité.

Les valeurs de k obtenues sont en général de l'ordre de 10^{-2} . Ceci laisse supposer une augmentation de l'absorption à la surface. Cependant, une grande incertitude existe sur ces valeurs (de l'ordre de leur grandeur), et aucune tendance claire n'est observée en fonction du temps de traitement. D'ailleurs, la transmittance des morceaux de PC n'est pas affectée de façon observable avec le spectrophotomètre. La question de l'absorption est discutée plus amplement dans la section suivante, où l'on souligne les limites de notre modèle simple.

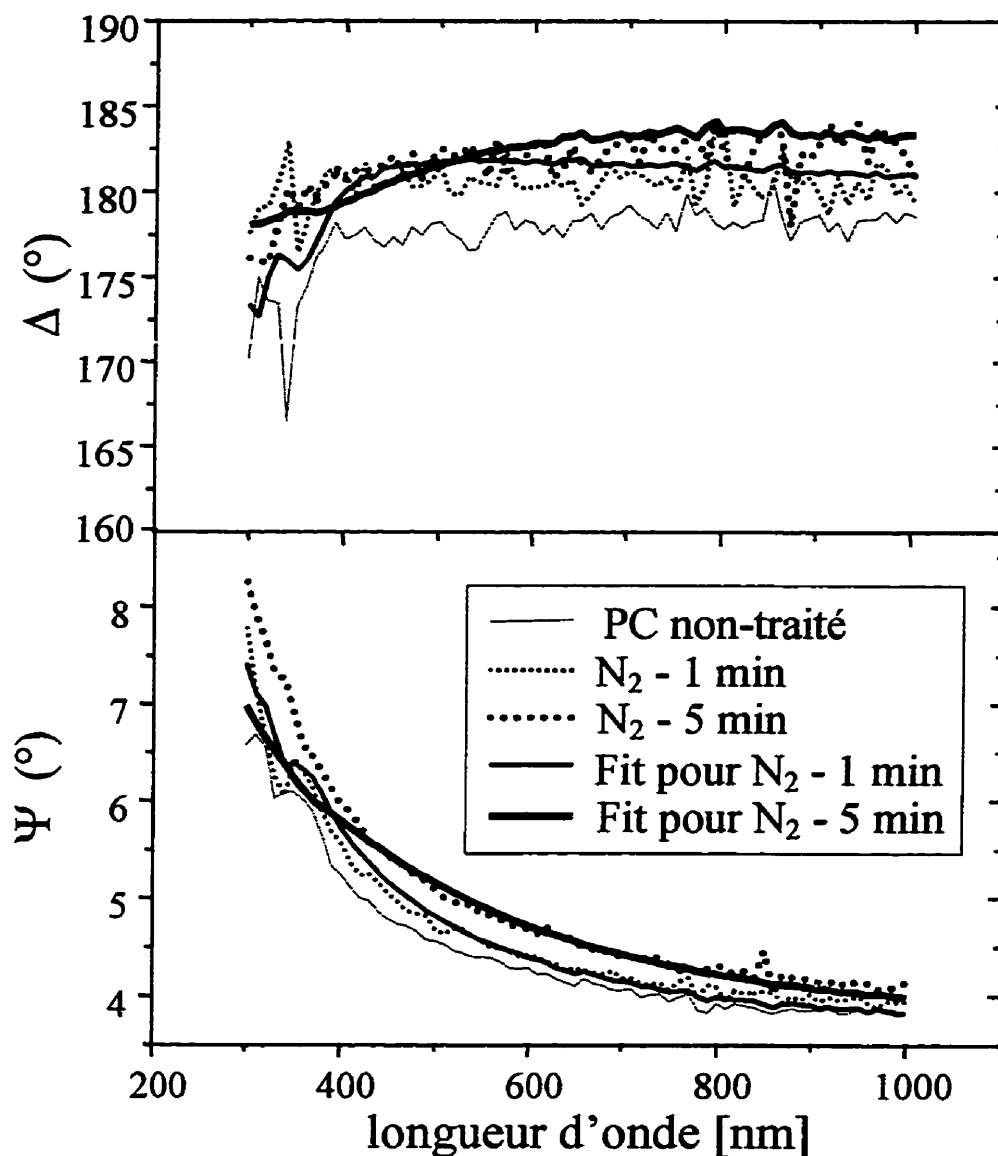


Figure 3.2 - Exemple de mesures ellipsométriques pour un prétraitement d'azote sur PC.

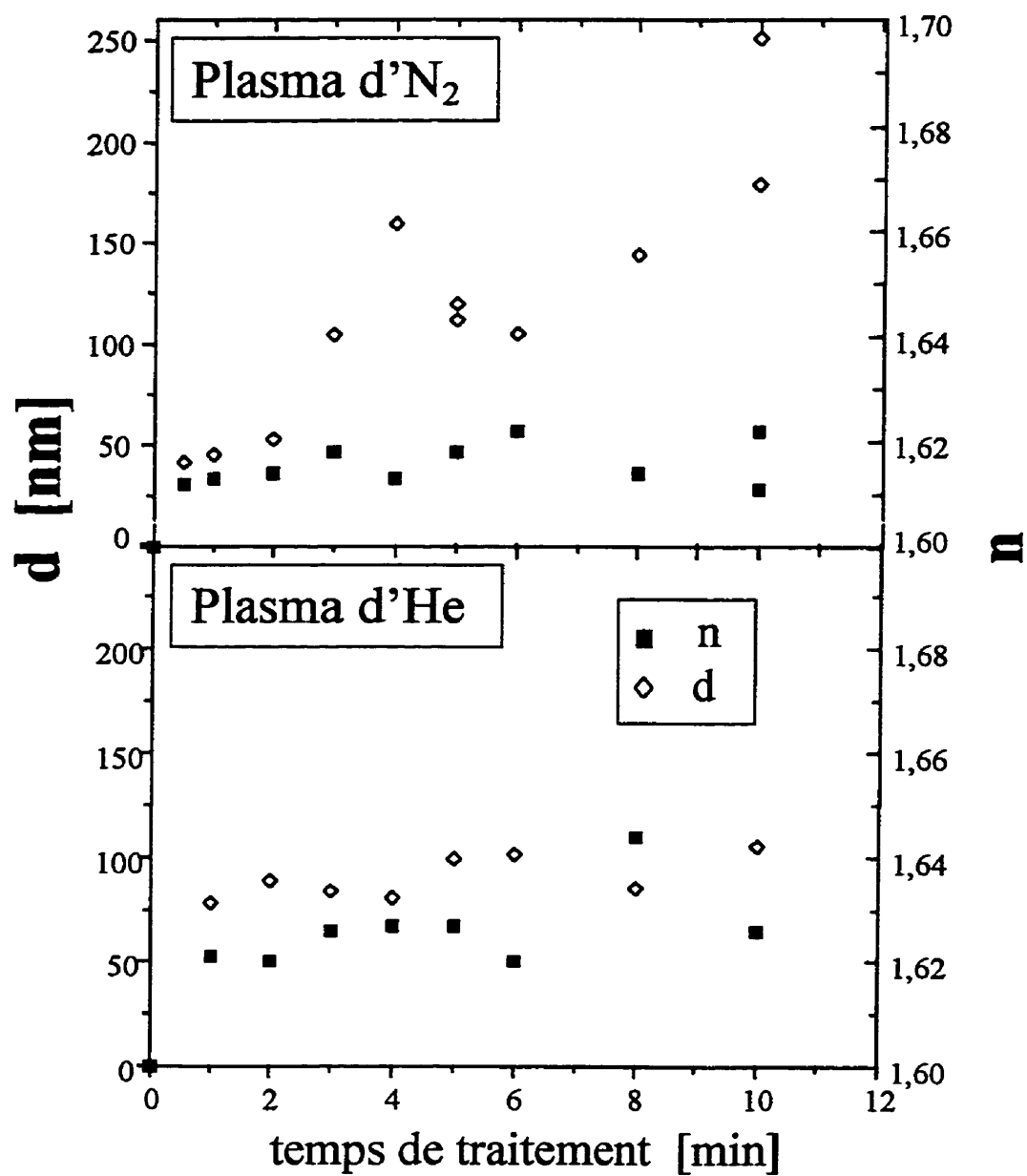


Figure 3.3 - Évolution des paramètres n et d en fonction du temps de traitement pour le PC dans les plasmas d'azote et d'hélium.

3.1.3 Discussion des résultats ellipsométriques pour le polycarbonate

On remarque que le changement de l'indice de réfraction associé à la réticulation s'est déjà produit après 30 secondes de traitement. Par ailleurs, le paramètre d , correspondant à la profondeur affectée, augmente ensuite graduellement avec le temps de traitement pour le traitement d'azote. Dans le cas de l'hélium, les paramètres n et d semblent plutôt saturés après 1 minute de traitement.

Pour tenter d'expliquer les effets des plasmas d'azote et d'hélium, il nous faut comprendre les différences entre eux. On peut considérer deux composantes des plasmas susceptibles d'agir sur la surface et d'induire la réticulation: les photons énergétiques VUV et le flux d'ions.

Le spectre UV et VUV du plasma d'hélium est constitué de raies étroites et intenses. Celui du plasma d'azote est plus large et généralement plus énergétique [71]. L'azote est plus susceptible d'agir chimiquement à la surface du polymère, par l'introduction de groupements azotés favorisant des liens de type covalents avec le dépôt silicié éventuel. Les flux d'ions arrivant à la surface sont aussi fort différents pour les deux plasmas. Dans le plasma micro-onde d'hélium, un flux beaucoup plus élevé d'ions frappe la surface. Leur énergie est cependant assez faible, avec le maximum de la distribution autour de 10 eV pour les conditions de prétraitement utilisées. Dans le plasma d'azote, moins d'ions arrivent à la surface, mais ceux-ci possèdent une énergie plus élevée: la distribution énergétique culmine autour de 20 eV [72].

On peut suggérer que les flux importants d'ions et de photons VUV du plasma d'hélium induisent une modification rapide de la surface du PC. En fait, les ions d'hélium ont relativement peu d'énergie et on ne s'attend guère à les voir pénétrer plus de quelques nanomètres dans le substrat. Or, la profondeur observée pour la réticulation est d'environ 100 nm, indépendante du temps de traitement. Les photons UV et VUV peuvent pénétrer jusqu'à cette profondeur. On peut supposer qu'ils sont les principaux responsables de l'effet observé pour le traitement d'hélium. Une idée de la profondeur de pénétration des photons est donnée par $1/\alpha$, où α est l'absorbance du polymère. Les photons sont absorbés exponentiellement selon $e^{-\alpha d}$, où d est la profondeur. Ainsi, $1/\alpha$

correspond à la profondeur pour laquelle 63% des photons sont absorbés. Par exemple, la valeur de k obtenue par ellipsométrie à la longueur d'onde de 300 nm est de l'ordre de 0,025. Comme $\alpha = 4\pi k/\lambda$, on trouve une profondeur de pénétration de l'ordre de 600 nm à cette longueur d'onde. Pour des longueurs d'ondes plus courtes, dans le VUV (<200 nm), l'extinction k est plus élevée et la pénétration est encore moindre. L'ordre de grandeur observé pour la profondeur affectée est raisonnablement compatible avec ces calculs simples.

Le plasma d'azote fournit une gamme d'énergie de photons plus vaste, avec des photons plus énergétiques, qui peuvent affecter la surface différemment. D'autre part, la différence majeure entre les ions d'hélium et ceux d'azote est que ces derniers peuvent réagir chimiquement avec le PC. On peut observer par XPS qu'une bonne quantité d'azote est incorporée à la surface du polymère par le prétraitement [15]. Outre la réticulation, le changement de l'indice de réfraction observé peut correspondre à ces nouveaux liens azotés. Un tel effet chimique, en synergie avec la radiation VUV, pourrait se produire plus lentement, à une profondeur croissante avec le temps de traitement. Cela expliquerait la plus grande profondeur modifiée par le plasma d'azote, et son augmentation continue avec le temps de traitement.

Par ailleurs, on peut comparer nos résultats à ceux d'une étude similaire, bien que moins détaillée. Vallon et al. [30, 31, 32] présentent le résultat de mesures par ellipsométrie spectroscopique UV-visible sur du polycarbonate traité par différents plasmas de mélanges d'argon, azote et ammoniac. Leur analyse optique est basée sur la même hypothèse que la nôtre: la réticulation éventuelle induite par le plasma devrait se refléter par une légère augmentation de l'indice de réfraction à la surface du PC. Leurs calculs considèrent le PC réticulé à la surface comme un matériau dense, et le PC en volume comme un matériau moins dense formé d'un milieu effectif du PC dense et de «vides». L'épaisseur de la couche réticulée supposée homogène et le pourcentage de «vides» dans le PC sont les paramètres optimisés.

Ce modèle a le mérite de relier directement le changement d'indice de réfraction à une densification tout en étant simple. Cependant, il est moins polyvalent et adaptable à d'autres matériaux et d'autres types de modifications de la surface. Notre modèle ne

suppose pas de mécanisme a priori pour la modification induite par le plasma. Il peut s'appliquer à une augmentation de rugosité ou une baisse de l'indice de réfraction. L'approche de Vallon et al. devrait être complètement modifiée pour traiter un tel cas. De plus, l'accord avec les données expérimentales est légèrement meilleur avec notre modèle.

Cette comparaison faite, les résultats obtenus par Vallon et al. sont comparables avec ceux obtenus dans notre travail, bien que la composition du plasma et les conditions de traitement soient différentes. Pour le traitement d'argon, par exemple, ils trouvent une couche modifiée de 50 nm, avec une augmentation d'indice de réfraction de 0,03 environ, correspondant à une porosité supérieure de 5% dans le volume du polymère.

En se basant sur des mesures de solubilité, Vallon et al. soulignent que la réticulation semble être un phénomène de volume. Cependant, le degré de modification doit être plus important en surface et diminuer rapidement (ne serait-ce qu'en considérant l'absorption exponentielle des photons UV dans le matériau). Ainsi, l'épaisseur mesurée par ellipsométrie doit correspondre à l'épaisseur sur laquelle le changement est suffisamment important pour être détectable.

On remarque à la figure 3.2 que le modèle simple reproduit moins bien les données ellipsométriques expérimentales dans la région UV du spectre ($\lambda < 400$ nm environ). On se rappelle que l'absorption considérée suit une courbe exponentielle d'Urbach. Or, cette formule simple n'arrive probablement pas à reproduire de façon satisfaisante l'évolution réelle de l'absorption à la surface suite aux prétraitements. Cela est d'autant plus vrai que la sensibilité des différents paramètres optimisés dans les ajustements n'est pas excellente. Vallon et al. [30] suggèrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans l'UV. C'est probablement sous 400 nm que le changement de l'extinction k est le plus important. Des mesures plus précises et détaillées ont été effectuées pour la région spectrale entre 300 et 400 nm. En considérant l'épaisseur de la surface modifiée connue, les valeurs de n et k à la surface ont été calculées directement pour chaque longueur d'onde individuellement. Les spectres résultants confirment l'augmentation de l'absorption. La figure 3.4 présente le résultat d'une telle analyse détaillée pour un traitement de cinq minutes dans un plasma d'azote. On a présenté les

spectres $n(\lambda)$ et $k(\lambda)$ obtenus pour la surface du PC avec notre modèle basé sur une dispersion de Cauchy ainsi que ceux obtenus en calculant indépendamment n et k à chaque longueur d'onde. On remarque que ces derniers spectres sont un peu bruyants: comme chaque longueur d'onde est évaluée indépendamment, le résultat est tributaire du bruit expérimental.

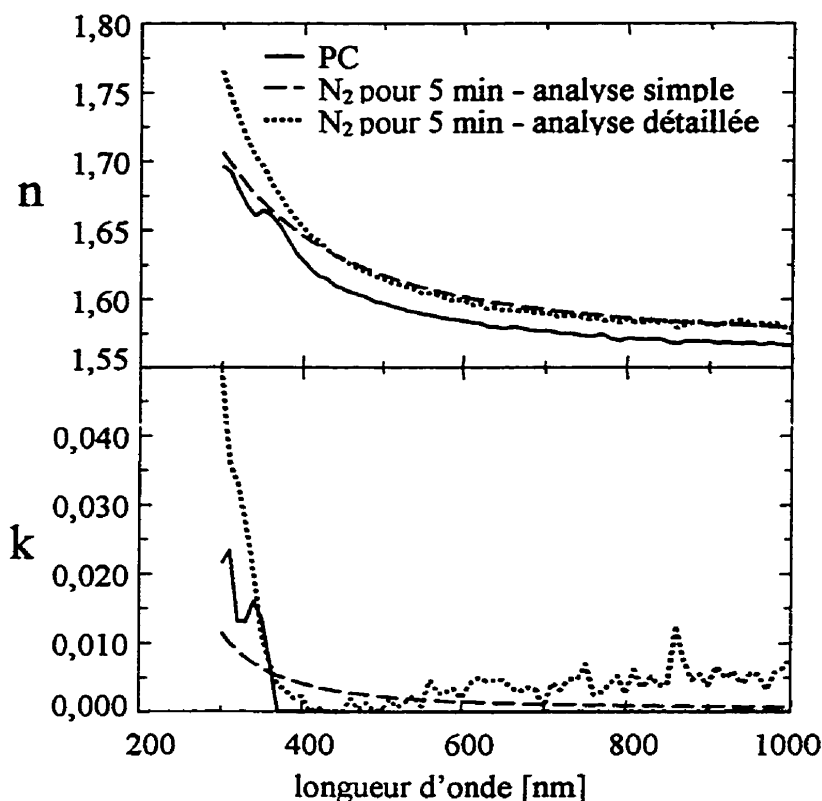


Figure 3.4 - Mesures détaillées de l'absorption dans l'UV, suite au prétraitement d'azote du polycarbonate.

La figure 3.4 montre les limites du modèle utilisé pour représenter le changement des propriétés optiques à la surface du PC suite au prétraitement plasma. Le calcul détaillé, même entaché d'un certain bruit, correspond probablement à la dispersion réelle à la surface du PC. Le modèle reproduit assez bien l'évolution de l'indice de réfraction dans le visible. Par contre, comme on en faisait l'hypothèse précédemment, la queue d'absorption d'Urbach reproduit imparfaitement l'absorption k . D'une part celle-ci

augmente de façon plus importante que le modèle ne le montre dans l'UV, d'autre part elle est surévaluée dans le visible.

La figure 3.4 semble ainsi confirmer l'apparition de nouveaux sites d'absorption dans l'UV suite au prétraitement. Des analyses similaires, détaillées dans l'UV, ont aussi été réalisées pour un traitement de 1 minute dans l'azote, ainsi que pour des traitements de 1 et 5 minutes dans l'hélium. Ces analyses confirment les tendances observées avec notre modèle simple, ainsi que l'augmentation assez importante de l'absorption dans l'UV. Une étude plus complète serait nécessaire pour tirer plus de conclusions quant à l'évolution de cette absorption dans l'UV.

3.1.4 Résultats pour le PET

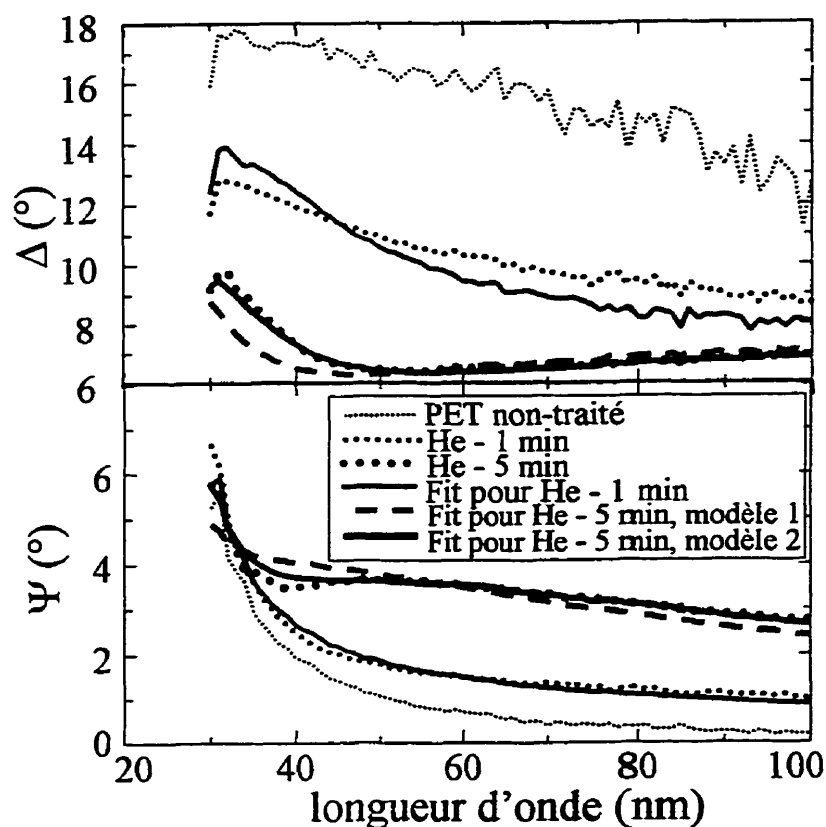


Figure 3.5 - Mesures ellipsométriques et fits pour un prétraitement d'hélium sur PET

La figure 3.5 présente l'effet du prétraitement d'azote sur les paramètres ellipsométriques Ψ et Δ mesurés, ainsi que les résultats des ajustements, pour les prétraitements d'hélium. Le modèle utilisé est le no. 2, qui est le même que pour le PC. Le modèle no. 3 présenté à la figure 3.6 sera justifié dans la discussion (section 3.2.5).

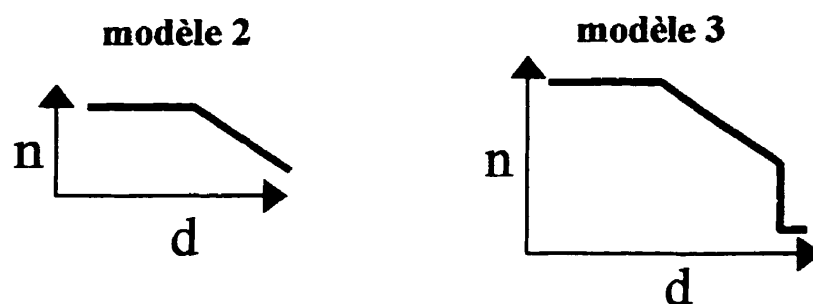


Figure 3.6 - Les modèles optiques utilisés pour les prétraitements du PET.

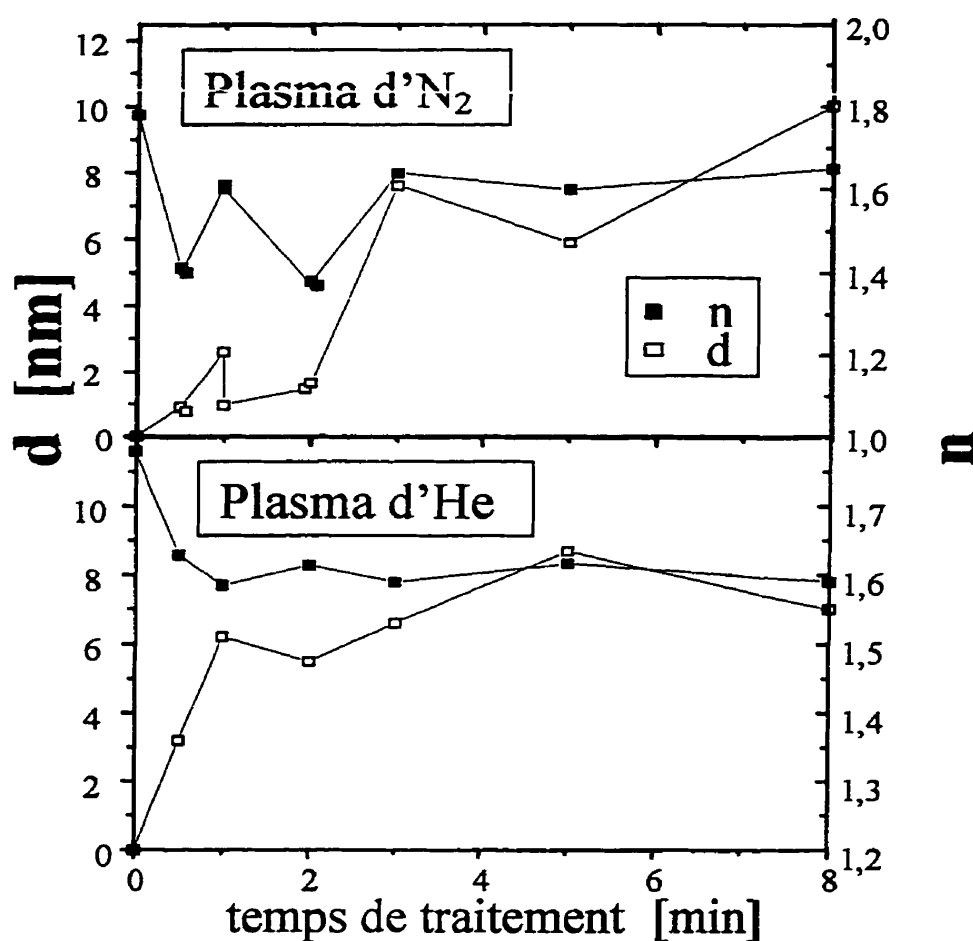


Figure 3.7 - Évolution des paramètres n et d en fonction du temps de traitement pour le PET dans les plasmas d'azote et d'hélium.

Le même modèle que celui utilisé pour le polycarbonate, avec une gradation linéaire de l'indice, s'avère efficace pour reproduire les données ellipsométriques expérimentales. Cependant, les résultats présentés à la figure 3.7 diffèrent grandement. On observe en effet une diminution importante de l'indice de réfraction effectif à la surface du PET. La figure 3.8 montre que la transmittance du PET est affectée par le prétraitement, contrairement au cas du PC.

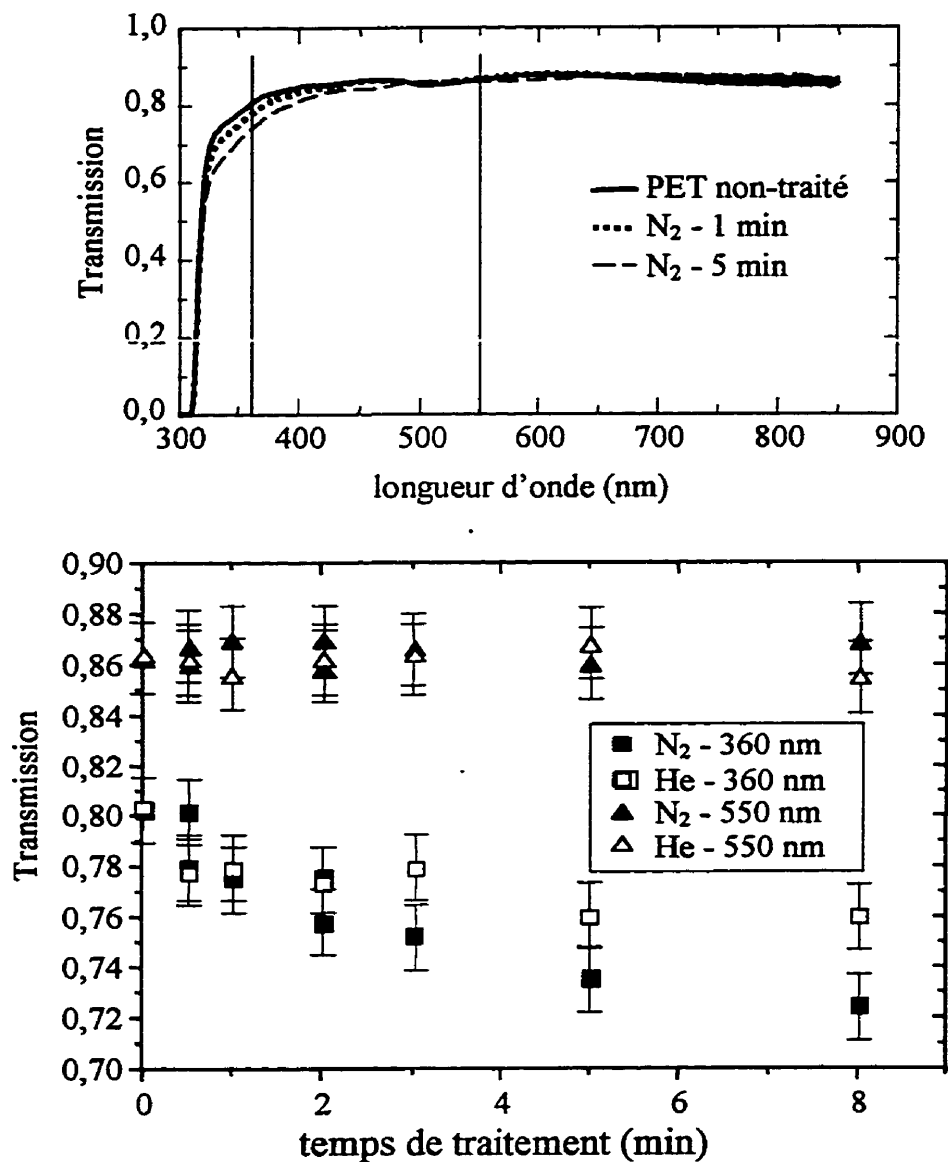


Figure 3.8 - Évolution de la transmittance optique avec le temps de traitement du PET.

3.1.5 Discussion des résultats ellipsométriques pour le PET

Il faut d'abord préciser que les résultats présentés pour le PET sont un peu moins solides que ceux présentés pour le PC. Cela est dû en partie à la difficulté de mesurer sur les feuilles de PET, et surtout au fait que nos calculs ne tiennent pas compte de l'anisotropie optique. On peut se référer au chapitre 2 pour des détails à ce propos.

Comme pour le PC, le paramètre d sature après un certain temps de traitement d'hélium, alors qu'il augmente sur tout l'intervalle de temps considéré dans le cas de l'azote. Les mêmes hypothèses que dans le cas du PC peuvent être avancées pour expliquer cette observation. La saturation du traitement d'hélium survient cependant plus lentement que pour le PC.

Par ailleurs, la profondeur affectée semble moins importante que dans le cas du PC. Aussi, l'indice de réfraction effectif à la surface sature à près de 1.6 pour les deux prétraitements (azote et hélium).

Au cours des trois premières minutes du traitement d'azote, les paramètres n et d semblent varier de façon incohérente. Il est important de noter à ce titre que les points expérimentaux sont doubles pour les temps 30 sec, 1 min et 2 min. Ainsi, deux séries d'échantillons différents ont donné des résultats similaires. Les variations ne sont donc pas dues au hasard ou à une erreur expérimentale. Il faut se pencher sur la signification du paramètre n dans notre modèle pour des faibles profondeurs de traitement. Après 30 secondes de traitement, la profondeur d n'est que de 10 nm environ. L'indice de réfraction très bas à la surface peut alors refléter non seulement l'effet d'une modification chimique, mais aussi une rugosité de surface. D'ailleurs, l'effet des prétraitements plasma sur le PET semble moins bien reproduit par notre modèle simple. Après 5 minutes de dépôt ou plus, un modèle plus complexe semble plus approprié, en particulier pour les prétraitements d'hélium. Il s'agit du modèle 3 présenté à la figure

3.6. Ce modèle inclut une rugosité de surface. Ce résultat peut indiquer que deux phénomènes différents agissent à la surface du PET: une modification de la topographie en surface et une restructuration graduelle en profondeur. Cependant, le modèle 3 n'a pas été systématiquement utilisé. Le nombre de paramètres y devient trop élevé pour la sensibilité du modèle aux données expérimentales. Les résultats deviennent trop incertains.

On peut donc expliquer la diminution de l'indice de réfraction différentes façons. On sait qu'une augmentation de la rugosité apparaît à l'analyse ellipsométrique comme une diminution de l'indice de réfraction effectif à la surface. Par ailleurs, les mesures XPS présentées plus loin démontrent bien que la surface du PET subit d'importantes modifications chimiques et structurales lors des traitements plasmas. Un changement de structure chimique peut se refléter en un changement appréciable de l'indice de réfraction. En particulier, comme l'ont souligné Vallon et al. [30], l'ouverture des anneaux benzéniques peut mener à une diminution de l'indice de réfraction, tout comme les bris de chaînes et la dégradation. On peut comparer les réfractions molaires par liaisons des différents liens impliqués, telles que présentées dans les notes du cours «PHS6305 - Physique des polymères solides» [73]. On constate bien que le résultat d'une ouverture d'anneau benzénique devrait être une baisse de l'indice de réfraction. Or, on verra avec les données XPS que les liens aromatiques sont bel et bien brisés en surface (section 3.3.1).

3.2 Étude in-situ de prétraitements sur polycarbonate

Comme il a déjà été mentionné, les prétraitements étudiés in-situ dans ce travail sont effectués dans un plasma RF plutôt qu'un plasma micro-onde. On ne s'attend donc pas à pouvoir comparer directement les résultats obtenus avec les analyses ex-situ. C'est pourquoi on ne cherche pas à faire une étude approfondie avec plusieurs conditions de prétraitements.

L'utilité des mesures effectuées est surtout de montrer que les mesures ellipsométriques in-situ sont suffisamment sensibles pour étudier le prétraitement plasma d'une surface polymérique.

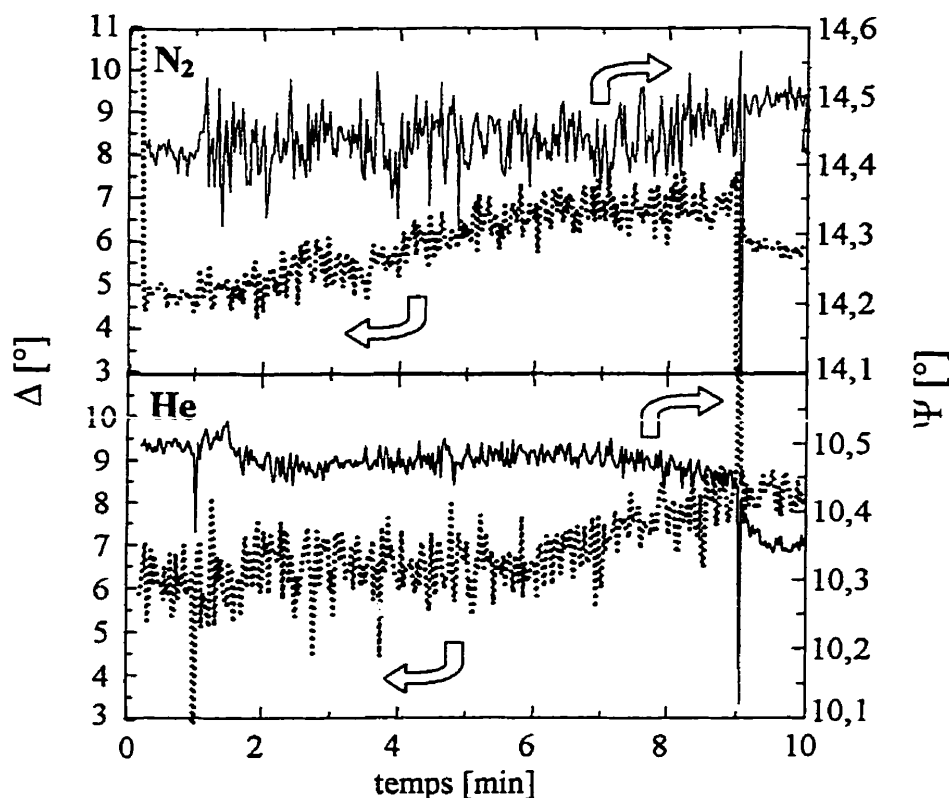


Figure 3.9 - Évolution des paramètres ellipsométriques pendant des prétraitements du PC dans des plasmas RF d'azote et d'hélium (longueur d'onde 800 nm).

La figure 3.9 montre ainsi l'évolution des paramètres Ψ et Δ pendant des prétraitements du PC dans un plasma RF d'azote et un plasma RF d'hélium. Pour ces mesures, une seule longueur d'onde a été suivie (800 nm). Avec 25 révolutions de l'analyseur par mesure, on obtient une mesure à toutes les 1,8 secondes. La figure 3.10 montre les mesures spectroscopiques avant et après les prétraitements. Ces mesures ont été prises in-situ, dans la chambre de traitement. La légère variation de l'angle d'incidence explique la différence entre les deux spectres du PC vierge présentés.

Il est important de noter que les spectres obtenus sous vide ne diffèrent pas de ceux obtenus de retour à l'atmosphère, quelques secondes ou quelques jours plus tard. Cela apporte une certaine confiance envers les mesures ex-situ.

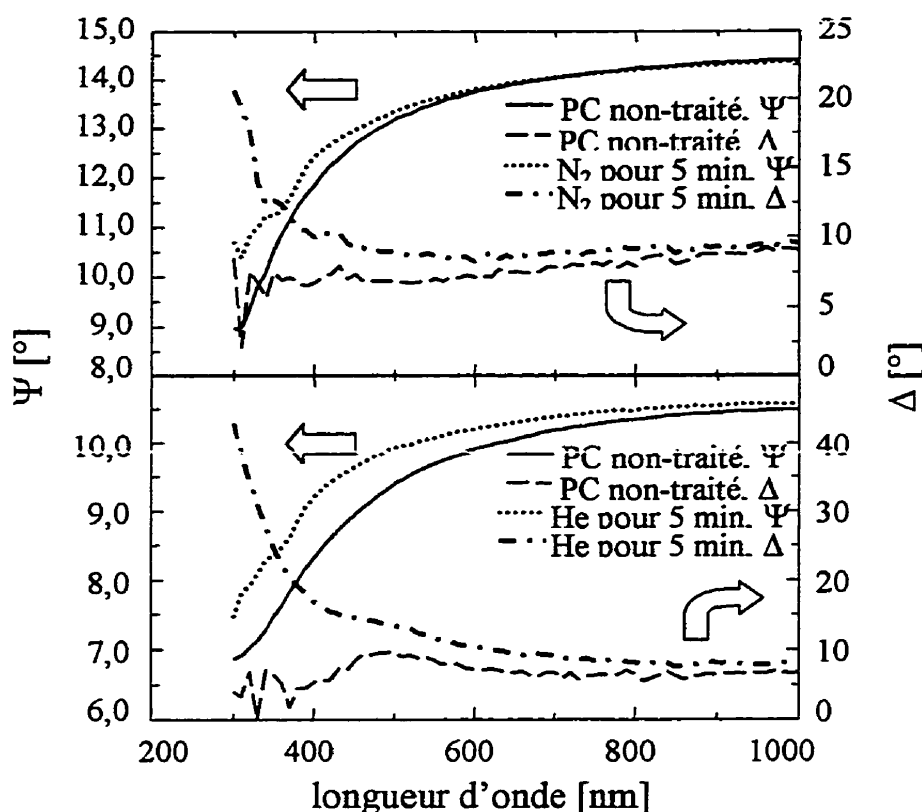


Figure 3.10 - Mesures spectroscopiques in-situ, avant et après les prétraitements du PC dans des plasmas RF d'azote et d'hélium.

Comme prévu, le plasma RF a un effet optique différent du plasma micro-onde sur la surface du PC. En utilisant le même modèle que pour les mesures ex-situ, on obtient une baisse de l'indice de réfraction effectif à la surface, contrairement à la légère augmentation observée avec les micro-ondes. Pour un prétraitement de 5 minutes dans un plasma d'azote, le paramètre d obtenu est ainsi autour de 35 nm, pour un indice de réfraction effectif en surface autour de 1,57. Pour le prétraitement d'hélium, le résultat obtenu est $d = 50$ nm et un indice $n = 1,56$ en surface. Cependant, les valeurs exactes

des paramètres obtenus sont peu significatives, étant donné le petit nombre d'échantillons et l'imperfection du modèle appliqué. Le but n'est d'ailleurs pas d'en tirer des conclusions plus précises.

3.3 Autres techniques de caractérisation

L'effet des prétraitements tel qu'observé par ellipsométrie a été comparé aux résultats obtenus avec d'autres techniques de caractérisation. Ces techniques n'ont pas été mises en oeuvre directement par l'auteur de ce mémoire. C'est pourquoi on insiste moins sur leur présentation et leur discussion.

3.3.1 Analyse XPS

La figure 3.11 présente les spectres haute résolution des pics de carbone, C(1s), et d'oxygène, O(1s), pour une surface de PC vierge et une surface de PC traitée cinq minutes dans un plasma d'hélium.

Pour la surface de PC vierge, la décomposition des pics est basée sur les données disponibles dans la littérature [74], de façon cohérente avec la composition générale du PC. Les pics observés correspondent à la structure attendue pour le PC. Ainsi, dans le pic du carbone, la figure 3.11 montre qu'on attribue le pic à 285 eV à des liens C-C et C-H. Le pic à 286,5 eV est attribué à des groupes C-O. La structure carbonate [O-(C=O)-O] est identifiée à 290,8 eV et on associe le «shake-up» (292,6 eV) aux liens aromatiques. Dans le pic O(1s), on identifie aussi les liens C-O à 534,0 eV et C=O à 532,3 eV.

Suite au prétraitement d'hélium, les concentrations atomiques d'atomes d'oxygène et de carbone ne sont pas affectées de façon substantielles à la surface ([O] ~ 16%). En revanche, une restructuration chimique de la surface est bien observée. Dans le spectre

C(1s) du carbone, on observe la disparition presque totale du pic du carbonate (290,8 eV) et du «shake-up» lié aux liens aromatiques. Ces deux effets sont possiblement reliés à la réticulation [30]. Il semble que l'oxygène provenant des liens carbonates détruits se lie plutôt sous forme de groupes carbonyles (C=O, 288 eV), carboxyles (O=C-O, ~289,5 eV) et C-O (286,5 eV). En fait, l'oxygène peut aussi très bien provenir de l'atmosphère à laquelle le PC est soumis entre la chambre de dépôt et la chambre d'analyse XPS.

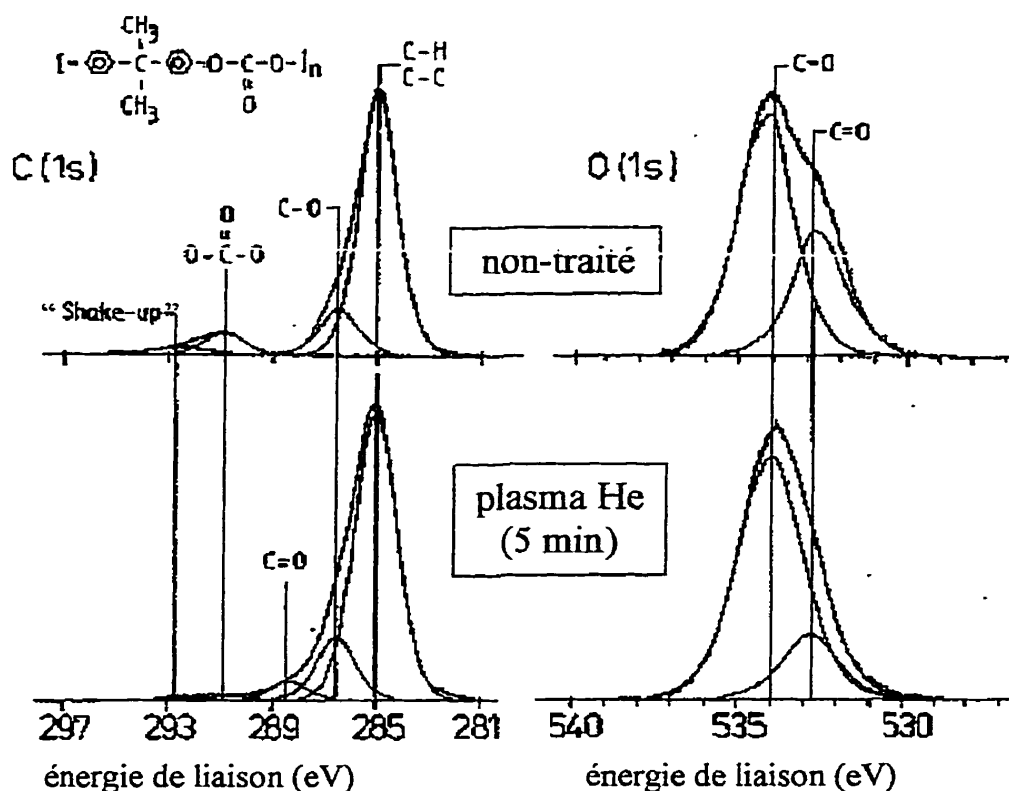


Figure 3.11 - Spectres XPS à haute résolution des pics de carbone et d'oxygène sur une surface de PC, avant et après un prétraitement d'hélium de 5 min.

Pour les traitements d'azote, une analyse détaillée a été effectuée précédemment dans le laboratoire [15]. Elle ne fait pas l'objet de ce mémoire et n'est pas présentée ici à nouveau. On peut mentionner simplement que le traitement d'azote mène à la formation

de liens C-N, C=N et O-C=N. Jusqu'à 16% d'azote greffé à la surface du PC a pu être détecté après seulement une minute de traitement. [15]. Lorsque des couches de $\text{SiN}_{1.3}$ et SiO_2 sont déposées sur le PC, la présence d'azote et d'oxygène greffé à la surface peut mener à la formation de liens covalents Si-N-C et Si-O-C pouvant contribuer à une bonne adhérence.

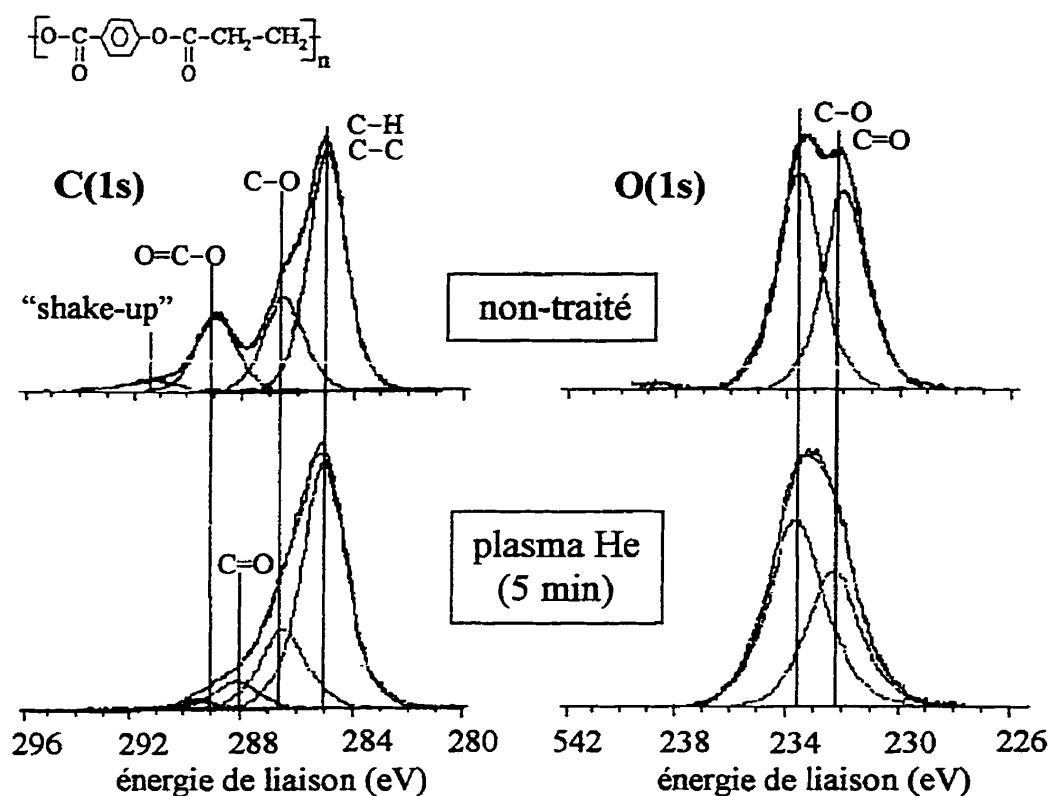


Figure 3.12 - Spectres XPS à haute résolution des pics de carbone et d'oxygène sur une surface de PET, avant et après un prétraitement d'hélium de 5 min.

La figure 3.12 montre les spectres XPS C(1s) et O(1s) détaillés pour une surface de PET. Encore une fois, on présente les spectres pour la surface du polymère vierge et pour la surface modifiée par un plasma d'hélium pour cinq minutes. La déconvolution des pics a encore une fois été effectuée par Mme Jolanta Sapieha, en accord avec la structure chimique du PET et la littérature.

On constate que la surface de PET est elle aussi fortement restructurée suite au prétraitement d'hélium. Les liens benzéniques sont brisés (disparition du «shake-up»). La disparition du pic à 289 eV, attribué à la structure O=C-O, au profit des pics attribués aux liens C-O et C=O suggère que les chaînes de PET sont probablement brisées particulièrement aux liens C-O. D'autres modifications de la structure chimique ont manifestement lieu puisque le rapport entre le pic d'oxygène attribué aux liens carbonyles C=O et celui des liens C-O diminue légèrement.

3.2.2 Analyse AFM

L'action du plasma peut mener à divers réarrangements et à une certaine gravure de la surface polymérique. On a vu au premier chapitre que la morphologie de la surface et sa rugosité peuvent jouer un rôle dans l'adhérence des couches qui y sont déposées. Ainsi, il est intéressant d'observer les surfaces traitées par microscopie à force atomique (AFM).

Les résultats présentés ici sont assez fragmentaires. On a observé quelques surfaces de PC et de PET traitées par un plasma d'azote ou un plasma d'hélium. Les résultats sont présentés comme des exemples, sans que leur discussion soit complète. Il nous suffit de constater la modification de la rugosité des surfaces. Une étude plus complète permettant de tirer le maximum d'informations de l'AFM dépassait les objectifs de ce travail.

La figure 3.13 présente à titre d'exemple l'évolution de la surface du PC en fonction du temps de traitement dans un plasma d'hélium. On constate que, dans ce cas particulier, la rugosité diminue avec le temps de traitement.

On constate à la figure 3.14 que la morphologie de la surface de PET change également sous l'effet du traitement plasma. La grandeur absolue de la rugosité, exprimée par R_a ,

ne change pas de façon significative. Cependant, on constate que la fréquence spatiale de la rugosité est plus petite suite au traitement d'hélium.

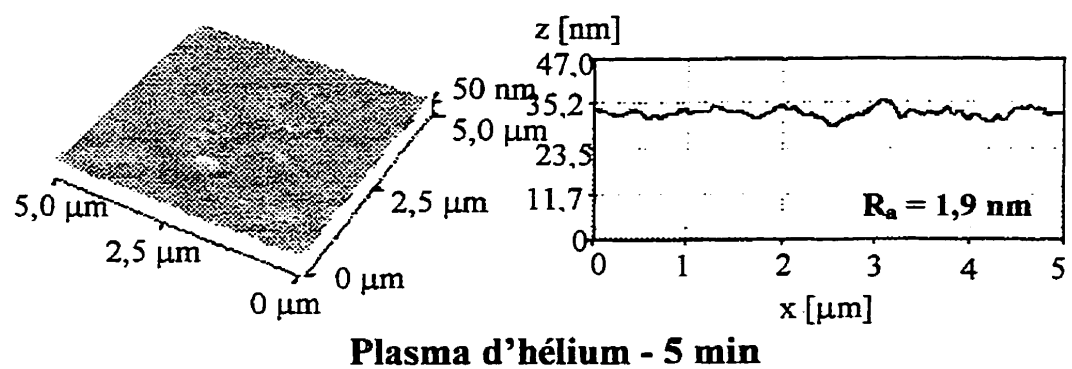
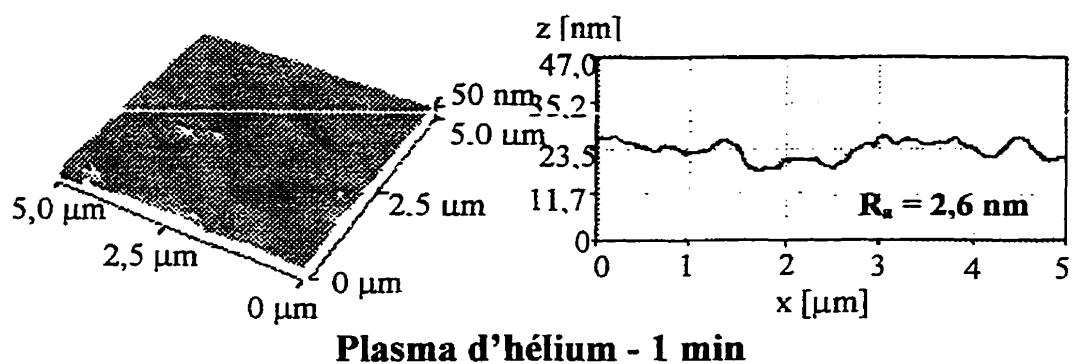
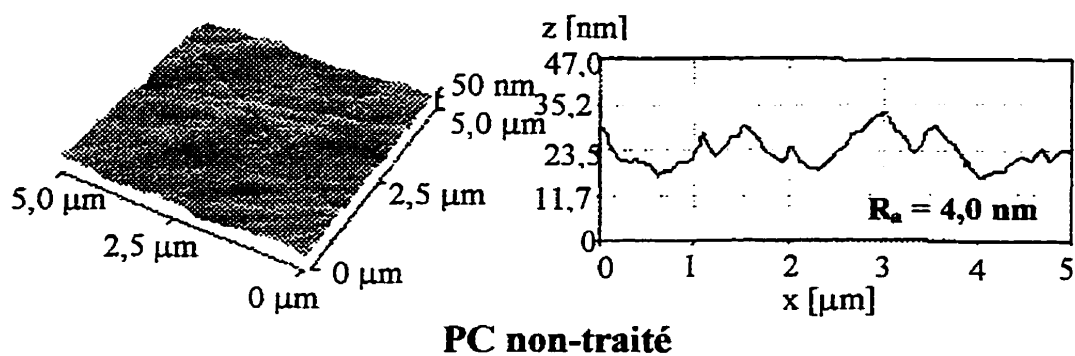
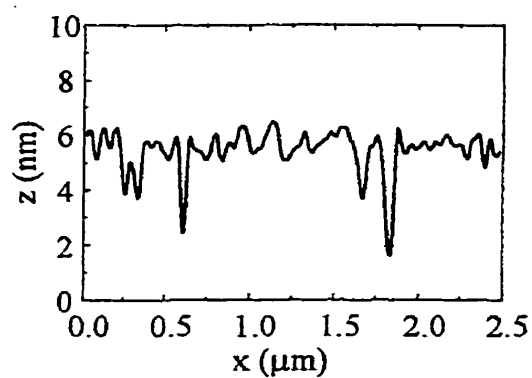
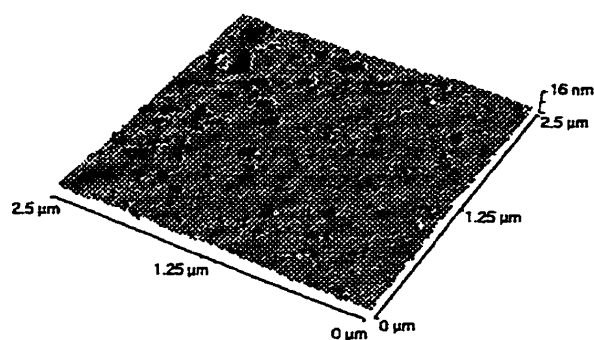
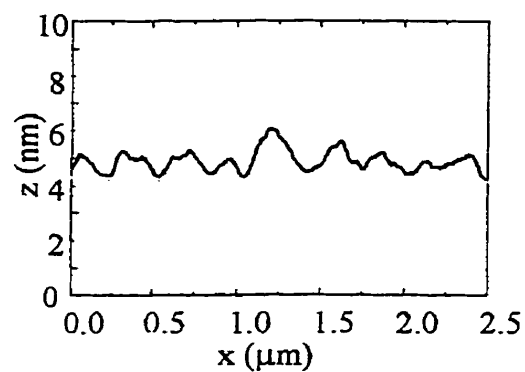
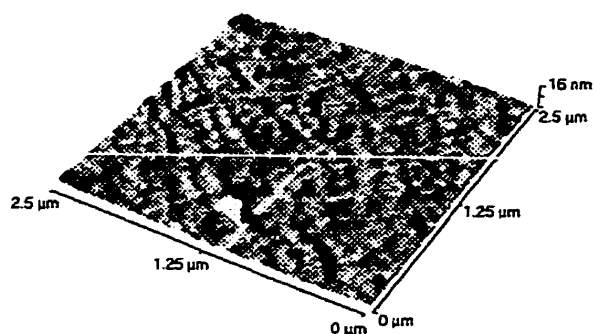


Figure 3.13 - Évolution de la topographie de la surface du PC avec le temps de traitement d'hélium, telle qu'observée par AFM.

PET non-traité



He - 5 min



N₂ - 5 min

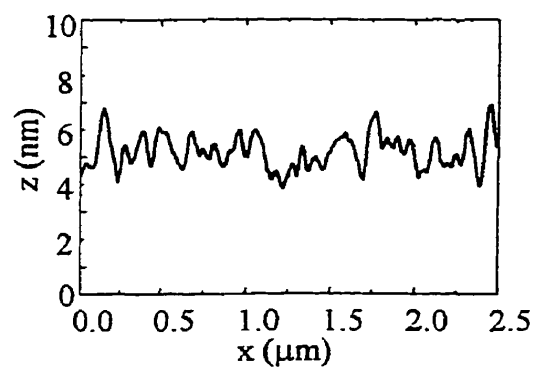
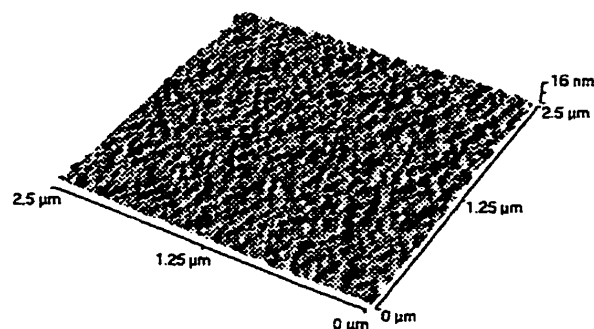


Figure 3.14 - Évolution de la topographie de la surface du PET selon le traitement (azote ou hélium), telle qu'observée par AFM.

En observant les surfaces de PET par l'AFM, on ne peut qu'être frappé par la présence des agents anti-bloquants. Ceux-ci sont des billes de verre microscopiques qui sont imprégnées dans la surface du PET. Leur rôle est d'empêcher les couches de PET d'un rouleau de coller l'une sur l'autre, facilitant leur manutention.

On a pris soin de ne pas observer d'agent anti-bloquant dans les sections de PET de la figure 3.14. À l'échelle microscopique, ces agents forment en effet des protubérances si importantes à la surface qu'elles masqueraient les autres aspects de la morphologie de surface.

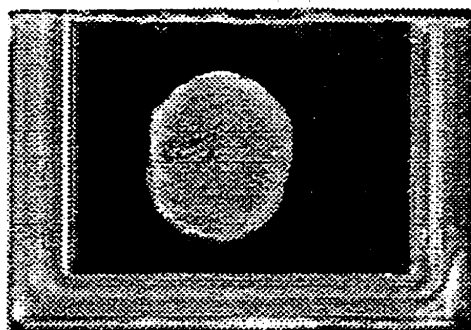
La dernière remarque illustre un point important dans l'analyse des images AFM. Celles-ci peuvent être fort jolies mais il faut rester conscient de leurs limitations. Une image AFM n'est pas une image réelle d'une surface, mais bien une reconstruction mathématique tirée de l'interaction entre la pointe et la surface. On ne discutera pas toutes les sources d'erreurs et de mauvaises interprétations de l'AFM [75, par exemple]. Cependant, il faut être conscient que l'information obtenue dépend des ordres de grandeur des topographies observées, ainsi que du traitement mathématique permettant de mettre en évidence l'aspect désiré à partir des données brutes.

3.3.3 Test de solubilité

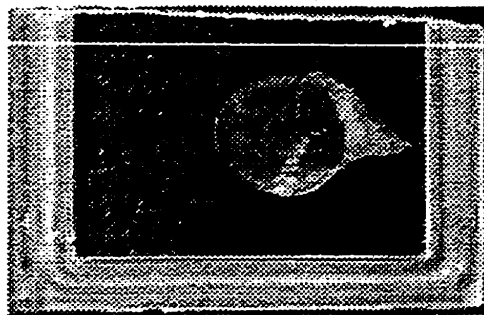
Le principal effet des prétraitements sur le PC observé par l'ellipsométrie est la réticulation de la surface. Cet effet est confirmé de façon fort élégante par un test de solubilité. On peut facilement concevoir qu'un matériau polymérique avec une structure fortement réticulée sera moins soluble que le même matériau dont les chaînes ne sont pas liées entre elles.

Ainsi, le PC est soluble dans l'acétone. La figure 3.16 présente des photos de surfaces de PC sur lesquelles une goutte d'acétone a été déposée. On voit clairement que les

surfaces traitées par plasma sont moins solubles que celles non-traitées. Ce test simple met ainsi en évidence la réticulation de la surface de PC suite à l'exposition au plasma. Cette réticulation semble plus importante après 5 minutes qu'après une minute de traitement.



PC non-traité



N₂ pour 1 min



N₂ pour 5 min

Figure 3.16 - Diminution de la solubilité du polycarbonate dans l'acétone après un prétraitement plasma.

3.4 Discussion globale de l'étude des prétraitements

Les observations présentées dans ce chapitre confirment l'action multiple du traitement plasma sur les surfaces polymériques étudiées. L'ellipsométrie montre la formation d'une couche réticulée à la surface du polycarbonate. La réticulation est probablement aussi présente à un certain niveau dans le cas du PET, mais elle est dissimulée par la diminution d'indice de réfraction attribuable à la dégradation et aux modifications chimiques. D'ailleurs, Vallon et al. [30] avaient suggéré l'action des deux mécanismes simultanément, réticulation et dégradation, dans le cas du PC dans un plasma d'Argon. Ils ont effectué des observations de diffusion de la lumière dans le dioxane. En étudiant la fraction du PC traité qui est dissolue dans un test de solubilité, ils concluent à la création de deux populations distinctes dans la distribution de la taille des chaînes polymériques. Ils observent des chaînes plus longues correspondant aux produits de réticulation, puis des chaînes plus courtes correspondant aux produits de dégradation. Il est à noter que la fraction insoluble, non évaluée dans la mesure, contient vraisemblablement plus de chaînes réticulées. Donc, les processus de réticulation et de dégradation peuvent agir en parallèle dans un prétraitement plasma. Le deuxième processus semble l'emporter dans le cas du PET.

Par ailleurs, la fonctionnalisation des surfaces est clairement montrée par les observations XPS. Les images AFM montrent que la rugosité et la morphologie de la surface sont aussi affectées par le plasma.

Ainsi, les surfaces de PC et de PET ayant été prétraitées par plasma sont clairement modifiées. Dans le prochain chapitre, on cherche à savoir comment ces modifications vont affecter la croissance des couches siliciées déposées par rapport au cas des substrats non-traités.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'INTERFACE COUCHE/SUBSTRAT

Les résultats du chapitre précédent donnent une certaine connaissance de l'état des surfaces polymériques après un prétraitement plasma. La prochaine étape, qui correspond au but de ce travail, est d'étudier les interfaces formées entre ces substrats et nos couches PECVD. On cherche à mettre en évidence, du point de vue des propriétés optiques, la structure de la région de l'interface et comment elle est influencée par les prétraitements.

4.1 Caractérisation optique

Selon les principes exposés au premier chapitre, la modélisation optique des échantillons est effectuée en supposant d'abord les structures les plus simples possibles. On évite de définir des profils de variation de l'indice de réfraction plus détaillés que la sensibilité de nos mesures ne le permet.

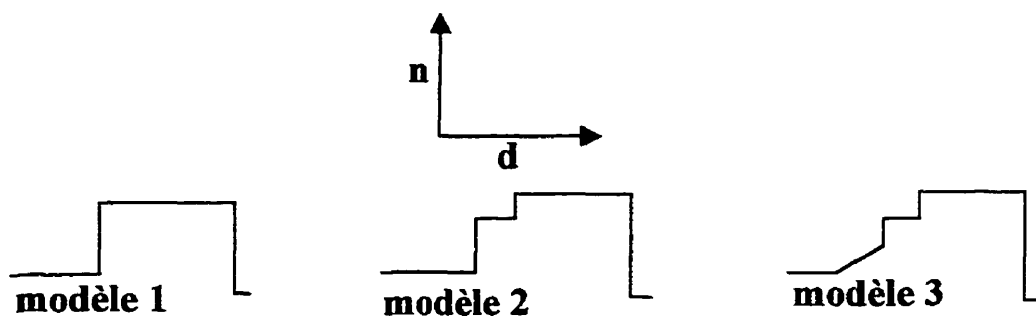


Figure 4.1 - Les modèles d'interfaces considérés.

On a d'abord cherché à appliquer le modèle très simple qui est en général efficace pour des couches homogènes déposées sur un substrat «stable» tel le silicium. Il s'agit du modèle 1 de la figure 4.1. Comme on le constate dans les figures 4.2 à 4.5, ce modèle simple ne donne jamais un accord satisfaisant avec les données expérimentales pour les couches déposées sur le PC et le PET. Pour toutes les couches simples déposées, les

mesures ellipsométriques excluent une interface parfaitement abrupte et une couche homogène.

La façon la plus simple d'introduire une inhomogénéité dans le volume de la couche est de la diviser en deux parties pouvant avoir des propriétés optiques différentes (deuxième modèle de la figure 4.1). Pour les mesures ellipsométriques, un tel modèle constitue une approximation généralement suffisante d'un profil d'indice variant de façon monotone. Il est commun d'analyser des couches diélectriques à structure «colonnaire» avec un tel modèle. Par exemple, on peut représenter des couches évaporées présentant une structure colonnaire avec une densité qui varie entre la nucléation des colonnes à l'interface et la surface de la couche [43].

Généralement, on peut définir une région interfaciale ou une «interphase» comme constituée d'un milieu effectif mélangeant les phases du substrat et de la couche. Cependant, un tel modèle est peu flexible. Il ne permet pas, par exemple, de représenter une couche interfaciale dont les propriétés optiques ne se situent pas entre celles du substrat et de la couche. Or, une telle situation se présente pour nos échantillons déposés sur PET. Afin de pouvoir représenter toutes les situations rencontrées avec un modèle unique, on choisit donc de définir la région interfaciale comme un milieu effectif mélangeant le matériau de la couche et du vide. Cela peut correspondre directement à une structure poreuse. Cependant, le modèle n'est pas vraiment sensible à la façon exacte dont est définie la région interfaciale. On peut ainsi voir le mélange couche/vide comme une façon commode de faire varier l'indice de réfraction dans la région interfaciale, sans changer la forme de la dispersion. **Aucune hypothèse a priori n'est ainsi faite sur la composition et la structure réelle de la région interfaciale.**

Dans le modèle 2, les paramètres optimisés sont les suivants: l'épaisseur de la couche, l'épaisseur de la région interfaciale, la rugosité, la fraction de vide à inclure dans la

région interfaciale et les propriétés optiques de la couche. Ces dernières sont définies par des paramètres de Cauchy.

Finalement, le troisième modèle de la figure 4.1 est utilisé pour les couches de $\text{SiN}_{1,3}$ déposées sur le PC traité. Il s'agit simplement du modèle 2 auquel on a ajouté le résultat de l'analyse des prétraitements. Compte tenu de la sensibilité de l'analyse aux nombreux paramètres, on se contente d'ajouter le résultat du prétraitement tel quel, en le supposant correct et inchangé par le dépôt. Ainsi, les paramètres optimisés sont les mêmes que pour le modèle 2. On constate que le modèle 3 reproduit un peu mieux les données expérimentales pour le PC traité que le modèle 2.

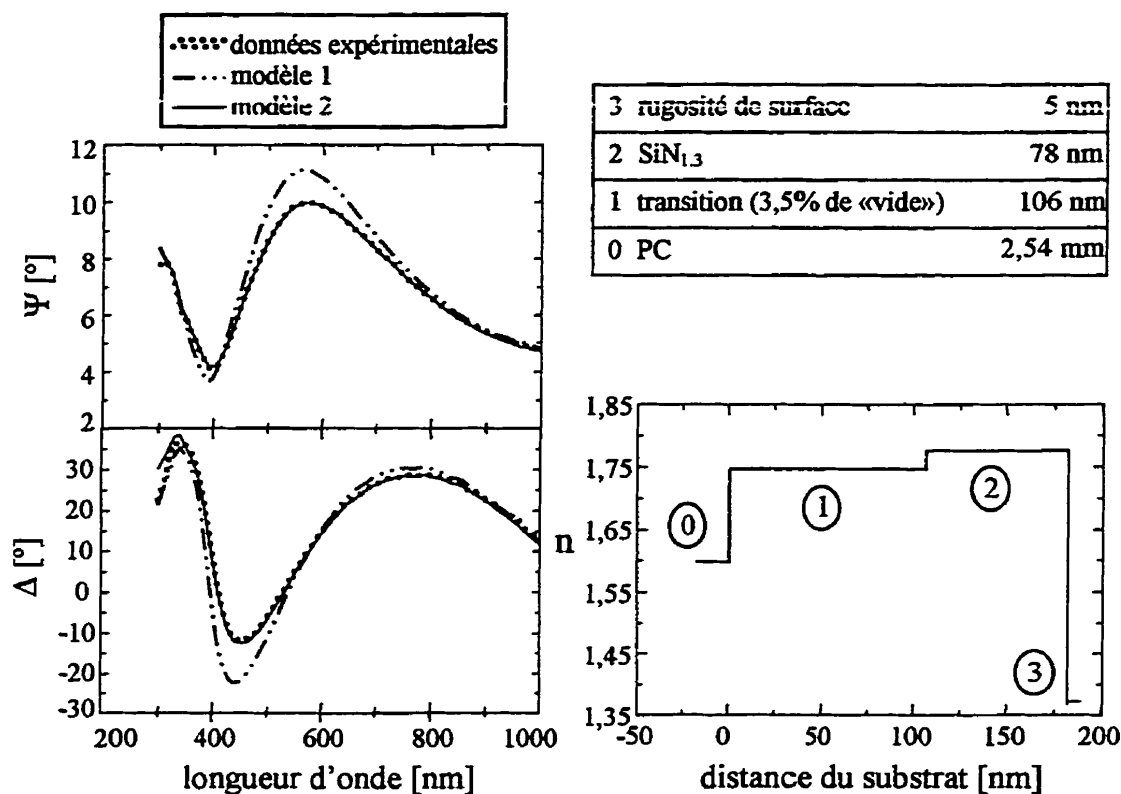


Figure 4.2 - Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1,3}$ sur polycarbonate non-traité (angle d'incidence de 65°).

La figure 4.2 présente un exemple typique d'analyse pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ déposée sur PC, sans prétraitement. La situation pour une surface de PC traitée est présentée à la figure 4.3.

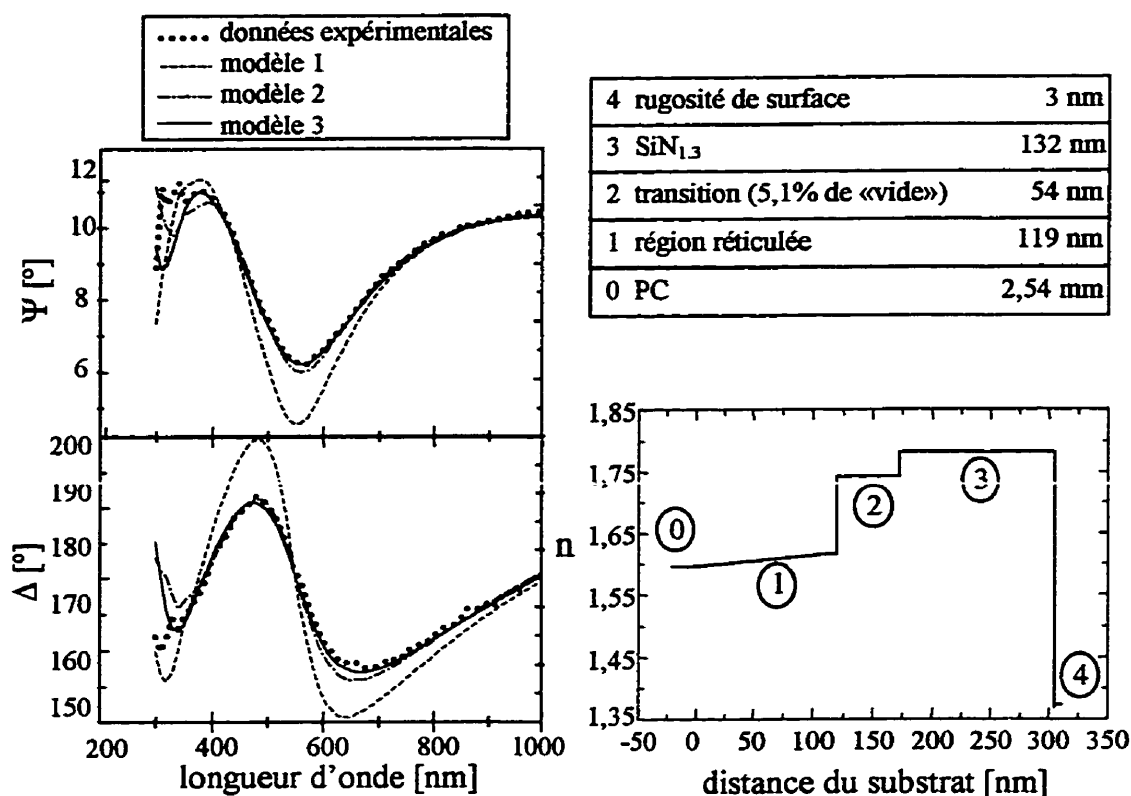


Figure 4.3 - Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur polycarbonate prétraité dans un plasma d'azote (angle d'incidence 55°).

À la page suivante, la figure 4.4 présente un exemple d'analyse pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ déposée sur PET sans prétraitement. La situation pour une surface de PET traitée est présentée à la figure 4.5.

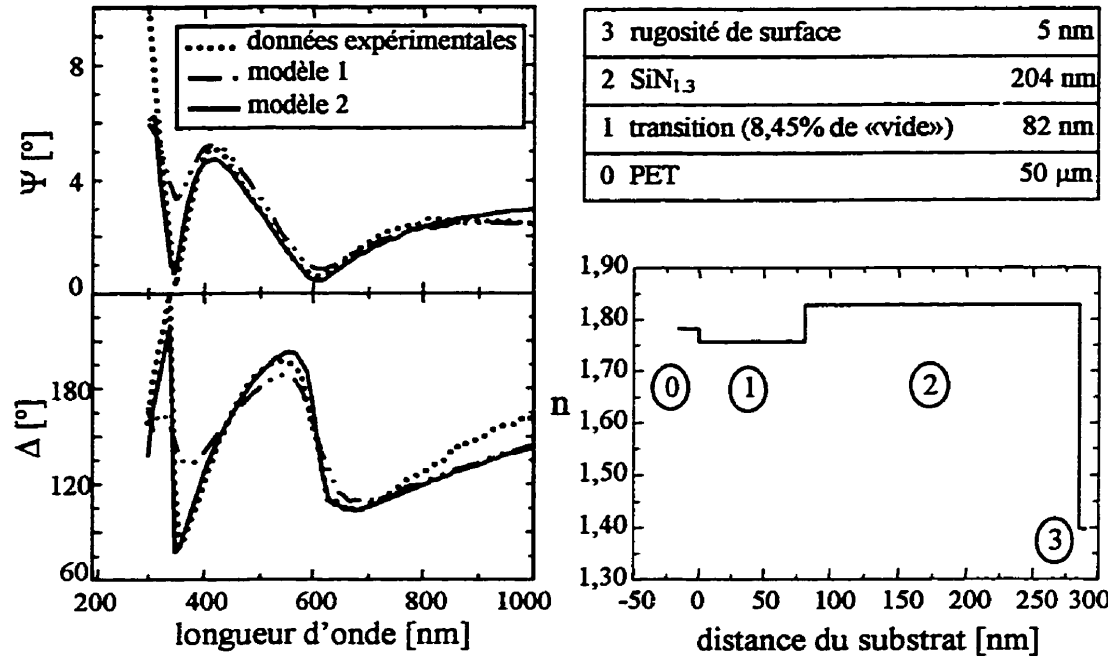


Figure 4.4 -Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PET non-traité (angle d'incidence de 60°).

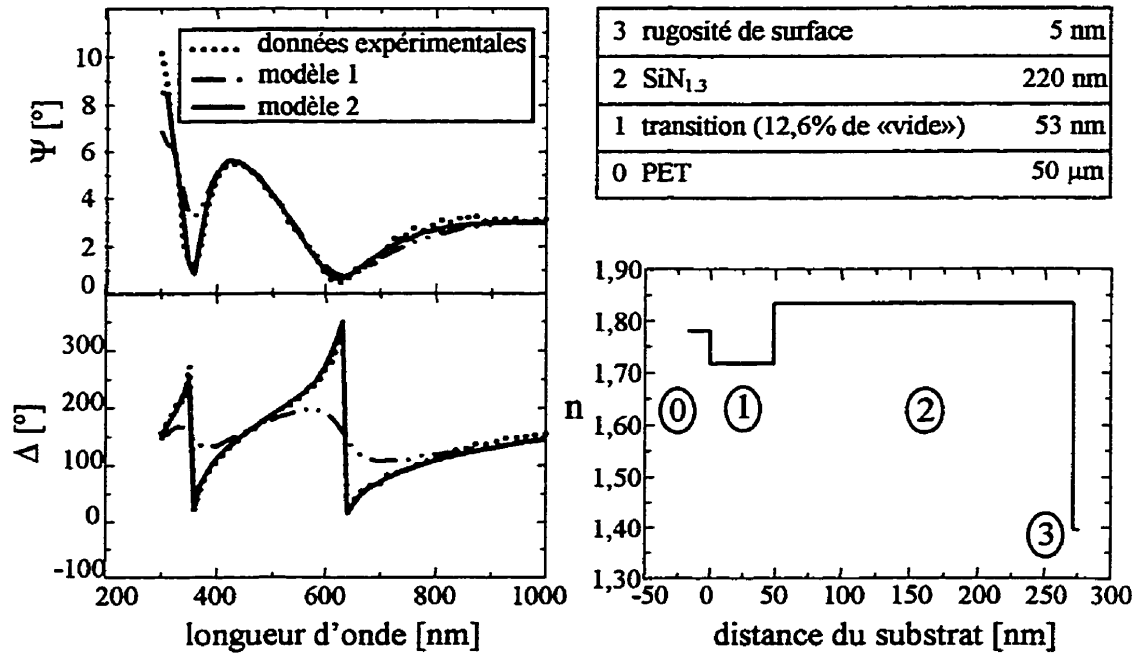


Figure 4.5 -Résultats ellipsométriques pour une couche de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PET prétraité dans un plasma d'azote (angle d'incidence de 60°).

On n'a jusqu'ici présenté que des exemples d'analyse. Ces exemples sont cependant représentatifs de l'ensemble des résultats. Ceux-ci sont résumés dans le tableau 4.1 qui se trouve deux pages plus loin. Dans ce tableau, le premier chiffre de l'identification des échantillons correspond au numéro de la série tel que présenté au chapitre 2. Les deux lettres qui suivent désignent le substrat sur lequel la couche est déposée: si pour silicium, pc pour polycarbonate et pet pour téréphthalate de polyéthylène. La dernière indication est le matériau déposé. L'épaisseur est l'épaisseur totale de la couche, incluant la région de transition.

Le tableau 4.1 est plutôt dense et présente beaucoup d'information. On peut faire quelques remarques importantes qui le résument, en évitant au lecteur de ce mémoire d'avoir à en étudier lui-même tous les détails.

Les principales observations sont reliées à la présence de régions interfaciales d'indice inférieur à la couche finale sur les substrats plastiques (PC et PET). L'épaisseur de ces régions varie et une incertitude assez importante existe. Cependant, on remarque que les régions interfaciales ont en moyenne une épaisseur autour de 90 nm sans prétraitement et 60 nm avec un prétraitement d'azote de 5 minutes, pour le PC. On peut déjà avancer l'hypothèse que cela correspond à une stabilisation du PC sous l'effet du prétraitement. Une tendance similaire semble exister pour le PET, mais le petit nombre d'échantillons ne permet pas de tirer de conclusion définitive. L'épaisseur de la région interfaciale augmente avec le temps de prétraitement d'azote, sur le PC. L'indice de réfraction effectif moyen dans la région interfaciale est d'environ 2 à 3 % de moins que dans la couche finale. Aucune région interfaciale n'est discernable pour les couches plus minces que 100 nm environ. Cela n'est pas surprenant puisque la couche a alors une épaisseur comparable à celle des régions interfaciales observées. Les mesures ellipsométriques ne discernent pas non plus de région interfaciale pour les couches d'oxyde déposées sur le PC sans prétraitement.

Tableau 4.1 - Résumé des analyses des couches déposées

Échantillon	Prétraitement N ₂ (min)	Épaisseur (nm)	n à 500 nm	Épaisseur de la région interfaciale (nm)	n de la région interfaciale
11si-SiN	0	265	1,79	-	-
11pc-SiN	0	303	1,80	97	1,75
12si-SiN	0	403	1,79	-	-
12pc-SiN	0	430	1,79	86	1,75
13si-SiN	0	82	1,77	-	-
13pc-SiN	0	89	1,75	-	-
14si-SiN	0	177	1,78	-	-
14pc-SiN	0	186	1,77	106	1,74
15si-SiN	0	89	1,75	-	-
15pc-SiN	0	60	1,71	-	-
21si-SiO2	0	107	1,45	-	-
21pc-SiO2	0	82	1,41	-	-
22si-SiO2	0	223	1,44	-	-
22pc-SiO2	0	325	1,44	-	-
23si-SiO2	0	193	1,47	-	-
23pc-SiO2	0	278	1,45	-	-
24si-SiO2	0	412	1,47	-	-
24pc-SiO2	0	535	1,48	45	1,43
31si-SiN	5	89	1,80	-	-
31pc-SiN	5	112	1,76	69	1,73
32si-SiN	5	150	1,80	-	-
32pc-SiN	5	186	1,78	54	1,74
33si-SiN	5	510	1,80	-	-
33pc-SiN	5	582	1,79	62	1,73
41si-SiO2	5	67	1,47	-	-
41pc-SiO2	5	91	1,48	35	1,43
42si-SiO2	5	584	1,50	-	-
42pc-SiO2	5	604	1,48	54	1,44
51si	1	114	1,79	-	-
51pc	1	139	1,76	21	1,74
52si	5	150	1,80	-	-
52pc	5	186	1,78	54	1,74
53si	8	285	1,79	-	-
53pc	8	461	1,79	116	1,77
61si	0	264	1,79	-	-
61pet	0	288	1,83	81	1,76
71si	5	302	1,73	-	-
71pet	5	276	1,83	53	1,73

Une observation particulière aux couches de $\text{SiN}_{1.3}$ déposées sur le silicium est la légère augmentation de l'indice de réfraction effectif avec l'épaisseur de la couche. Ceci peut être relié à une densification de la couche avec le temps de dépôt. Par exemple, cette densification peut être le fruit du bombardement ionique continu de la couche. On peut aussi y voir l'effet de la contamination par l'oxygène résiduel ou les vapeurs d'eau, qui tend à diminuer avec le temps où le plasma est allumé [76].

Presque sans exception, les couches déposées sur PC sont plus épaisses que celles déposées simultanément sur le Si. Plusieurs facteurs peuvent expliquer les variations du taux de dépôt. Puisque les propriétés thermiques du PC et du Si sont différentes, la température peut y différer. Les conditions du plasma peuvent varier un peu au dessus de chaque substrat: le PC est plus épais que le Si de 1,5 mm et s'avance donc un peu plus dans le plasma. Par ailleurs, la position exacte des substrats dans la chambre de dépôt peut varier et l'uniformité spatiale n'a pas été très bien optimisée. On hésite donc à tirer des conclusions définitives au sujet des taux de dépôts.

Le tableau 4.1 n'inclut pas les dépôts de couches doubles qui ont été effectués. Ce type d'échantillon a été utilisé dans l'analyse MET et dans le but de démontrer la fabrication de structures anti-réfléchissantes. La structure déposée est la suivante: substrat | $\text{SiN}_{1.3}$ | SiO_2 . Environ une dizaine de telles structures ont été analysées sur PC. Quatre l'on été sur PET.

De façon générale, l'analyse des structures de deux couches ou plus devient plus difficile et on n'arrive pas toujours à des résultats concluants en ce qui concerne la région interfaciale. Souvent, on ne discerne pas sans ambiguïté l'effet de celle-ci parmi les nombreux paramètres à optimiser. Cela n'est pas surprenant en regard des calculs effectués au chapitre 5 sur l'effet potentiel de la région interfaciale pour des structures complexes. L'incertitude sur les différents paramètres, comme l'épaisseur de la région interfaciale, devient très grande. Malgré cela, l'analyse des structures sur PET, en

particulier, confirme la présence de régions interfaciales. On le mentionne particulièrement parce que le nombre de couches simples déposées sur ce substrat est petit, ce qui limite les conclusions qu'on peut en tirer.

4.2 Observations MET

La microscopie électronique en transmission nous offre un point de vue différent sur les structures observées, ainsi que la possibilité de vérifier la validité de nos modèles. Les observations effectuées doivent être vues comme préliminaires. Un effort assez important a dû être fourni pour arriver à obtenir des coupes microtomiques de qualité des échantillons sur PC. Y être arrivé est déjà une réalisation et ouvre la porte à des études très intéressantes dans l'avenir. Pour l'instant, les interfaces n'ont pas été observées en détails à très haute résolution, et le PET n'a pas été étudié. Néanmoins, la figure 4.6 est encourageante. On voit par la comparaison des mesures MET et ellipsométriques que les modèles assez complexes développés semblent valides. En effet, les épaisseurs mesurées par ellipsométrie, ex-situ et sans destruction de l'échantillon, correspondent remarquablement bien aux observations MET, même pour une structure de deux couches. Si le contraste n'est pas excellent sur l'image MET et que les détails de la région interfaciale telle que définie optiquement ne sont pas clairement visibles, le modèle optique n'est pas contredit.

Mesure avec l'image MET

Résultat V.A.S.E.

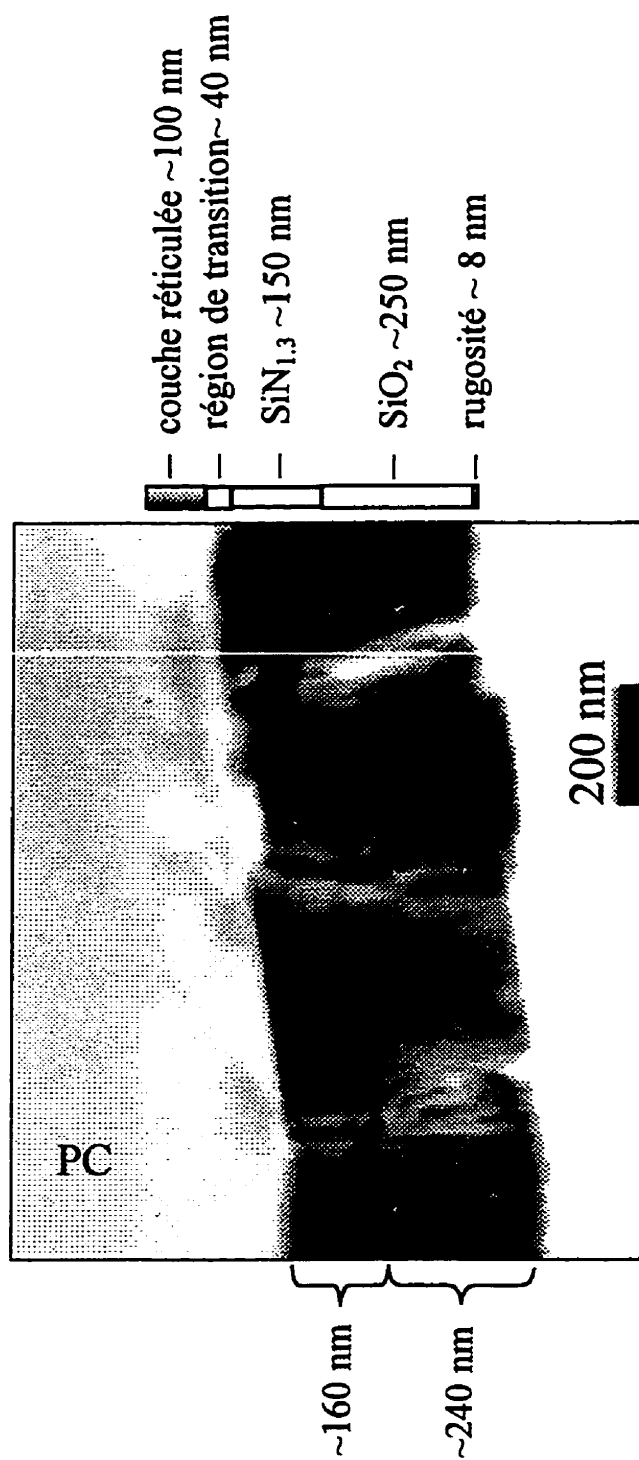


Figure 4.6 - Comparaison entre une observation MET en coupe et la caractérisation optique ex-situ.

4.3 Étude in-situ de dépôts de $\text{SiN}_{1.3}$ sur polycarbonate

Quatre dépôts de $\text{SiN}_{1.3}$ ont été étudiés in-situ. On a effectué deux dépôts sans prétraitements et deux dépôts avec un prétraitement de cinq minutes dans un plasma RF d'azote. Les autres conditions expérimentales étaient rigoureusement les mêmes. Pour deux dépôts, on a suivi en continu les paramètres Ψ et Δ à la longueur d'onde 500 nm. Pour les deux autres, on a interrompu le plasma à divers intervalles pour prendre des mesures spectroscopiques détaillées. Le premier type de mesure nous montre le processus dynamiquement mais ne nous permet pas de tirer les divers paramètres de nos modèles. Comme le deuxième type de mesure implique que le dépôt soit interrompu et repris à intervalles, il se peut que ses résultats ne reflètent pas exactement l'évolution réelle d'un dépôt fait en continu. Les mesures spectroscopiques nous permettent cependant de tirer plus d'information.

La figure 4.7 présente l'évolution des paramètres ellipsométriques pendant le dépôt en continu sans prétraitement (premier type de mesure). On a ajouté les points expérimentaux correspondants aux mesures spectroscopiques effectuées sur le deuxième échantillon (deuxième type de mesure, dépôt interrompu). On constate que ces points correspondent raisonnablement bien aux mesures effectuées pendant le dépôt continu. Ceci nous donne une certaine confiance dans les résultats du deuxième type de mesures. Le dépôt effectué par intervalles paraît semblable à celui effectué en continu.

La figure 4.8 est l'équivalent de la figure 4.7, mais le dépôt est sur une surface prétraitée. La mesure prise pendant le prétraitement n'est pas incluse (On peut se référer au chapitre précédent sur l'étude des prétraitements.). On remarque une légère déviation des mesures au début du dépôt, qui n'est pas apparente dans le cas du dépôt sans prétraitement. Cette déviation est mise en évidence par un cercle sur la figure 4.8. Il est remarquable de constater que cette déviation est aussi observée pour le dépôt par intervalles avec mesures spectroscopiques. En effet, le point correspondant à la mesure

prise après 5 secondes de dépôt montre le même comportement. Cette déviation peut être associée au changement radical de l'indice de réfraction effectif au début du dépôt, qui peut être observé à la figure 4.12.

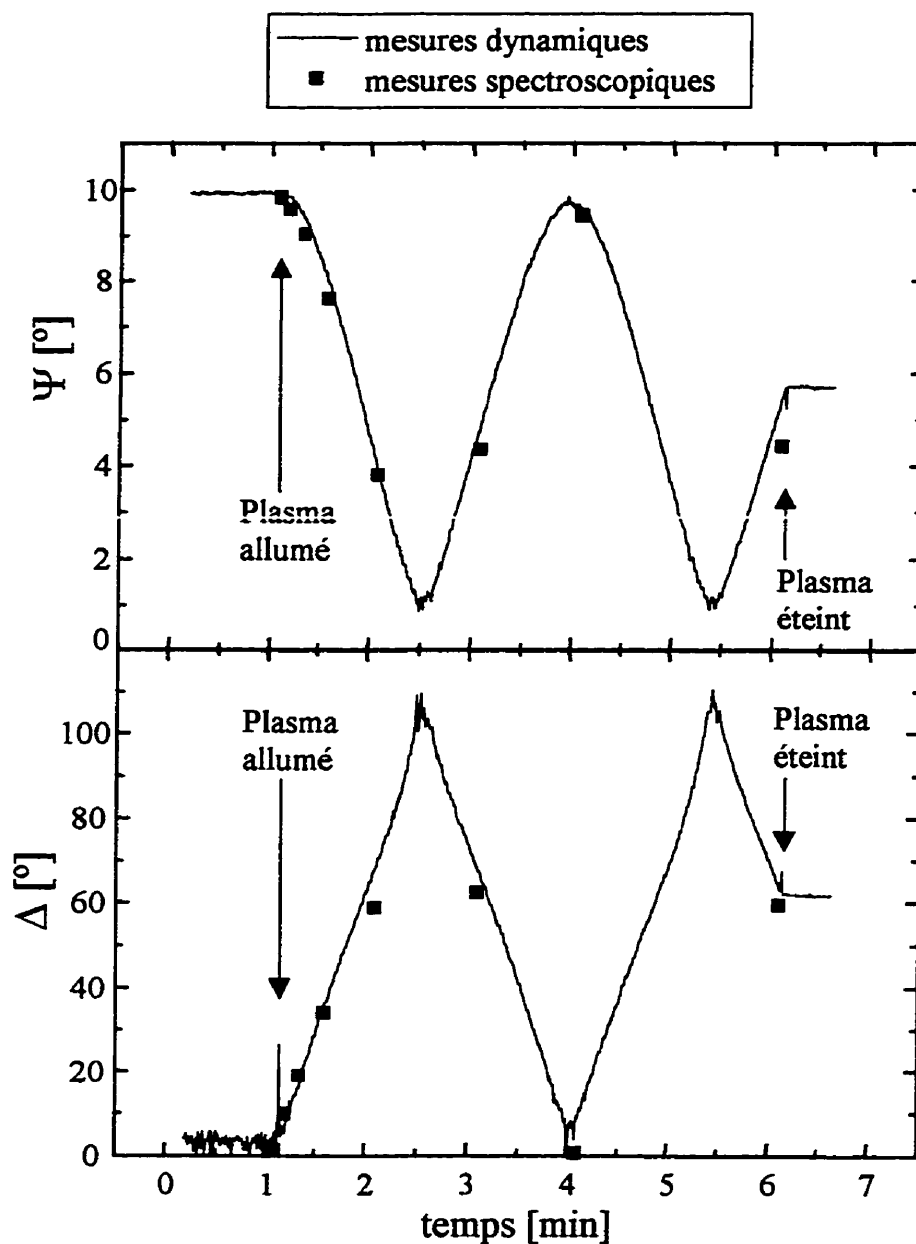


Figure 4.7 -Évolution des paramètres ellipsométriques pendant un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, sans prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

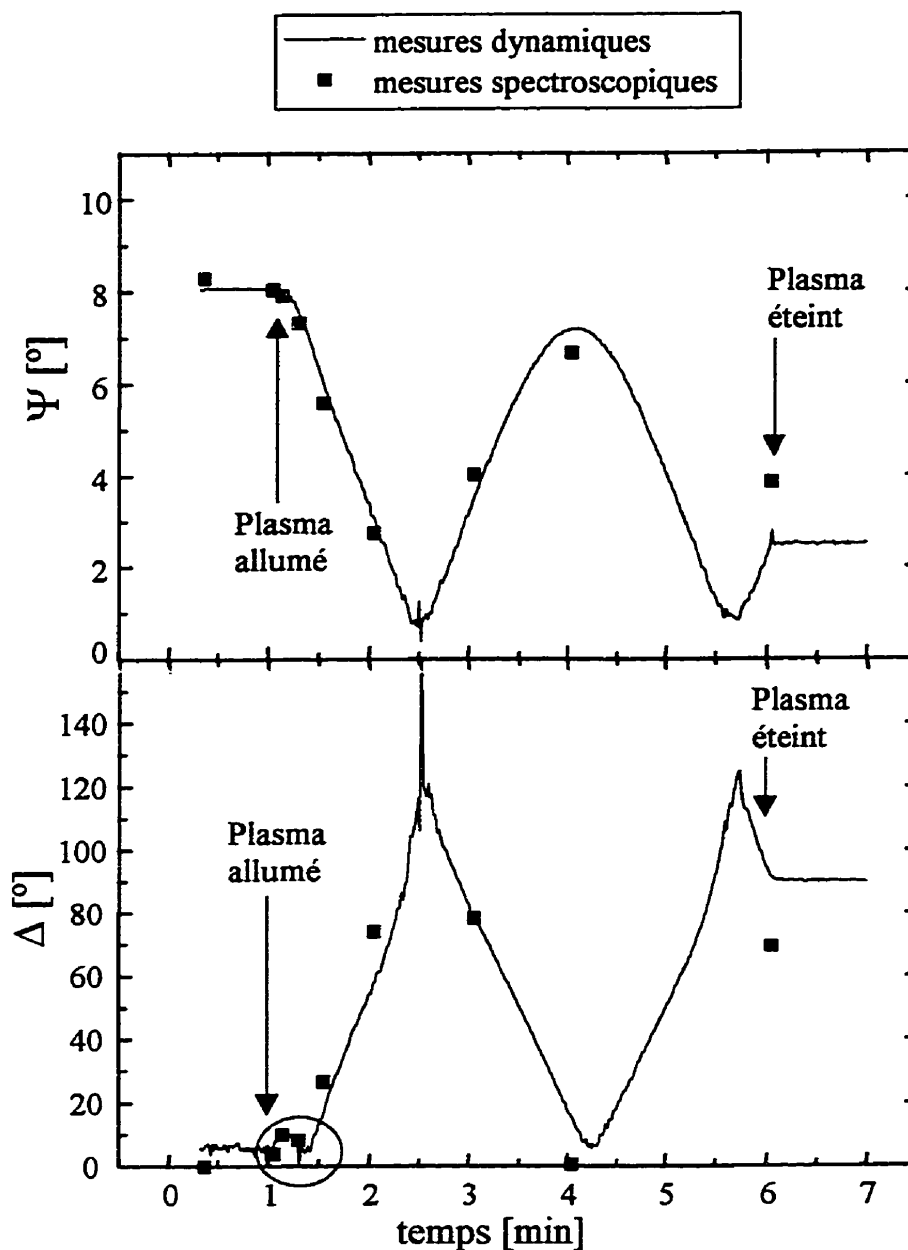


Figure 4.8 -Évolution des paramètres ellipsométriques pendant un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, après un prétraitement dans un plasma RF d'azote ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Les figures 4.9 et 4.10 présentent les données des figures 4.7 et 4.8 avec les trajectoires $\Psi(\Delta)$. Il s'agit d'une façon plus traditionnelle d'exprimer l'évolution de paramètres ellipsométriques mesurés à une seule longueur d'onde. Sur les figures, les flèches

indiquent le sens de l'évolution de la trajectoire. Les chiffres correspondent au temps de la mesure, en minutes. Comme le substrat est transparent, les trajectoires débutent avec Δ presque nul. On peut en effet vérifier avec les équations 1.10 et 1.11 que les coefficients de réflexion de Fresnel sont réels pour une surface où $k=0$. Il s'en suit par l'équation 1.1, définissant les paramètres ellipsométriques, que le rapport R_p/R_s est réel et donc que $\Delta=0$. Par ailleurs, les trajectoires tracées reviennent pratiquement sur elles mêmes après un cycle, ce qui est caractéristique d'une couche peu absorbante. Pour le dépôt sur la surface traitée par plasma (figure 4.10), le début de la trajectoire, qui correspond à la déviation déjà mentionnée pour la figure 4.8, peut indiquer une nucléation différente de la couche. Une étude plus approfondie pourrait potentiellement relier le mode de croissance de la couche à la trajectoire tracée.

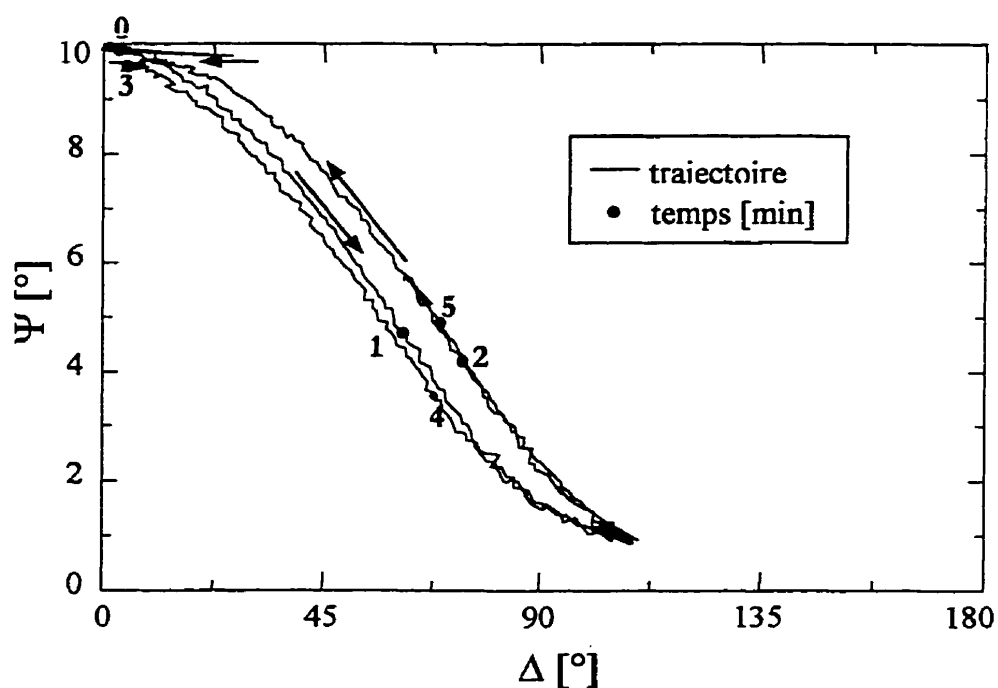


Figure 4.9 -Trajectoire $\Psi(\Delta)$ pour le dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sans prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

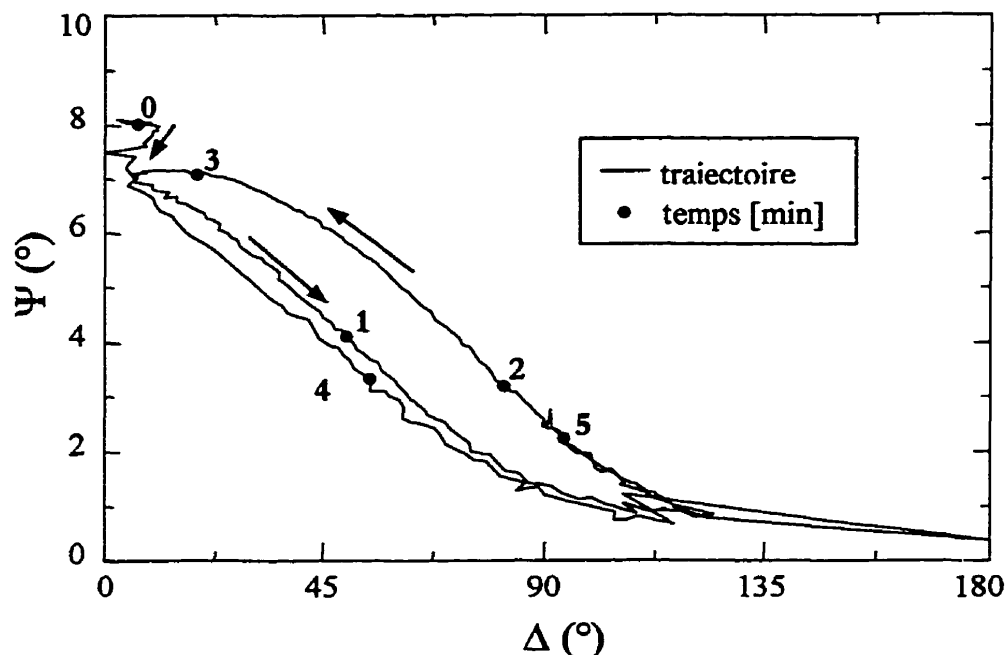


Figure 4.10 -Trajectoire $\Psi(\Delta)$ pour le dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ avec prétraitement ($\lambda = 500 \text{ nm}$).

Les figures 4.11 et 4.12 présentent les résultats des mesures sur le deuxième type de dépôt, avec des mesures spectroscopiques prises pendant l'arrêt du plasma. Les lignes continue et pointillée y tracent respectivement les profils de n et k en fonction de l'épaisseur de la couche. Pour obtenir ces profils, on a d'abord supposé une mince couche homogène après le premier intervalle de dépôt (5 secondes). Puis, on suppose la première couche connue et fixe, et on ajoute une nouvelle couche homogène après le deuxième intervalle de dépôt (15 secondes). On procède ainsi en ajoutant une nouvelle tranche pour chaque intervalle, jusqu'à la fin du dépôt. Cette façon de procéder néglige la possibilité que la couche déposée évolue en cours de dépôt. Comme la température du dépôt est assez faible, il semble que cela soit assez correct. En effet, les ajustements restent bons jusqu'à la fin du dépôt, indiquant que le profil de la couche est raisonnable. Ces analyses tiennent aussi difficilement compte des interactions du PC avec le plasma et la couche déposée. Le plasma est éteint et la chambre évacuée après chaque intervalle

de dépôt. L'interaction étendue avec les espèces organiques volatiles, telle que présentée dans le modèle de Da Silva et al. [23], est dans ce cas difficilement envisageable. Ainsi, ces analyses n'apportent toujours pas de réponse sur la composition et la structure exacte de la région interfaciale. Elles donnent cependant une bonne idée du profil de l'indice de réfraction.

Après chaque intervalle de dépôt, on a aussi effectué une analyse en supposant simplement une couche homogène pour tout le dépôt. Les ajustements sont clairement moins bons que ceux du modèle avec le profil détaillé. On les a effectués pour obtenir une idée des résultats qui auraient été obtenus avec une analyse ex-situ supposant des couches homogènes sans région interfaciale. Les indices de réfraction obtenus ne seraient assez justes que pour des couches de plus de 100 nm. Pour la couche déposée après un prétraitement, les épaisseurs trouvées seraient sous-évaluées en négligeant le profil interfacial.

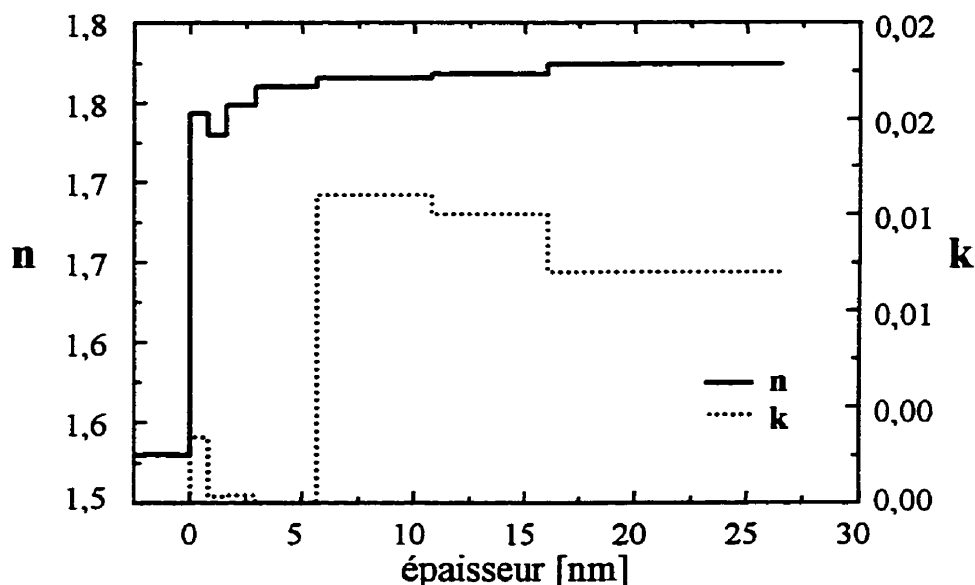


Figure 4.11 - Profil de l'indice de réfraction pour un dépôt de $\text{SiN}_{1.3}$ sur PC, sans prétraitement.

On remarque encore une fois sur la figure 4.12 l'effet observé pour le prétraitement RF: une baisse de l'indice de réfraction à la surface du PC. Comme ce résultat est différent

de ceux obtenus pour les prétraitements micro-onde des études ex-situ, on ne peut malheureusement comparer qu'avec réserve les résultats in-situ à ceux ex-situ. Néanmoins, les tendances observées sont semblables à celles déduites des analyses ex-situ. La largeur de la région interfaciale est plus importante sans prétraitement du PC (environ 50 nm) qu'avec un prétraitement (environ 25 nm). Compte tenu des variations dans les mesures et des conditions légèrement différentes, ces résultats confirment ceux des analyses ex-situ pour l'étendue de la région interfaciale. Par ailleurs, la région interfaciale semble plus radicalement affectée pour la surface prétraitée. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, le prétraitement RF dans les conditions utilisées pourrait dégrader la surface du PC et probablement augmenter sa rugosité. C'est du moins ce que suggère la diminution observée de l'indice de réfraction. La couche déposée peut en être affectée. On se rappelle les résultats obtenus pour le PET, où un effet similaire du prétraitement mène aussi à des régions interfaciales observées avec des indices de réfraction plus bas que celui du substrat. L'indice de réfraction effectif d'environ 1.4 observé après 5 secondes peut très bien correspondre à une couche discontinue. On peut y voir l'effet d'une nucléation plus lente de la couche sur le PC traité par plasma RF.

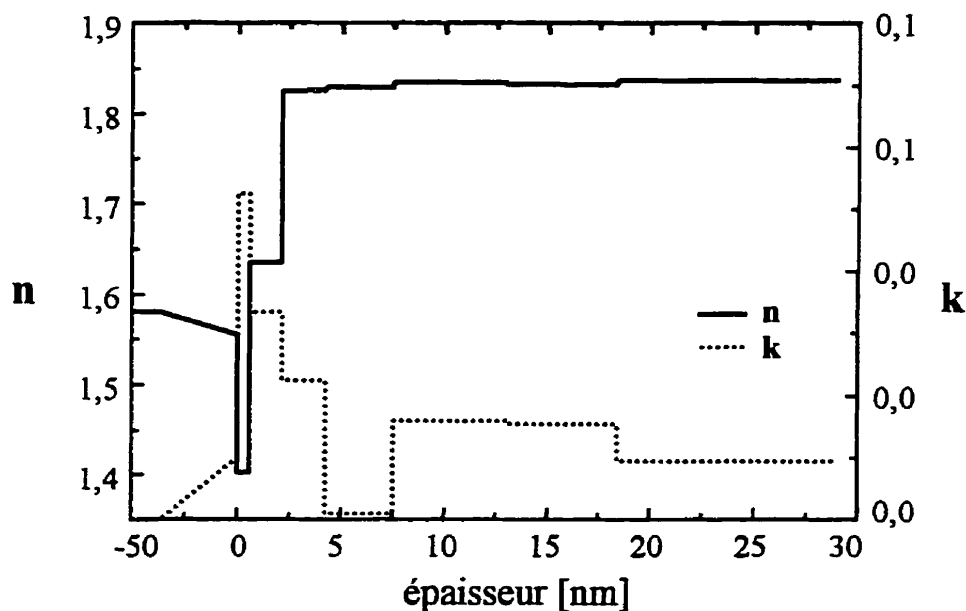


Figure 4.12 - Profil de l'indice de réfraction pour un dépôt de $\text{SiN}_{1,3}$ avec prétraitement.

Il existe une bonne incertitude sur la durée et les conditions réelles de ce premier intervalle. En cinq secondes, le plasma a à peine le temps de se stabiliser. De plus, l'allumage du plasma est contrôlé manuellement et limité par les réflexes de l'opérateur.

La comparaison des dépôts avec et sans prétraitement est complétée par la figure 4.13. On y présente l'évolution de l'épaisseur et du taux de dépôt en fonction du temps de dépôt. Les lignes continues correspondent à l'épaisseur. Les points isolés sont les taux de dépôts. Ceux-ci sont obtenus en divisant l'épaisseur de la dernière tranche de dépôt considérée par la durée de l'intervalle. Pour le dépôt sans prétraitement, on constate que le taux de dépôt est constant à presque 0,9 nm/sec. La déviation à l'amorce du dépôt peut correspondre à l'interaction avec le substrat. Des fragments organiques peuvent être incorporés au dépôt dans le contexte du modèle de Da Silva et al. [23]. Pour les intervalles de dépôt suivants, le taux de dépôt se stabilise. À ce moment, le dépôt est probablement déjà indépendant du substrat, déjà couvert d'une couche mince. La matière ajoutée ne provient alors que du silane et de l'ammoniac (en négligeant la contamination).

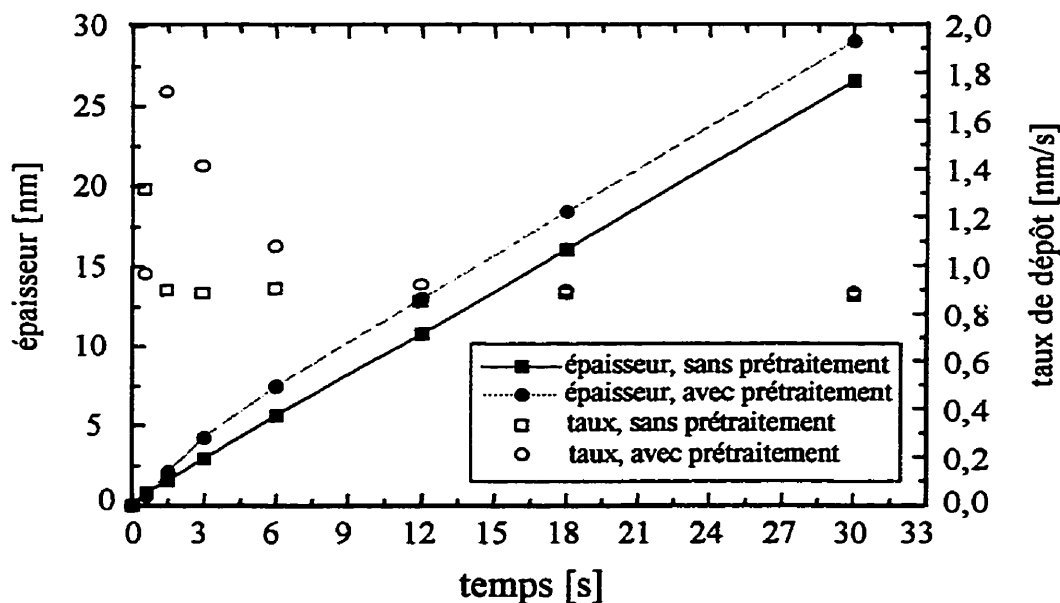


Figure 4.13 - Évolution des épaisseurs et des taux de dépôts en fonction du temps pour les couches de SiN_{1,3} avec et sans prétraitement.

Pour le dépôt avec un prétraitement, la perturbation du taux de dépôt dure pendant presque les deux premières minutes. Si la surface prétraitée est rugueuse et présente plus de fragments dégradés, il est compréhensible qu'elle interagisse plus fortement avec le dépôt. Celui-ci risque de couvrir et d'isoler moins efficacement une telle surface. Il est probable que la couche déposée au début soit moins dense, comme en témoigne sa croissance rapide et son indice de réfraction effectif assez bas. Cette observation peut paraître contradictoire avec les observations ex-situ. Cependant, il faut rappeler que le traitement dans le plasma RF a un effet radicalement différent de celui dans le plasma micro-onde. Ce dernier stabilise la surface du PC. Le premier peut avoir un effet différent.

Après les deux premières minutes, les taux de dépôts deviennent les mêmes pour les deux dépôts. Les conditions de dépôt sont alors indépendantes du substrat.

4.4 Discussion de la structure de l'interface

À ce point de notre travail, nous sommes en mesure de présenter des conclusions quant à la structure de la région interfaciale entre les dépôts PECVD et les substrats polymériques. Les modèles définis sont basés sur les observations expérimentales présentées précédemment, ainsi que sur les connaissances acquises dans d'autres études et en particulier dans des travaux effectués dans le Laboratoire de Procédés Plasmas de l'École Polytechnique.

Les structures présentées à la figure 4.14 correspondent aux profils approximatifs de l'évolution de l'indice de réfraction à travers la région interfaciale, tels qu'observés pour chaque type d'échantillon. Ces profils ne rendent compte que de l'indice de réfraction. La composition et le mécanisme de formation exact de ces interfaces sont discutés dans cette section, mais ne sont pas compris en détail. Plusieurs questions subsistent et on se contente surtout d'hypothèses.

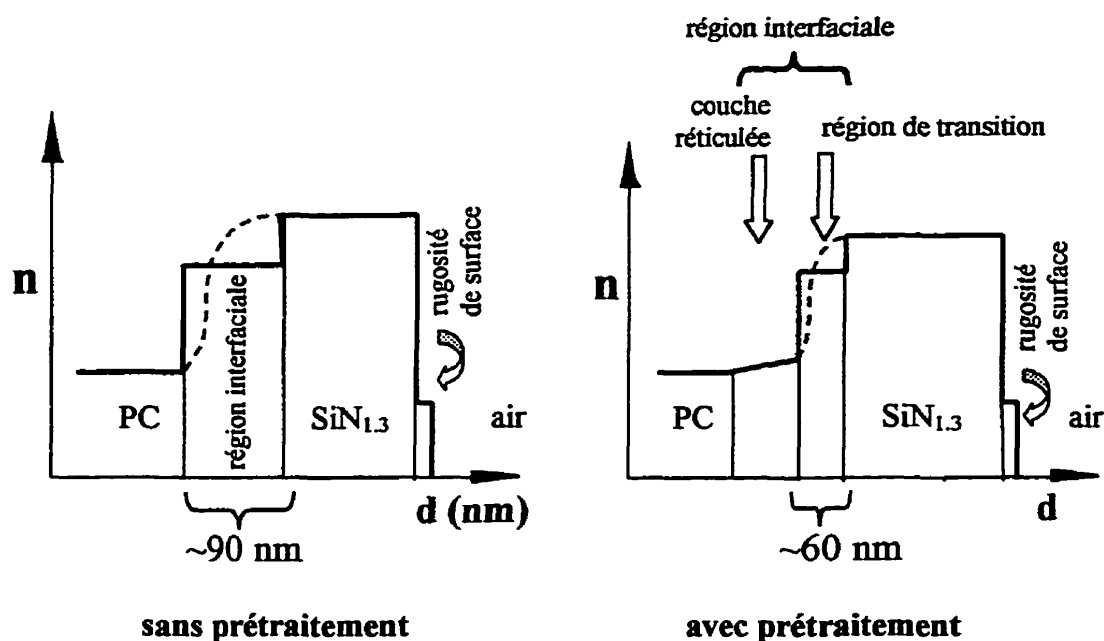


Figure 4.14 - Structure schématique de l'interface polycarbonate/SiN_{1.3}, avec ou sans prétraitement.

Les mesures ellipsométriques excluent que nos couches de nitrure de silicium déposées sur une surface de PC sans prétraitement soient parfaitement homogènes dans l'axe de leur profondeur. On observe que l'indice de réfraction évolue entre celui du substrat PC et de la couche de SiN_{1.3} finale, sur une épaisseur aussi grande que 90 nm. Il faut remarquer que cette épaisseur est très approximative et peut être surévaluée par notre modèle optique simple. Même si notre modèle ne peut le montrer clairement, ce changement des propriétés optiques n'est évidemment pas abrupte. Si on essaie de détailler la région interfaciale, il semble que la majeure partie du changement se produise rapidement au début du dépôt. Puis l'indice de réfraction augmente graduellement dans la couche jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante. Le profil réel s'apparente probablement à un S, comme représenté en traits pointillés sur la figure 4.14.

Il n'est pas aisé de départager avec certitude les mécanismes exacts de cette transition. Le mécanisme d'interaction avec les espèces organiques volatiles prend probablement une part importante dans la transition rapide au début du dépôt. L'étude de ce mécanisme et l'observation de son effet par diverses techniques a surtout été effectuée dans le cas du PET [23]. Son action dans le cas du PC reste donc une hypothèse. On ne peut exclure non plus que l'évolution de la densité de la couche puisse jouer un rôle dans le changement de l'indice de réfraction. Les résultats des analyses ex-situ de la section 4.3, ainsi que les évidences d'absorption d'eau dans les couches, qui seront présentées au chapitre suivant, indiquent que nos couches ne sont pas toujours parfaitement denses. Une certaine microporosité peut y être présente. Il faut préciser que cette microporosité est forcément limitée, dans les conditions appropriées, puisque de bonnes couches barrières peuvent être déposées sur le PET [18]. Un autre mécanisme qui peut contribuer au changement de l'indice de réfraction du $\text{SiN}_{1,3}$ est la contamination, surtout d'oxygène, provenant de la chambre de dépôt ou de la surface de PC même. Une faible contamination d'oxygène peut ainsi diminuer de façon notable l'indice de réfraction d'une couche de $\text{SiN}_{1,3}$ [76].

Pour des couches déposées sur du quartz ou du verre, il arrive qu'on améliore l'analyse des mesures ellipsométriques en incluant une région interfaciale similaire à celle observée avec le PC. Dans ce cas, l'interaction du plasma avec le substrat devrait être limitée. Cette région est moins prononcée et moins claire que celle du PC, mais indique tout de même une certaine inhomogénéité. Cette observation suggère que l'interaction avec les espèces organiques du substrat n'est pas nécessairement la seule responsable de la formation des régions interfaciales observées.

Lorsque le $\text{SiN}_{1,3}$ est déposé sur une surface de PC prétraitée avec un plasma d'azote, la région interfaciale observée est structurée. D'abord, le PC près de la surface présente une réticulation plus importante. Ensuite, la couche déposée présente une région de

transition similaire au cas sans prétraitement. Son étendue est cependant moins importante: environ 60 nm d'après notre modèle optique.

La surface réticulée est plus dure que celle du PC non-traité. Elle est probablement plus stable. On peut supposer qu'elle interagit ainsi moins fortement avec la couche déposée par la suite, expliquant que la région interfaciale soit moins large. Par ailleurs, l'énergie de surface du PC prétraité peut aussi être augmentée par rapport au PC non-traité. Les conditions de nucléation de la couche peuvent ainsi en être changées.

La figure 4.15 présente schématiquement le cas des couches d'oxyde déposées sur PC. Notre étude des couches d'oxyde est moins complète que celle des couches de $\text{SiN}_{1.3}$. Les conclusions qu'on en tire sont plus limitées.

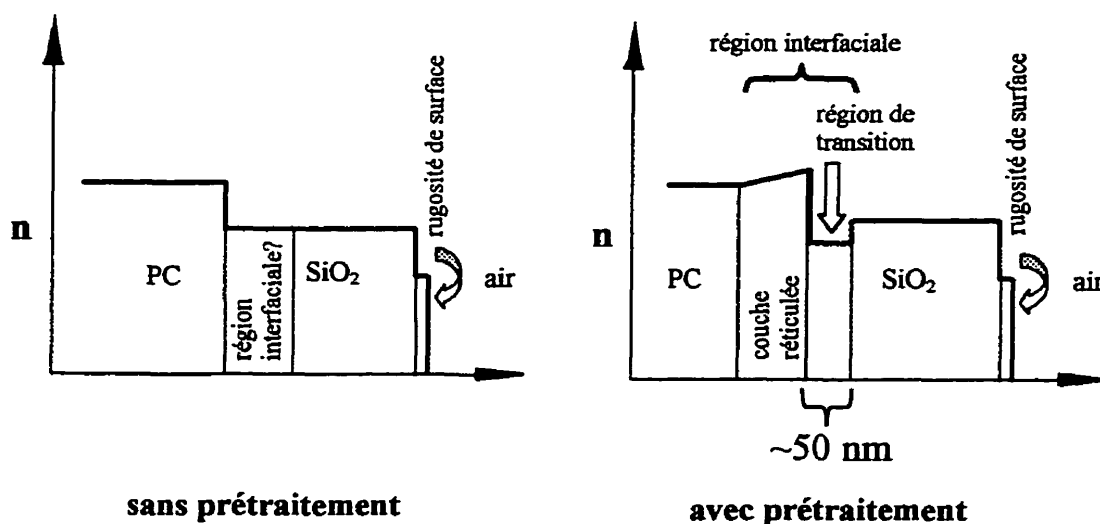


Figure 4.15 - Structure schématique de l'interface polycarbonate/ SiO_2 , avec et sans prétraitement.

Pour les couches d'oxyde déposées sur le PC non-traité, nos mesures ellipsométriques ne peuvent mettre en évidence aucune région de transition. Sur les surfaces de PC traitées, cependant, on semble observer des régions de transition dont l'indice de réfraction effectif est inférieur à ceux de la couche et du substrat.

Par opposition aux couches de $\text{SiN}_{1.3}$, la contamination éventuelle par l'oxygène ne devrait pas vraiment avoir d'effet pour une couche d'oxyde (SiO_2). De façon générale, il se peut que l'indice de réfraction des couches d'oxyde soit moins sensible à leur composition, l'incorporation d'espèces organiques dans le dépôt n'ayant pas un effet important. Dans le cas des couches déposées sur le PC traité, l'indice de réfraction bas de la région de transition peut difficilement s'expliquer sans considérer une plus faible densité de la couche dans cette région.

Dans le cas des couches de $\text{SiN}_{1.3}$ déposées sur le PET, on s'est limité au modèle 2, sans inclure de façon distincte l'effet du prétraitement. C'est que les analyses sur PET sont plus limitées. Il y a le problème de l'anisotropie, discuté au chapitre 2. Aussi, nos modèles pour les prétraitements sur le PET restent imparfaits. De plus, un nombre plus restreint de couches ont été déposées. Pour toutes ces raisons, il était hasardeux d'aller au delà du modèle simple.

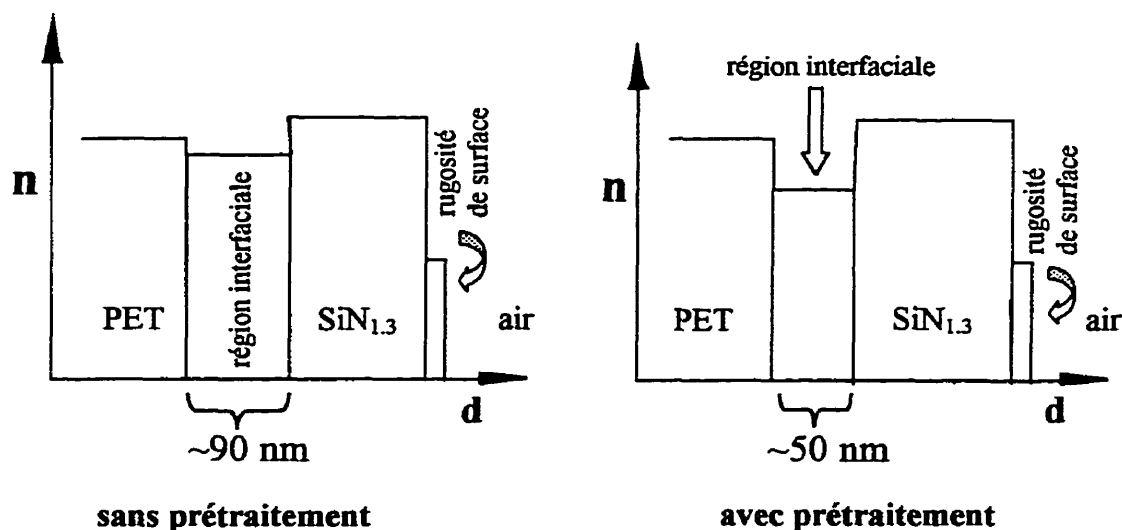


Figure 4.16 - Structure schématique de l'interface PET/ $\text{SiN}_{1.3}$, avec et sans prétraitement.

Les résultats obtenus sont représentés schématiquement à la figure 4.16. Pour les couches de $\text{SiN}_{1.3}$ déposées sans prétraitement, l'indice de réfraction observé est légèrement inférieur à celui du substrat de PET. Cette région interfaciale semble bien distincte, avec sa propre courbe de dispersion différente du PET. Ses propriétés optiques sont compatibles avec celles de couches organosiliciées [77], qui résulterait de l'interaction proposée par Da Silva et al.[23], entre le PET et la couche siliciée déposée.

Lorsque le PET est prétraité, la région interfaciale est plus clairement observée. Sa largeur est réduite par rapport au cas sans prétraitement, tendance similaire à celle observée pour le PC. L'indice de réfraction effectif dans la région interfaciale est nettement inférieur, dans ce cas, à celui du PET et à celui du $\text{SiN}_{1.3}$. Cela n'est pas surprenant puisque la caractérisation optique des prétraitements indique une dégradation et une baisse de l'indice de réfraction à la surface du PET. La région interfaciale observée peut donc être en partie confondue avec l'effet du prétraitement. La surface de PET dégradée peut facilement interagir avec les espèces déposées pour former une région interfaciale faiblement cohérente.

CHAPITRE V

EFFETS DE L'INTERFACE SUR LES FILTRES OPTIQUES

Jusqu'à présent, on a cherché à observer et comprendre la structure des interfaces entre nos dépôts PECVD et nos substrats polymériques. Toute recherche en ingénierie est motivée par une technologie et des applications, et notre travail ne fait pas exception. Le domaine qui nous concerne, comme nous l'avons déjà mentionné, est celui des revêtements optiques.

Dans ce chapitre, on cherche à évaluer les conséquences des observations effectuées sur le design et la fabrication éventuelle de filtres interférentiels sur polymères avec la technique PECVD, assistée ou non de prétraitements plasmas des surfaces.

5.1 Les filtres interférentiels

Notre but n'est pas ici de donner un cours complet sur le domaine du design de filtres interférentiels multicouches. Cependant, une courte revue de la notation et des conventions de base utilisées, de même que des principaux types de filtres permettront de mieux comprendre la discussion qui va suivre et les implications de notre travail.

Un revêtement optique est une structure de une ou plusieurs couches minces qui permettent de modifier de façon contrôlée le spectre de la lumière transmise ou réfléchie d'une surface. Bien qu'on puisse faire usage de couches métalliques pour certaines applications, les revêtements considérés dans ce travail sont constitués uniquement de couches diélectriques. Ce sont donc les seules dont nous discuterons.

La réflexion et la transmission à chaque interface d'un assemblage de couches diélectriques dépendent des indices de réfraction en jeu. On contrôle aussi l'interférence, constructive ou destructive, avec l'épaisseur optique des couches. En principe, on peut définir tout spectre de transmission ou de réflexion en choisissant un certain nombre de couches, leurs indices de réfraction et leurs épaisseurs. Le design de telles structures est un domaine bien développé [7, 8, 9]. Un grand nombre de techniques existent, qui rivalisent d'imagination.

On définit certaines conventions et techniques de base qui simplifient la fabrication des filtres, leur notation et leur compréhension. Ainsi, en général, on utilise un nombre limité de couches différentes dans un même design. On définira une couche avec un indice de réfraction bas (notée par convention L, pour «low») et une couche avec un indice de réfraction élevé (notée par convention H, pour «high»). Si une couche avec un indice intermédiaire est utilisée, on la dénote avec M ou toute autre lettre de l'alphabet. Pour des raisons pratiques, on essaie d'utiliser aussi des épaisseurs constantes pour les couches. Les filtres de base sont ainsi bâtis avec des empilements de couches d'épaisseurs quart-d'onde, H et L. La figure 5.1 illustre des filtres typiques. On y remarque la notation utilisée pour les définir. Chaque H ou L correspond à une couche quart-d'onde d'indice élevé ou bas. Une couche demi-onde est représentée par HH ou LL. Les principaux termes utilisés dans la description des filtres sont aussi définis sur la figure 5.1. Dans notre cas, les couches H sont les couches de $\text{SiN}_{1.3}$ et les couches L celles de SiO_2 .

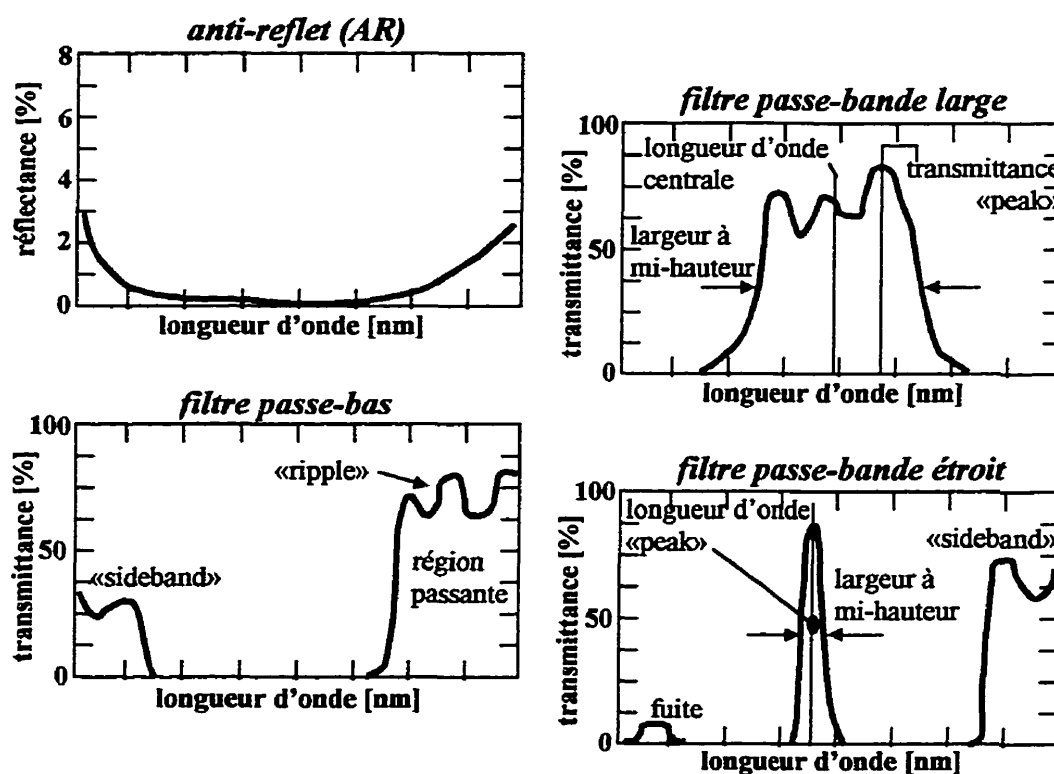


Figure 5.1 - Exemples de filtres optiques typiques.

On peut prévoir aisément le comportement approximatif d'un design formé de couches quart-d'ondes et demi-ondes. En effet, on peut aisément montrer, avec les matrices présentées dans le chapitre 1, qu'un nombre impair de couches quart-d'onde d'admittance η_1 sur un substrat d'admittance η_{sub} agit comme une surface d'admittance $\eta_1^2/\eta_{\text{sub}}$. De la même façon, une couche demi-onde agit comme si elle n'existait pas: l'admittance du système correspond à celle du substrat. On appelle d'ailleurs souvent les couches demi-onde des «couches absentes» [10, 61].

On ne doit surtout pas conclure des dernières remarques qu'une couche demi-onde ne sert à rien et que le nombre total de couches utilisées dans un design n'importe pas. Il faut se rappeler qu'une couche n'est quart-d'onde ou demi-onde qu'à une seule longueur d'onde. De façon générale, on peut obtenir plus facilement des spectres aux profils plus abrupts avec un plus grand nombre de couches. Les couches demi-ondes peuvent servir, par exemple, à élargir le minimum de réflexion d'une structure anti-refléchissante [61].

Si on ne se limite pas aux épaisseurs quart-d'onde ou encore qu'on utilise des couches inhomogènes avec des profils d'indices variant graduellement, on peut raffiner les résultats qu'il est possible d'obtenir. En discuter plus amplement dépasserait cependant le but de ce mémoire.

Les filtres envisagés et fabriqués dans ce travail sont basés sur les deux matériaux déjà étudiés dans les chapitres précédents: $\text{SiN}_{1.3}$ pour l'indice élevé et SiO_2 pour l'indice bas. Plus spécifiquement, les filtres réalisés sont uniquement des antireflet simples à deux couches. Le contrôle manuel des dépôts dans notre système rend peu aisée la réalisation de structures multicouches avec la précision nécessaire.

5.2 Simulations

À partir des structures de régions interfaciales déterminées par l'analyse ellipsométrique et présentées au chapitre précédent, on peut chercher à prévoir le comportement de filtres complexes sur PC sans les réaliser. Il s'agit d'un exercice simple et instructif. On

utilise le logiciel WVASE pour simuler les structures multicouches, en incluant une interface structurée entre le PC et la première couche.

— interface abrupte	L: 103 nm de SiO_2
..... avec région de transition	H: 83 nm de $\text{SiN}_{1.3}$

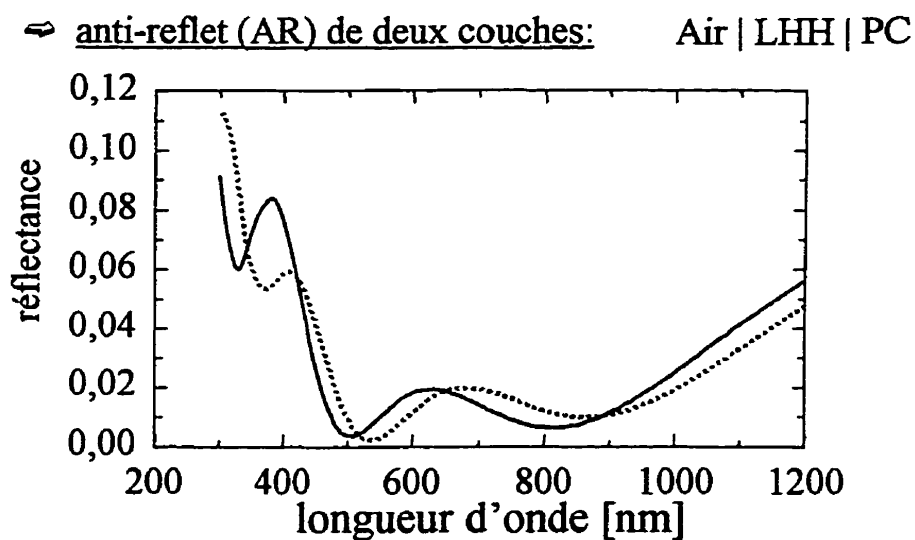
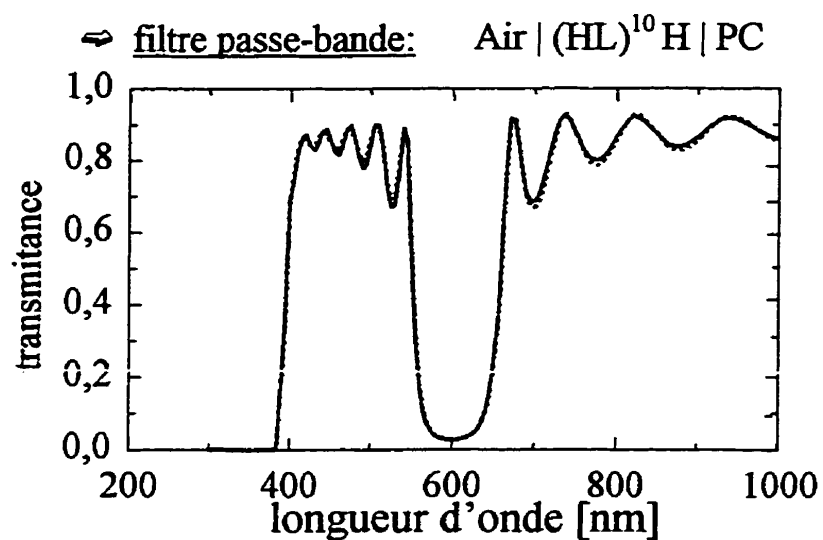


Figure 5.2 - Simulations de l'effet de l'interface structurée sur les performances d'un filtre passe-bande et d'un antireflet simple.

La figure 5.2 présente ainsi un filtre multicouche typique, un passe-bande simple formé d'un empilement régulier de H et de L, ainsi qu'une structure antiréfléchissante simple à deux couches. La région de transition considérée est de 60 nm, avec un indice de réfraction typique de nos résultats (3,5 % de vide dans notre modèle). On a choisi l'épaisseur totale de la première couche (transition y compris) pour que l'épaisseur optique totale corresponde à peu près à celle ciblée. En fait, on a choisi l'épaisseur totale pour qu'une analyse supposant une couche homogène donne cette épaisseur ciblée. Ce choix nous apparaît le moins arbitraire possible. En effet, on a ainsi la couche qui serait déposée si on négligeait la possibilité d'une région interfaciale dans le contrôle de la fabrication du filtre.

Pour le filtre passe-bande, on constate que la différence entre les modèles avec et sans interfaces structurées est minime, surtout dans la région la plus importante: celle de la bande passante du filtre. Ce résultat est typique pour les filtres complexes évalués (passe-bande, Fabry-Perot...). Il s'agit d'une question de point de vue. La petite différence observée dans les oscillations secondaires pourrait être importante dans un contexte de caractérisation. On cherche alors à connaître précisément la structure des couches déposées. Pour la performance du filtre optique, cet effet peut être négligeable.

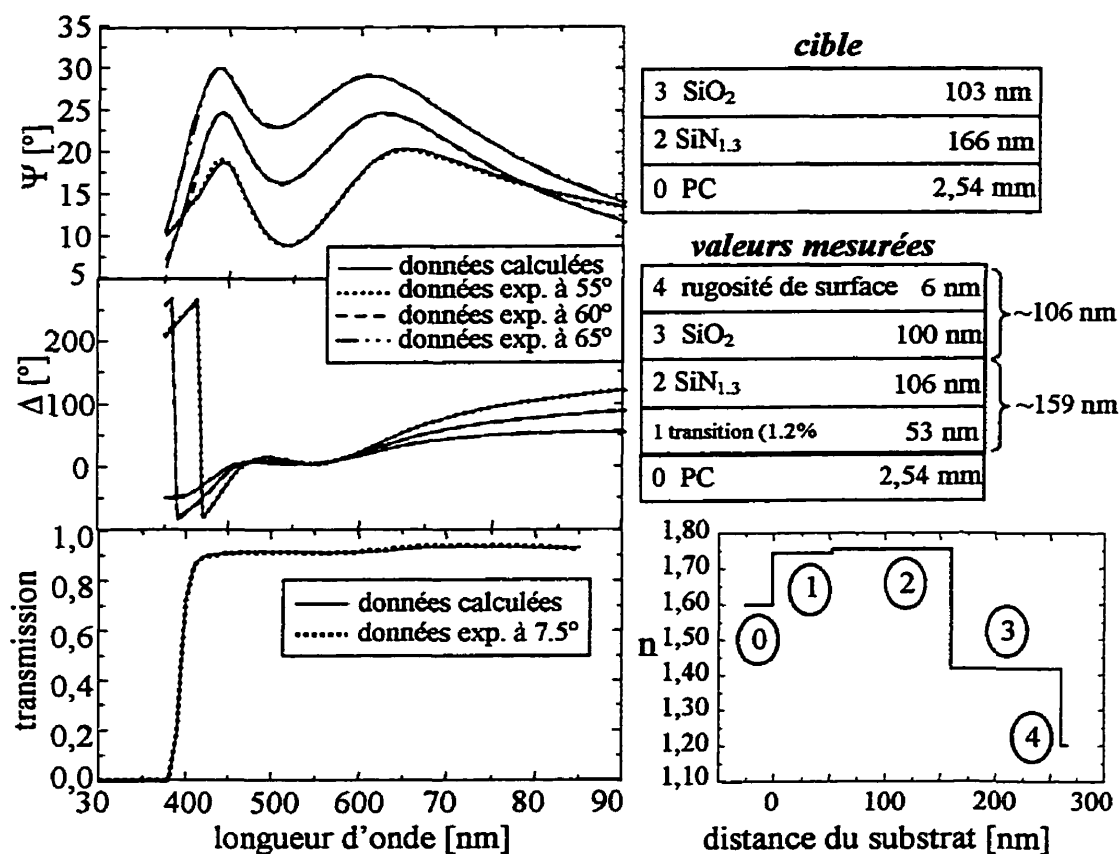
On peut ainsi prévoir que l'effet optique de la région interfaciale structurée entre le PC et le filtre sera négligeable pour des filtres multicouches complexes. L'effet sur la durabilité et la performance mécanique devraient cependant être évalués.

La situation est différente pour la structure antiréfléchissante. La différence entre le modèle simple et celui avec la région de transition est assez importante pour affecter la performance du dispositif. Comparé à une structure de quelques dizaines de couches, une structure composée de deux ou trois couches est plus susceptible d'être affectée par la modification de l'une d'elle. L'épaisseur optique exacte de la première couche devient plus critique dans le cas d'un antireflet. Cependant, cet effet anticipé n'est pas nécessairement négatif. Une performance équivalente peut être obtenue si on tient compte de la région interfaciale dans le design de l'antireflet. En fait, si la région de transition est suffisamment importante, on peut envisager qu'elle serve de tampon entre le PC et la première couche. On a alors une transition plus douce de l'indice de

réfraction. Potentiellement, on peut ainsi obtenir des performances antiréfléchissantes supérieures au cas d'interfaces abruptes.

5.3 Tests avec des couches antiréfléchissantes

Un certain nombre de structures de deux couches ont été déposées pour constater expérimentalement l'effet de la région interfaciale dans le cas d'un antireflet. La structure visée était la suivante: air|[LHH]|PC. Le design est centré à 600 nm. La couche quart-d'onde de nitrure a une épaisseur nominale de 83 nm, celle d'oxyde de 103 nm. Dans la plupart des cas, la région interfaciale était peu apparente avec les mesures ellipsométriques. Comme nous l'avons déjà mentionné, il semble qu'un modèle optique avec deux couches soit déjà suffisamment complexe pour que la sensibilité de l'analyse à la région interfaciale soit passablement réduite. Sauf pour des cas bien particuliers, l'effet de la région interfaciale peut être camouflé par l'ajustement des autres paramètres.



La figure 5.3 présente l'analyse d'un exemple d'antireflet assez près de la structure visée.

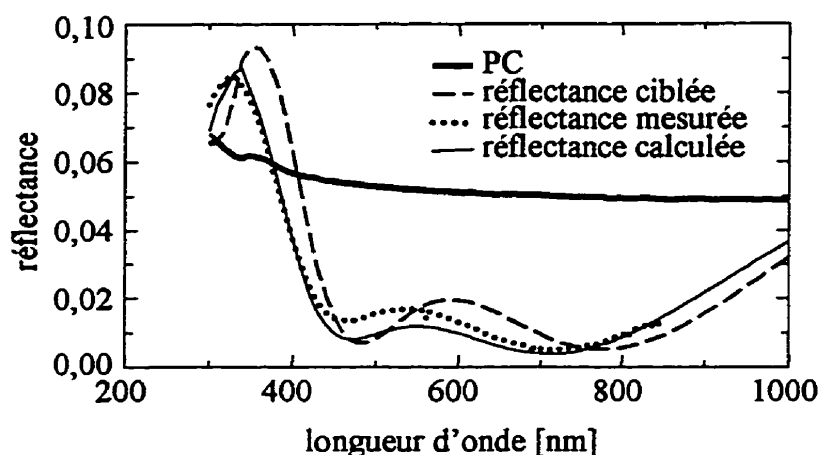


Figure 5.4 - Performance de l'antireflet précédent (angle d'incidence de 7,5°).

Dans la figure 5.4, les courbes de réflectance présentées excluent la réflexion sur la face arrière. Celle-ci a en effet été dépolie selon la procédure présentée au chapitre 2. La performance de l'antireflet paraîtrait moins bonne si on gardait cette réflexion de la face arrière. En fait, dans plusieurs procédés commerciaux, on dépose un antireflet sur chacune des faces afin d'obtenir une performance optimale.

On remarque que la performance de l'antireflet fabriqué est légèrement supérieure à celle du design cible (la réflectance est plus faible dans presque tout le spectre visible). Cela s'explique probablement par l'indice de réfraction de notre oxyde qui s'est avéré un peu plus bas que le 1,45 prévu. Cette différence tient probablement à la porosité de notre couche. L'effet néfaste de cette porosité est discuté dans la section 5.3.1. Le léger décalage entre la zone de basse réflectance ciblée et celle obtenue s'explique par l'erreur dans les épaisseurs des couches.

Les courbes de réflectance calculées des modèles avec et sans l'interface structurée sont obtenues indépendamment des mesures spectrophotométriques de réflectance. On remarque ainsi une certaine déviation de la mesure de la réflectance réelle. Cette déviation est surtout marquée vers les plus petites longueurs d'onde du visible (entre 450 et 600 nm).

En fait, il apparaît évident que les mesures ellipsométriques ne sont pas en cause dans cette déviation. Elle est plutôt causée par l'absorption d'eau dans les couches déposées. En effet, on voit à la figure 5.5 (page suivante) que la réflectance de notre antireflet s'est détériorée avec le temps. De plus, une nuit dans un four à 110 °C a semblé faire redescendre la réflectance partiellement, sans que le changement observé ne soit entièrement réversible.

5.3.1 Parenthèse sur l'absorption d'eau

Il n'est pas surprenant que nos couches absorbent une certaine quantité d'eau. Même si les couches siliciées déposées par PECVD peuvent représenter des barrières assez efficaces contre la diffusion d'eau [18], celles présentées dans ce mémoire n'ont pas été optimisées à cet effet. D'ailleurs, les conditions de dépôt particulières de l'antireflet considéré ici étaient particulièrement favorables à donner une structure perméable. En effet, les taux de dépôts atteignaient plus de 20 Å/s, tant pour l'oxyde que pour le nitrure. Ces taux sont plutôt élevés et une structure relativement peu dense et perméable n'est pas surprenante. À titre d'exemple, une compagnie du domaine des revêtements optiques se satisfait de taux de l'ordre de 10 à 15 Å/s pour des couches similaires.

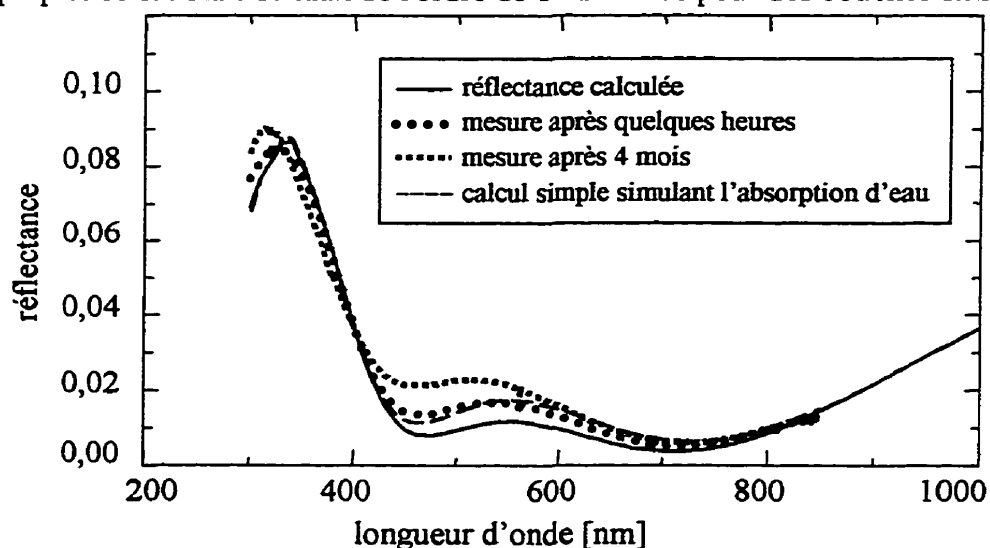


Figure 5.5 - Évolution de la performance de l'anti-reflet.

Sans effectuer de mesures directes de l'absorption d'eau dans les couches et sans nous livrer à une analyse détaillée, on peut facilement montrer que l'évolution observée dans la réflectance est compatible avec l'hypothèse d'absorption d'eau. En particulier, le calcul simple présenté à la figure 5.5 semble montrer que notre couche d'oxyde est la principale responsable de cette absorption. Pour ce calcul, on a d'abord repris l'analyse de l'antireflet en remplaçant la couche d'oxyde par un mélange effectif de silice fondue (quartz, SiO_2) et de porosité. Le spectre de la silice fondue utilisé est tiré du volume de Palik [33]. On obtient ainsi un excellent accord avec les données ellipsométriques expérimentales en incluant 9% de porosité dans la couche d'oxyde. On a ensuite simplement remplacé la porosité par de l'eau, simulant en quelque sorte le remplissage des pores. Les propriétés optiques de l'eau utilisées sont calculées avec l'équation de Quan et Fry [78]. On constate dans la figure 5.5 que ce calcul très simple reproduit remarquablement bien l'effet observé.

Ainsi, après quelques heures seulement, notre couche d'oxyde paraît s'être déjà passablement remplie d'eau. Par contre, l'inclusion d'eau dans la couche de nitrure ne semble pas compatible avec la réflectance mesurée. Aussi, on peut formuler l'hypothèse que notre couche de nitrure est moins perméable à l'eau que notre couche d'oxyde.

Pour rendre compte de l'évolution subséquente de la réflectance, après plusieurs mois de vieillissement de l'échantillon, notre analyse doit être raffinée. Notre antireflet s'est en effet détérioré graduellement au point que même les épaisseurs des couches sont notablement affectées.

Une étude plus approfondie de l'absorption d'eau dans les couches PEVCD dépasse le but de ce travail. L'ébauche intéressante d'une telle étude se trouve dans le rapport de travail d'été de Stéphane Larouche, produit au laboratoire de procédés plasmas pendant l'été 1998.

CONCLUSION

Plusieurs observations ont été faites sur l'effet des prétraitements et la structure de l'interface formée entre le polymère et nos revêtements siliciés déposés par PECVD. On en tire certaines conclusions que nous résumons ici en quelques points, tout en précisant leur portée et leurs limites. Notre étude du substrat PC est la plus complète, le substrat PET n'ayant été étudié qu'en guise de comparaison. Aussi, la plupart de nos conclusions sont plus détaillées pour le PC que pour le PET.

En quelques points, voici donc les conclusions de ce mémoire:

1) Effet des prétraitements:

Pour le PC, les prétraitements plasmas mènent à la formation d'une couche réticulée à la surface. À partir des données ellipsométriques, on observe ainsi une augmentation graduelle de l'indice de réfraction entre 1.60 dans le volume et environ 1.62 à la surface. Cette augmentation est attribuable à la densification qui accompagne le processus de réticulation. La surface modifiée apparente optiquement s'étend entre 40 et 200 nm, selon les conditions de traitement.

La modification de l'indice de réfraction associée à la réticulation est déjà observée après 30 secondes de traitement, indiquant la rapidité du processus. Pour des temps de traitement courts (moins de 3 minutes environ), l'indice de réfraction est modifié plus fortement avec le plasma d'hélium. Pour des traitements plus longs cependant, le prétraitement d'azote semble affecter la surface plus en profondeur. Ces différences doivent être reliées aux propriétés différentes des deux plasmas en terme de bombardement ionique et de radiation VUV.

Pour le PET, on observe plutôt une diminution de l'indice de réfraction effectif à la surface. Cette diminution semble indiquer une restructuration plus importante de la surface. Le processus de réticulation peut être en compétition avec une dégradation de la structure chimique de la surface et la formation d'espèces de plus faible poids moléculaire. L'effet des prétraitements est observé plus graduellement sur le PET que sur le PC.

Les différences entre les effets des plasmas d'hélium et d'azote sont similaires à celles observées pour le PC. Alors que l'effet observé sature plus rapidement pour le plasma d'hélium, la profondeur affectée semble augmenter régulièrement avec le traitement d'azote.

2) Interfaces structurées:

Lorsque des couches de $\text{SiN}_{1.3}$ ou de SiO_2 sont déposées sur le PC ou le PET, on observe la formation de régions interfaciales structurées, pouvant inclure une véritable «interphase». Nos modèles optiques simples, basés sur les mesures ellipsométriques spectroscopiques, excluent des couches homogènes avec des interfaces parfaitement abruptes avec le substrat.

Pour une couche de nitrure déposée sur le PC non-traité, notre modèle simple inclut une région de transition s'étendant sur près de 100 nm entre le substrat et la couche finale. L'indice de réfraction moyen dans cette région est légèrement inférieur à celui de la couche finale. Un tel modèle en escalier est simplificateur et laisse supposer une évolution réelle plus graduelle de l'indice de réfraction. Aussi, l'épaisseur donnée pour la région de transition est de nature très approximative.

Pour une couche de nitrure déposée sur le PC prétraité, on observe une interface structurée. Cette interface est composée de la région réticulée résultant du prétraitement

et d'une région de transition semblable au cas précédent, mais s'étendant sur environ 60 nm cette fois.

Pour une couche d'oxyde déposée sur le PC non-traité les mesures optiques ne mettent pas clairement en évidence une région de transition avec un indice de réfraction différent de celui de la couche.

Cependant, pour une couche d'oxyde déposée sur le PC traité, on observe à nouveau une région de transition avec cette fois un indice de réfraction inférieur à celui de la couche finale d'oxyde, et du substrat.

Pour une couche de nitrure déposée sur le PET non-traité, on observe une région de transition avec un indice de réfraction légèrement inférieur à celui de la couche et du substrat, s'étendant sur environ 90 nm.

Pour une couche de nitrure déposée sur le PET traité, la région de transition observée est nettement plus accentuée. Son indice de réfraction est plus bas. Elle s'étend sur environ 50 nm.

Ces observations sont reliées à l'interaction du plasma avec les substrats polymériques pendant le prétraitement et aux premiers instants du dépôt. Elles sont en bonne partie confirmées par les mesures ellipsométriques in-situ. Nos résultats sont compatibles avec le rôle joué par l'incorporation à la couche en croissance des espèces organiques du substrat volatilisées par le plasma, tel que suggéré par da Silva et al. [23]. La surface polymérique prétraitée présente une morphologie, une stabilité, une chimie et une énergie de surface différentes. Les conditions de nucléation de la couche peuvent en être changées. Aussi, l'évolution de la porosité dans les couches reste à étudier plus en détails.

3) Les conséquences sur les propriétés des filtres optiques:

La formation d'interfaces structurées entre les dépôts siliciés et les substrats polymériques a des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques et l'adhérence [79]. On peut avancer que les régions interfaciales structurées qui sont observées sont responsables de la bonne adhérence observée pour les couches PECVD déposées sur des polymères. L'importance de l'effet de cette structure sur les performances des filtres optiques peut être plus limitée pour des filtres complexes. Pour des structures simples comme des antireflets, l'effet sur le contrôle de l'épaisseur optique de la première couche sur le substrat peut être plus important [80].

En conclusion, ce travail améliore notre compréhension de la formation des interfaces organiques/inorganiques résultantes du processus de dépôt en phase vapeur assisté par plasma. Un grand nombre de questions restent cependant sans réponse définitive. Cette impression de laisser plus d'observations que de réponses certaines peut être désagréable pour l'auteur de ce mémoire. Ce dernier doit cependant avoir une fin. S'il laisse beaucoup de questions et de travail pour les prochains étudiants du Laboratoire de Procédés Plasmas, il ne s'en inscrit que mieux dans la progression dynamique et continue de ce domaine de recherche à Polytechnique. Il laisse des horizons ouverts plutôt que des conclusions fermées.

Ainsi, la compréhension exacte de la formation des régions interfaciales bénéficierait d'études ellipsométriques in-situ plus complètes, doublées d'observations MET plus détaillées. Les travaux devraient être poursuivis sur le PET, où le faible nombre d'échantillons limite la portée des conclusions. De tels travaux devraient tenir compte de l'anisotropie optique du substrat PET, ce qui serait innovateur et extrêmement intéressant du point de vue de la technique ellipsométrique.

Une partie importante de la pertinence et de l'intérêt du présent travail tient à l'utilisation qui y est faite de l'ellipsométrie. Cette utilisation se veut assez originale et branchée sur les derniers développements de la technique. Ce mémoire est le premier à être présenté à Polytechnique qui soit basé sur l'ellipsométrie spectroscopique. À ce titre, il peut servir de guide pour des travaux à venir dans le Laboratoire de Procédés Plasmas. Le domaine des revêtements optiques dans ce laboratoire est encore en progression. Il suscite un intérêt industriel réel qui se traduit en particulier par l'implication croissante et fructueuse de la compagnie Optical Coatings Laboratory Inc.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PEACH, L.A. (1997). Optical coatings enhance system performance. Laser Focus World, April 1997, 119-125.
- [2] DOBROWOLSKI, J.A., BAIRD, K.M, CARMAN, P.D. et WARDOF, A. (1973). Optical interference coatings for inhibiting of counterfeiting, Opt. Acta, **20**, 925-937.
- [3] DOBROWOLSKI, J.A., HO, F.C. et WARDOF, A. (1989). Research on thin films anticounterfeiting coatings at the National Research Council of Canada, Appl. Opt., **28**, 2702-2717.
- [4] KNITTL, Z. (1978). Research Note. Fresnel historique et actuel, Opt. Acta, **25**, 167-173.
- [5] FABRY, C. et PEROT, A. (1990). Théorie et application d'une nouvelle théorie de spectroscopie interférentielle, Selected Papers on Design of Optical Coatings, Michael Ray Jacobson, éd., SPIE milestone series, vol. MS 26, 13-19.
- [6] POITRAS, D. (1994). Étude de la microstructure de revêtements optiques homogènes et inhomogènes. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [7] FURMAN, S.A. et TIKHONRAVOV, A.V. (1992). Basics of optics of multilayer systems. Éditions Frontières, Gif-sur-Yvette, 242 p.
- [8] FLORY, F.R. (1995). Thin films for optical systems. Marcel Dekker, New York, 585 p.
- [9] WILLEY, R.R. (1996). Practical design and production of optical thin films. Marcel Dekker, New York, 284 p.
- [10] RANCOURT, J.D. (1996). Optical thin films, user handbook. SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, 203 p.
- [11] KRITCHEVSKI, C. et SCHAEFER, J. (1997). Plastic optics offer unique design freedom. Laser Focus World, October 1997, S19-S24.
- [12] ALLEN, J. et TREGUNNA, A. (1988). Antireflection coatings for plastic optics. J. Phys. D: Appl. Phys., **21**, S92-S95.
- [13] SCHULZ, U. et KAISER, N. (1997). Near-infrared spectroscopy for monitoring water permeability of optical coatings on plastics. Applied Optics, **36**, 862-865.
- [14] ROSTAING, J. C., COEURET, F., DRÉVILLON, B., ETEMADI, R., GODET, C., HUE, J., PARCY, J. Y. et YAKOVLEV, V. A. (1993). Silicon-based, protective transparent multilayer coatings deposited at high rate on optical polymers by dual-mode MW/r.f. PECVD. Thin Solid Films, **236** 58-63.

- [15] KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., POITRAS, D., MARTINU, L., YAMASAKI, N.L.S. et LANTMAN, C.W. (1997). Effect of interface on the characteristics of functional films deposited on PC dual-frequency plasma. J. Vac. Sci. Technol. A, **15**, 985.
- [16] MARTINU, L, D'AGOSTINO, R., FAVIA, P. et FRACASSI, F. (1997). Plasma Processing of Polymers, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 247-272.
- [17] CHATHAM, H. (1996). Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates. Surface and Coating Technology, **78** 1-9.
- [18] DA SILVA SOBRINHO, A.S., LATRÈCHE, M., CZEREMUSKIN, G., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. et WERTHEIMER, M.R. (1998). Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single and dual frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. J. Vac. Sci. Technol. A, **16**(6), 3190-3198.
- [19] LISTON, E.M., MARTINU, L. et WERTHEIMER, M.R. (1993). Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. J. Adhesion Sci. Technol., **7**, 1091-1127.
- [20] MITTAL, K.L. (1996). Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion. VSP, Utrecht, 547 p.
- [21] KÜTTEL O. M. et NOVAK, S., POUCH J. J. et ALTEROWITZ, S. A. (1993). Plasma Properties, Deposition and Etching. Materials Science Forum, **140-142**, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 705.
- [22] EGITTO, F. D. et MATIENZO, L. J. (1994). Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. IBM J. Res. Develop., **38**, 433.
- [23] DA SILVA SOBRINHO, A.S., SCHÜHLER, N., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., WERTHEIMER, M. R., ANDREWS, M. et GUJRATHI, S. C. (1998). Plasma-deposited silicon oxide and silicon nitride films on poly(ethyleneterephthalate): a multitechnique study of the interface regions. J. Vac. Sci. Technol. A, **16** (4), 2021-2030.
- [24] DA SILVA SOBRINHO, A.S., BERGERON, A., SCHÜHLER, N., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., WERTHEIMER, et M.R., ANDREWS (1998). Interphase characterization of PECVD silicon-compound layers on PET. 41st Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters, Boston, 121-125.
- [25] SHARP, L.H. (1993). The interfacial interactions of polymeric composites. G.Akovi, NATO-ASI, Series E, Appl. Sciences, Dordrecht, 230 p.
- [26] GERENSER, L.J. (1990). Photoemission investigation of silver/poly(ethylene terephthalate) interfacial chemistry: the effect of oxygen plasma treatment. J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 3682-3691.

- [27] NAKAYAMA, Y., SOEDA, F., ISHITANI, A. et ITEGAMI, T. (1991). Surface analysis of plasma-treated poly(ethylene terephthalate) film. Polymer Engineering and Science, **31**, no. 11, 812-817.
- [28] CUEFF, R., BAUD, G., BENMALEK, M., BESSE, J.P., BUTRUILLE, J.R. et JACQUET, M. (1997). X-ray photoelectron spectroscopy studies of plasma-modified PET surface and alumina/PET interface. Applied Surface Science, **115**, 292-298.
- [29] GHEORGHIU, M., AREFI, F., AMOUROUX, J., PLACINTA, G., POPA, G. et TATOULIAN, M. (1997). Surface crosslinking and functionalization of poly(ethylene terephthalate) in a helium discharge. Plasma Sources, Science and Technology, **6**(1), 8-19.
- [30] VALLON, S., HOFRICHTER, A., GUYOT, L., DRÉVILLON, B., KLEMBERG-SAPIEHA, J.A., MARTINU, L. ET PONCIN-ÉPAILLARD, F. (1996). Adhesion mechanisms of silica layers on plasma-treated polymers. Part I: polycarbonate. J. Adh. Sci. Technol., **10**, 1313-1332.
- [31] VALLON, S., DRÉVILLON, B., PONCIN-EPILLARD F., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. et MARTINU, L. (1996). Argon plasma treatment of polycarbonate: in situ spectroellipsometry study and polymer characterizations, J. Vac. Sci. Technol. A, **14**, 3194-3203.
- [32] VALLON, S. (1996). Étude des mécanismes d'adhésion de couches minces de silice sur des polymères traités par plasma. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Palaiseau, France.
- [33] PALIK, E.D. (1985). Handbook of optical constants of solids. Academic Press, San Diego, 804 p.
- [34] JELLISON, G.E. Jr. (1996). The calculation of thin film parameters from spectroscopic ellipsometry data. Thin Solid Films, **290-291**, 40-45.
- [35] XIONG, Y., SNYDER, P.G., WOOLLAM, J.A. et KROSCHE, E.R. (1992). Silicon nitride/silicon oxynitride/silicon dioxide thin film multilayer characterized by variable angle spectroscopic ellipsometry. J. Vac. Sci. Technol. A, **10**, 950-954.
- [36] WASHINGTON, P.L., ONG, H.C. et DAI, J.Y. (1998). Determination of the optical constants of zinc oxyde thin films by spectroscopic ellipsometry. Appl. Phys. Lett., **72**, 3261-3263.
- [37] HANAZAWA, H. et ADACHI, S. (1998). Optical properties of PbS. Journal of Applied Physics, **83**, 5997-6001.
- [38] KAWASHIMA, T., YOSHIKAWA, H. et ADACHI, S. (1997). Optical properties of hexagonal GaN. Journal of Applied Physics, **82**, 3528-3535.
- [39] OJIMA, T. et ADACHI, S. (1997). Optical dispersion relations in amorphous semiconductor InSb and GeSe₂. Journal of Applied Physics, **82**, 3105-3110.

- [40] RAFLA-YUAN, H., RANCOURT, J.D. et COMBO, J.M. (1997). Ellipsometric study of thermally evaporated germanium thin film. Applied Optics, **36**, 6360-6363.
- [41] CELIL, F.G., HARTON, T.B., PHILLIPS, O.F. (1997). Characterization of organic thin films for OLED by spectroscopic ellipsometry. Journal of Electronic Materials, **26**, 366-371.
- [42] PARJADIS de LARIVIÈRE, G., FRIGERIO, J.M., ROVORY, J. et ABELÈS, F. (1992). Estimate of the degree of inhomogeneity of the refractive index of dielectric films from spectroscopic ellipsometry. Applied Optics, **31**, 6056-6061.
- [43] CHINDAUDOM, P. et VEDAM, K. (1992). Characterization of inhomogeneous transparent films. Optical Characterization of Real Surfaces and Films, Vedam, K. (éd.), Physics of Thin Films, **19**, Academic Press, 191-245.
- [44] SANGBO, K. et COLLINS, R.W. (1995). Optical characterization of continuous compositional gradients in thin films by real time spectroscopic ellipsometry. Applied Physics Letters, **67**, 3010-3012.
- [45] CALLARD, S., GAGNAIRE, A. et JOSEPH, J. (1997). Fabrication and characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films. J. Vac. Sci. Technol. A, **15**(4), 2088-2094.
- [46] SCHUBERT, M. (1998). Generalized ellipsometry and complex optical systems. Thin Solid Films, **313-314**, 323-332.
- [47] HILFIKER, J.N., HERZINGER, M., BUNGAY, C.L., WOOLLAM, J.A. et ELMAN, J.F. (1998). Optical characterization of anisotropic plastics. OSA Technical Digest series, **9**, 190-192.
- [48] GREENE, J.E., COLLINS, R.W., ASPNES, D.E., et IRENE, E.A., éditeurs (1997). Proceedings of the 2nd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry. Thin Solid Films, **313-314**, 475 p.
- [49] ELMAN, J.F., GREENER, J., HERZINGER, C.M. et JOHS, B. (1998). Characterization of biaxially-stretched plastic films by generalized ellipsometry. Thin Solid Films, **313-314**, 814-818.
- [50] FORCHT, K., GOMBERT, A., JOERGER, R. et KÖHL, M. (1998). Ellipsometric investigation of thick polymer films. Thin Solid Films, **313-314**, 808-813.
- [51] THOMPSON, D.W., DEVRIES, M.J., TIWALD, T.E., et WOOLLAM, J.A. (1998). Determination of optical anisotropy in calcite from ultraviolet to mid-infrared by generalized ellipsometry. Thin Solid Films, **313-314**, 341-346.
- [52] MARTINU, L., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. et WERTHEIMER, M.R. (1989). Dual-mode microwave/radio frequency plasma deposition of dielectric thin films. Appl. Phys. Lett., **54**, 2645-2647.
- [53] MARTINU, L., KÜTTEL, O. M., RAVEH, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. et WERTHEIMER, M. R. (1994). Critical ion energy and ion flux in the growth of films

by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. J. Vac. Sci. Technol. A, 12, 1360-1364.

[54] KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., KÜTTEL, O. M., MARTINU, L. et WERTHEIMER, M.R. (1990). Dual microwave-R.F. plasma deposition of functional coatings. Thin Solid Films, 193/194, 965-972.

[55] HOLLÄNDER, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. et WERTHEIMER, M.R. (1996). The influence of vacuum-ultraviolet radiation on poly(ethylene terephthalate). J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 34, 1511-1516.

[56] FOZZA, A., ROCH, J., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., KRUSE, A., HOLLÄNDER, A. et WERTHEIMER, M.R. (1997). Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas. Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 131, 205-210.

[57] BORN, E. et WOLF, E. (1980). Principles of Optics. Sixième édition. Pergamon, Oxford, 808 p.

[58] CAUCHY, A.L. (1830). Sur la réfraction et la réflexion de la lumière. Bulletin des sciences mathématiques, 14, 6-10.

[59] MOTT, N.F., et DAVIS, E.A. (1979). Electronic processes in non-crystalline materials, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford University Press, New York, Oxford., 272-284.

[60] ELMORE, W.C. et HEALD, M.A. (1969). Physics of waves. Dover Publications, Inc., New York, 477 p.

[61] MACLEOD A. (1997). Optical Coatings - Notes for a short course, Ottawa, 10-14 February, 1997, Thin Film Center Inc.

[62] MARQUARDT, D.W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J. Soc. Indus. Appl. Math., 11, 431-441.

[63] ASPNES, D.E. (1982). Optical properties of thin films. Thin Solid Films, 89, 249-262.

[64] MARTINU, L. (1987). Optical response of composite plasma polymer/metal films in the effective medium approach. Solar Energy Materials, 15, 21-35.

[65] BLANCO, J.R., MCMARR, P.J., VEDAM, K. (1985). Roughness measurements by spectroscopic ellipsometry. Applied Optics, 24, 3773-3779.

[66] DE NIJS, J.M.M. et VAN SILFHOUT, A. (1988). Systematic and random errors in rotating-analyser ellipsometry. J. Opt. Soc. Am. A, 5(6), 773-781.

[67] AZZAM, R. M. A. et BASHARA, N. M. (1977). Ellispometry and polarized light, North Holland, Oxford, 529 p.

- [68] VAN KREVELEN, D.W. (1990). Properties of polymers: their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 3rd completely revised ed. Elsevier, Amsterdam, 875 p.
- [69] SCHUBERT, M., RHEINLÄNDER, B., WOOLLAM, J.A., JOHS, B. et HERZINGER, C.M. (1996). Extension of rotating-analyser ellipsometry to generalized ellipsometry: determination of the dielectric function tensor from uniaxial TiO_2 . J. Opt. Soc. Am. A, **13**, 880-883.
- [70] POITRAS, D., LEROUX, P., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., GUJRATHI, S.C. et MARTINU, L. (1996). Characterization of homogeneous and inhomogeneous Silicon-based optical coatings in dual-frequency plasma. Optical Engineering, **35** 2693.
- [71] FOZZA, A.C., KRUSE, A., HOLLÄNDER, A., RICARD, A. et WERTHEIMER, M.R. (1998). Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing. J. Vac. Sci. Technol. A, **16**(1), 72-77.
- [72] ZABEIDA, O. et MARTINU, L. Ion bombardment energies in large area microwave plasma. Journal of Applied Physics (soumis).
- [73] WERTHEIMER, M.R. (1996). Propriétés électriques de polymères. Notes du cours PHS6305 - physique des polymères solides. École Polytechnique de Montréal, Canada.
- [74] BEAMSON, G. et BRIGGS, D. High Resolution XPS of Organic Polymers, John Wiley, New York, 1992.
- [75] MAGONOV, S.N. et WHANGBO, M. (1996). Surface analysis with STM and AFM, experimental and theoretical aspects of image analysis. VCH, Weinheim, 323 p.
- [76] SAINTY, W. G., MCFALL, W. D. MCKENZIE, D. R. et YIN, Y. (1995). Time dependent phenomena in plasma-assisted CVD of rugate optical films. Applied Optics, **34**(25), 5659-5664.
- [77] WERTHEIMER M.R., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E et CORRIVEAU, R. (1982). Optical properties of plasma-polymerized organosilicone films. Can. J. Phys., **60**, 628-631.
- [78] HUIBERS, P.D.T. (1997). Models for the wavelength dependence of the index of refraction of water. Applied Optics, **36**, 3785-3787.
- [79] BERGERON A., KLEMBERG-SAPIEHA, J. E et MARTINU, L. (1998). Structure of the interfacial region between polycarbonate and plasma deposited $\text{SiN}_{1.3}$ and SiO_2 optical coatings studied by ellipsometry. J. of Vac. Sci. and Technol. A, **16**(6), 3227-3234.
- [80] BERGERON, A., POITRAS, D., MARTINU, L. (1998). Effect of the interphase on the properties of optical filters fabricated by PECVD on polycarbonate. OSA Technical Digest series, **9**, 193-195.