

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

**ProQuest Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600**

UMI[®]

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**PECVD DE COMPOSÉS DE SILICIUM SUR POLYMÈRES :
ÉTUDE DE LA PREMIÈRE PHASE DU DÉPÔT.**

**GILLES DENNLER
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D)
(GÉNIE PHYSIQUE)
OCTOBRE 2002**



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**385 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**385, 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.

0-612-75937-7

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

PECVD DE COMPOSÉS DE SILICIUM SUR POLYMÈRES :
ÉTUDE DE LA PREMIÈRE PHASE DU DÉPÔT.

Présentée par : DENNLER Gilles

En vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

A été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DESJARDINS Patrick, Ph. D., président

M. WERTHEIMER Michael R., D. Sc. A., membre et directeur de recherche

M. SÉGUI Yvan, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme GRANIER Agnès, Ph. D., examinateur externe

M. PAYNTER Royston, Ph. D., examinateur externe

**A ma mère, mon père,
Ma sœur, Maxime, et Gabriel...**

A la mémoire de Laurence, Loïc et Joël...

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma plus profonde gratitude au Professeur Michel R. Wertheimer, qui a dirigé la partie canadienne de ce doctorat. Tout au long des quatre années qu'a duré notre collaboration, il n'a cessé de me soutenir, de m'encourager et de valoriser mes travaux. La confiance qu'il m'a portée, à la fois libératrice et motivante, fut une source d'enrichissements précieux, essentiels et éclectiques. Je désire le remercier grandement pour tout ce qu'il m'a apporté et lui faire part de ma sincère reconnaissance.

Je tiens également à saluer et remercier le Docteur Yvan Ségui, Directeur de Recherche au CNRS et codirecteur français de cette thèse, qu'il m'a permis de réaliser en cotutelle avec l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Je le remercie de m'avoir accueilli durant 10 mois au sein du Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET). Son soutien fut pour moi indispensable, tant sur le plan scientifique qu'administratif.

Les quelques mots suivants sont dédiés au Professeur Alain Houdayer du Département de Physique de l'Université de Montréal, qui m'a initié à la technique RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), partageant sans limite ses vastes connaissances. Je voudrais lui exprimer mon immense respect et ma profonde amitié, construite au fil de ces centaines d'heures passées en tête-à-tête devant l'accélérateur d'ions. Sa gentillesse, son humilité et sa générosité expliquent qu'il m'ait été si agréable de travailler en sa compagnie.

Enfin, je désire saluer le Docteur Patrice Raynaud, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a encadré lors de mon séjour au LGET. Je le remercie pour son aide technique et administrative, toujours fournie avec amabilité et dévouement et pour son sourire engageant, sa motivation et son dynamisme terriblement contagieux.

Mais aussi...

Merci aux Docteurs M. Latrèche et G. Czeremuszkin pour leur aide et leurs connaissances qu'ils partagent avec le sourire...

Merci à G. Jalbert, C. Ouellet, A. Boulanger, J.-P. Chaucheprat et L. Fourmeaux pour leur gentillesse, leur efficacité et leur compétence...

Merci à S. Poulin pour m'avoir formé à l'usage de l'XPS...

Merci à G. Guérin pour m'avoir appris les finesses de la microscopie électronique...

Merci à I. Séguy pour sa serviabilité et sa disponibilité...

Merci au Professeur L. Martinu pour les conversations scientifiques...

Merci au Docteur A. Granier, et aux Professeurs P. Desjardins et R. Paynter d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de ma thèse...

Merci à mes coétudiants et amis Sébastien Guimond, Pawel Jedrzejowski et Alexis Lefèvre pour leur soutien quotidien et leur chaleur humaine...

...Et enfin, un grand merci à tout le reste des étudiants du Laboratoire des Procédés Plasma (LPP) de Montréal et du LGET de Toulouse, à qui je souhaite, du fond du cœur, joie, bonheur...et réussite...

RÉSUMÉ

Depuis leur avènement dans le début des années 1990, les couches barrières de perméation élaborées à base de composés du silicium (surtout SiO_2 , mais aussi Si_3N_4 ou "SiN") et déposées sur des polymères font l'objet d'un intérêt croissant. Initialement destinées à l'emballage alimentaire et pharmaceutique, elles sont aujourd'hui d'une importance capitale pour la technologie émergente des dispositifs microélectroniques construits sur substrats polymériques.

Il est connu que ces couches réduisent la valeur mesurée de l'OTR ("Oxygen Transmission Rate") d'un polymère uniquement si leur épaisseur, d , est supérieure à une certaine épaisseur critique, désignée d_c . A titre d'exemple, d_c s'élève à environ 12 nm pour des dépôts de SiO_2 sur polyimide Kapton®. En dessous de cette valeur, le polymère revêtu possède à peu près la même OTR que le polymère vierge.

Jusqu'à ce jour, aucun travail n'a été effectué afin d'expliquer cette énigme. Seule une hypothèse existe dans la littérature, basée sur le potentiel mode de croissance des couches : en raison de la faible énergie de surface du substrat polymérique, la couche se présenterait initialement sous forme d'îlots qui coalesceraient à $d \approx d_c$ pour enfin former une couche continue (mode dit Volmer-Weber).

Nous nous sommes fixé comme objectif de vérifier cette hypothèse, c'est-à-dire d'étudier les premiers instants de la croissance de couches de composés de silicium (SiO_x et "SiN") sur quatre différents substrats polymériques, à savoir le polyimide (Kapton® PI), le polycarbonate (Lexan® PC), le polypropylène (PP) et le polytéréphtalate d'éthylène (Mylar® PET).

Trois types de méthodes de dépôts ont été utilisés : le dépôt de $\text{SiO}_{1.45}$ par évaporation réactive de SiO ; le dépôt par plasma (PECVD) de SiO_2 par excitation radio-fréquence (RF); et le dépôt de SiO_2 par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie (RCER). Dans cette dernière méthode, le substrat a pu être placé soit directement dans la

décharge, soit en "post-décharge", soit enfin en "post-décharge" mais protégé des UV profonds (VUV) émis par la décharge.

L'XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy") résolue en angle, la RBS ("Rutherford Backscattering Spectroscopy") et l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) après gravure ionique réactive ("Reactive Ion Etching") ont révélé que la croissance se déroule effectivement selon le mode Volmer-Weber dans le cas de l'évaporation : la coalescence d'îlots s'effectue autour de $d \approx 1.2$ nm, épaisseur à laquelle le coefficient de collage des espèces incidentes change conséquemment.

Cependant, dans l'ensemble des dépôts PECVD (RF et RCER), ce coefficient de collage a été trouvé constant sur un intervalle allant de 1 angström (0.1 nm) à plusieurs dizaines de nm, suggérant une croissance couche-par-couche (dite Frank-van der Merwe). Cette divergence dans les modes de croissance est expliquée par l'intervention d'un "traitement" (modification) de la surface du substrat durant la première fraction de seconde lors des dépôts PECVD. Ce traitement, qui augmente drastiquement l'énergie de surface des polymères, semble être principalement réalisé par des espèces neutres réactives de longues durées de vie (par exemples l'oxygène atomique pour le cas des dépôts de SiO₂, et l'azote excité pour le cas des dépôts de SiN), créées dans la décharge plasma.

Par ailleurs, nous avons observé que, pour l'ensemble des dépôts (PECVD et évaporation), les couches sont parfaitement continues dès une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm. Le fait que l'OTR ne subisse aucune diminution pour $d \leq d_c$ est dû à la présence d'une très forte concentration de défauts dans ces couches hyper-minces. Ceux-ci sont de taille micrométrique ($\geq 1 \mu\text{m}$) lorsque $d > 2$ nm et nanométrique (≥ 10 nm) lorsque $d < 2$ nm.

Enfin, nous avons cherché à approfondir la compréhension de la formation de l'"interphase" présente entre une couche PECVD et un substrat polymérique. La RBS à

angles rasants et l’XPS nous ont tout d’abord confirmé que l’épaisseur de cette interphase est extrêmement fine (< 5 nm) dans le cas des dépôts par évaporation et par RF PECVD sur Kapton® PI. Cependant, elle peut s’étendre jusqu’à 20 nm sous certaines conditions de dépôts PECVD RCER. Des preuves de son origine ont pu être identifiées, entre autres, grâce à des observations systématiques au MEB : une compétition entre la "gravure" du substrat polymérique par les neutres réactifs (potentiellement assistés par les effets des VUV et des ions énergétiques) et le dépôt de la couche semble évidente. La largeur de cette interphase est donc dictée par la pondération respective de ces deux phénomènes qui agissent simultanément.

ABSTRACT

Since their first introduction in the early 90's, transparent barriers against oxygen and/or water vapor permeation through polymers, such as SiO₂, are the object of increasing interest in the food and pharmaceutical packaging industries, and more recently for the encapsulation of organic-based displays.

It is now well known that these thin layers possess barrier properties only if they are thicker than a certain critical thickness, d_c . For example, d_c is around 12 nm in the case of SiO₂ on Kapton® PI ; below this value, the measured "Oxygen Transmission Rate" (OTR, in standard cm³/m²/day/bar) is roughly the same as that of the uncoated polymer. Until now, no detailed research has been carried out to explain this observation, but a hypothesis was proposed in the literature, based on island-like growth structure of the coating for $d \leq d_c$. According to this hypothesis, the surface energy of the polymeric substrates is so low that the Volmer-Weber (island-coalescence) growth mode occurs.

We have aimed to verify this explanation, that is, to study the initial phase of silicon-compound (SiO₂ and SiN) growth on four different polymeric substrates, namely polyimide (Kapton® PI), polycarbonate (Lexan® PC), polypropylene (PP), and polyethyleneterephthalate (Mylar® PET).

Three different deposition methods were used, namely reactive evaporation of SiO, radio-frequency (RF) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (RF PECVD), and Distributed Electron Cyclotron Resonance (DECR) PECVD. In this latter case, the substrates were placed in three different positions : (i) in the active glow zone, (ii) downstream, and (iii) downstream, but shielded from photon emission (e.g. VUV) from the plasma.

Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy (ARXPS), Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), and Scanning Electron Microscopy (SEM), the latter performed after Reactive Ion Etching (RIE) by oxygen plasma, revealed that

growth indeed occurs in a Volmer-Weber mode in the case of evaporated films. The island coalescence was observed to occur at $d=1.2$ nm, at which point the sticking coefficient of precursor species changes drastically.

However, for all PECVD-based deposits, this coefficient was found to be perfectly constant during the entire growth process (from 1 angstrom, or 0.1 nm, to a few tens of nanometers). This layer-by-layer (Frank-van der Merwe) growth can be explained by a "pre-treatment" (modification) of the substrate surface during the very first fraction of a second during the deposition. This treatment, mostly attributable to long-lived neutrals like atomic oxygen (for the case of SiO_2) or excited nitrogen (for the case of SiN), tends to greatly increase the surface energy of the substrate material.

Futhermore, we have observed all the coatings (PECVD and evaporated alike) to be continuous when $d \geq 2$ nm, but they contain a large number density, n , of tiny pinhole defects of radii in the micrometer-range ($\geq 1\mu\text{m}$) for $d > 2\text{nm}$ and in the nanometer-range ($\geq 10\text{nm}$) for $d < 2\text{nm}$. These defects are responsible for the high OTR values when $d \leq d_c$.

Finally, we have investigated the presence of an "interphase" between deposited coatings and the polymeric substrate. Grazing angle RBS and XPS have confirmed that this "interphase" is extremely thin ($< 5\text{nm}$), if at all present, in the case of evaporation and RF PECVD of SiO_x on Kapton® PI. However, we found it to be as wide as 20 nm in certain cases of DECR PECVD. SEM observations provided clear proof about its origin, namely a competition between "etching" of the polymer substrate by long-lived neutrals (possibly assisted by the effects of ions and VUV) and the deposition of the thin layer. The width of the "interphase" is then controlled by the relative importance of these two competing phenomena, which act simultaneously.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACES.....	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ABSTRACT.....	x
TABLE DES MATIÈRES.....	xii
LISTES DES FIGURES.....	xvi
LISTE DES TABLEAUX.....	xxvii
LISTES DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	xxviii
 CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	 1
1.1 Introduction.....	2
1.2 Les barrières de perméation.....	2
1.2.1 Généralités.....	2
1.2.2 La perméabilité.....	5
1.2.3 La physique des films barrière.....	7
1.2.4 L'interphase.....	11
 1.3 Les modes de Croissance.....	 13
1.3.1 Généralités.....	13
1.3.2 Cinétique de nucléation.....	15
1.3.3 Théorie capillaire.....	19
1.3.4 Croissance de métaux sur polymères.....	22
 1.4 Modification de la surface de polymères.....	 24
1.4.1 Généralités.....	24

1.4.2 Procédés fondamentaux.....	26
1.4.3 Traitement plasma.....	28
1.5 Conclusion.....	29
 CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.....	 30
2.1 Introduction.....	31
2.2 L'évaporation réactive de SiO.....	31
2.2.1 Généralités.....	31
2.2.2 Évaporateur utilisé.....	34
2.3 Dépôts PECVD par plasma radio-fréquence.....	36
2.3.1 Généralités.....	36
2.3.2 Réacteur utilisé.....	41
2.4 Dépôts PECVD par plasma RCER.....	44
2.4.1 Généralités.....	44
2.4.2 Réacteur utilisé.....	47
2.4.3 Contrôle des vitesses de dépôt.....	50
2.5 Les substrats polymères utilisés.....	52
2.5.1 Le polypropylène.....	52
2.5.2 Le polycarbonate.....	53
2.5.3 Le polytéraphthalate d'éthylène.....	54
2.5.4 Le polyimide.....	55
2.6 Conclusion.....	56
 CHAPITRE III : METHODES DE CARACTERISATION.....	 58
3.1 Introduction.....	59
3.2 Mesure d'épaisseur.....	59
3.2.1 Fluorescence X (XRF).....	59
3.2.2 L'ellipsométrie.....	63
3.2.3 La rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	68

3.3 Décoration de défauts.....	79
3.4 La spectroscopie des photoélectrons initiés par Rayons-X (XPS).....	85
3.5 Conclusion.....	95
 CHAPITRE IV : MODES DE CROISSANCE DES COUCHES.....	 98
4.1 Introduction.....	97
4.2 Evaporation de SiO_x sur Kapton.....	97
4.2.1 Résultats RBS.....	97
4.2.2 Structure des couches.....	100
4.3 RF PECVD de SiO₂ sur Kapton	103
4.3.1 Résultats RBS.....	103
4.3.2 Structure des couches.....	105
4.3.3 XPS résolue en angle (ARXPS).....	107
4.4 RF PECVD de SiO₂ sur d'autres polymères.....	111
4.4.1 SiO _x sur PET.....	111
4.4.2 SiO _x sur PP.....	114
4.5 RF PECVD de SiN sur Kapton.....	116
4.5.1 Résultats RBS.....	116
4.5.2 Structure des couches.....	117
4.6 RCER PECVD de SiO₂.....	119
4.6.1 Position II.....	120
4.6.2 Position III.....	123
4.7 Conclusion.....	126
 CHAPITRE V : L'INTERPHASE.....	 127
5.1 Introduction.....	128
5.2 RBS à angles rasants.....	128
5.2.1 Utilisation de logiciels de calcul.....	128
5.2.2 Optimisation de la mesure.....	130

5.2.3 Montage expérimental.....	135
5.2.4 Evaporation et dépôt RF PECVD de SiO_x sur PI.....	137
5.2.5 Dépôts RCER de SiO_2 sur PI.....	139
5.3 Evolution du signal XPS en fonction de l'épaisseur du dépôt.....	141
5.3.1 Généralités.....	141
5.3.2 Evaporation et dépôt RF PECVD de SiO_x sur Kapton.....	144
5.3.3 Dépôts RCER de SiO_2 sur Kapton.....	146
5.4 Evidences de l'origine de l'interphase.....	149
5.5 Conclusion.....	157
 CHAPITRE VI : DISCUSSION.....	 158
6.1 Mesure d'épaisseurs.....	159
6.2 Modes de croissance.....	162
6.3 Formation de l'interphase.....	164
6.4 OTR et défauts dans les couches.....	166
 CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	 170
7.1 Conclusions.....	171
7.2 Perspectives.....	172
 RÉFÉRENCES	 174
ANNEXE I	186
ANNEXE II	188

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Variation schématisée de la perméabilité d'un système couche-polymère en fonction de l'épaisseur de la couche barrière.....	8
Figure 1.2 : Micrographie optique de fissures apparaissant dans le cas d'une couche de 200 nm de SiO _x PECVD sur PET.....	8
Figure 1.3 : Corrélation entre la variation de l'OTR et le nombre, n, de défauts dans une couche de SiO _x PECVD sur PET.....	9
Figure 1.4 : Défauts de recouvrement de la surface du substrat dûs (a) à un agent anti-bloquant, (b) à une poussière.....	10
Figure 1.5 : Schématisation de l'interphase présente entre une couche PECVD et un substrat polymère.....	11
Figure 1.6 : Profils ERD-ToF de couches PVD et PECVD de SiO _x sur PET.....	12
Figure 1.7 : Les trois modes de croissance possibles.....	15
Figure 1.8 : Illustration de la barrière de potentiel ΔG^* et du rayon critique, r^* , de germe stable.....	16
Figure 1.9 : Schéma de la formation d'un germe lors de la condensation de la vapeur d'un solide.....	19

Figure 2.1 : (a) Creuset classique pour évaporation par effet Joule et b) évaporation par faisceau électronique.....	32
Figure 2.2 : Evolution de la pression de vapeur saturante des Si, SiO et SiO₂ en fonction de leur température.....	34
Figure 2.3 : Schéma du système d'évaporation de SiO.....	35
Figure 2.4 : Illustration de l'autopolarisation dans des configurations symétrique et non-symétrique.....	40
Figure 2.5 : Détail de la formation de l'autopolarisation sur la cathode d'une configuration non-symétrique.....	40
Figure 2.6 : Schéma en coupe du réacteur RF en configuration statique.....	42
Figure 2.7 : Schéma et photographie du réacteur RF en configuration dynamique.....	42
Figure 2.8 : Vue en coupe d'un réacteur RCER et vue en perspective du couplage aimants-antennes.....	46
Figure 2.9 : Principe de fonctionnement de la source RCER.....	46
Figure 2.10 : Schéma du réacteur RCER utilisé.....	48
Figure 2.11 : Evolution de la vitesse de dépôt de SiO₂ en Position II (90% O₂, 10% HMDSO, 400W, 2mTorr).....	49

Figure 2.12 : Evolution de la vitesse de dépôt de SiO ₂ en Position I (90% O ₂ , 10% HMDSO, 400W, 2mTorr).....	50
Figure 2.13 : Illustration de l'isotacticité et de l'atacticité du polypropylène.....	53
Figure 2.14 : Formules chimiques du groupement ester et du polycarbonate.....	53
Figure 2.15 : Formule chimique du polytéréphtalate d'éthylène.....	54
Figure 2.16 : Micrographies électroniques de la surface non optique du Mylar®	55
Figure 2.17 : Illustration des polyimides linéaire et hétérocyclique.....	55
Figure 2.18 : Formule chimique du Kapton®.....	56
Figure 3.1 : Schéma (a)d'un banc de mesure XRF et (b) détail du fonctionnement de la source RX.....	60
Figure 3.2 : Absorption d'un matériau en fonction de la longueur d'onde du RX incident.....	62
Figure 3.3 : Probabilité d'émission d'un électron Auger ou de fluorescence X lors de l'irradiation d'un matériau par RX.....	62
Figure 3.4 : Principe général de l'ellipsométrie.....	63
Figure 3.5 : Schéma synoptique du fonctionnement de l'ellipsomètre VASE.....	66

Figure 3.6 : Montage de Geiger et Marsdon visant à vérifier la théorie de Rutherford, basée sur la présence d'un noyau au centre de l'atome.....	68
Figure 3.7 : Schéma illustrant la collision entre un ion incident et un atome de la cible.....	70
Figure 3.8 : Variation du facteur cinématique K en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$.....	71
Figure 3.9 : Variation de la section efficace de diffusion en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$.....	72
Figure 3.10 : Illustration de l'effet du freinage électronique pendant la traversée d'une cible (ΔE), et de l'effet du caractère statistique de ce freinage ($\delta\Delta E$).....	73
Figure 3.11 : Trois exemples simples de spectres théoriques : $M_A > M_B > M_S$.....	74
Figure 3.12 : Illustration de l'influence de l'effet de Straggling sur la forme des pics RBS.....	74
Figure 3.13 : Schéma d'un montage général de RBS.....	75
Figure 3.14 : Les deux grands types d'accélérateur.....	76
Figure 3.15 : Les deux grands types de sources d'ions positifs.....	77
Figure 3.16 : Illustration du phénomène d'"undercutting".....	80

Figure 3.17 : 30 nm de SiO₂ sur PET : les défauts dans la couche deviennent visibles après la gravure.....80

Figure 3.18 : Micrographie électronique d'un défaut causé par une poussière : l'auréole blanche est significative d'une cavité creusée dans le polymère.....81

Figure 3.19 : Micrographie confocale d'une cavité creusée sous un défaut après 2 heures de gravure d'un échantillon de PET revêtu de 70 nm de SiO₂ 82

Figure 3.20 : Effet supposé de la gravure dans le cas d'une structure de couche sous forme d'îlots.....82

Figure 3.21 : PI (a) et PET (b) vierges gravés durant 2 heures : des nodules apparaissent à la surface des polymères.....83

Figure 3.22 : 12 nm de SiO₂ sur PI : on voit clairement l'effet du bombardement électronique sur les couches auto-supportées qui se brisent après une trop longue durée d'observation.....84

Figure 3.23 : Principe d'émission d'un photoélectron et du réarrangement électronique qui le succède.....86

Figure 3.24 : Spectre standard de l'argent massif.....88

Figure 3.25 : Illustration des différentes méthodes de retrait de ligne de base sur un pic Au4f, dont les points A et B marquent les frontières : (a) méthode linéaire ; (b) méthode horizontale ; (c) méthode de Shirley ; (d) méthode de Tougaard.....90

Figure 3.26 : Montage classique d'un banc de mesure XPS.....	92
Figure 4.1 : Spectre RBS d'un échantillon de Kapton revêtu de 10 nm de SiO_x.....	98
Figure 4.2 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors de l'évaporation réactive de SiO_x sur Kapton.....	99
Figure 4.3 : 5 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	100
Figures 4.4 : 2 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ déposé sur Kapton , gravé durant 5 minutes.....	101
Figure 4.5 : 2 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ sur Kapton, gravé durant 5 minutes : mise en évidence des défauts micro et nanométriques.....	102
Figure 4.6 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RF PECVD de SiO_2 sur Kapton.....	103
Figure 4.7 : 12 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant a) 90 minutes b) 60 minutes.....	105
Figure 4.8 : 5 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 45 minutes.	106
Figure 4.9 : 2 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	106
Figure 4.10 : 2 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	106

Figure 4.11 : Spectres haute résolution C1s et N1s d'un Kapton vierge, effectués à deux PEA différents.....	108
Figure 4.12 : Spectre haute résolution Si2p dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à deux PEA différents.....	109
Figure 4.13 : Spectre haute résolution C1s dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à plusieurs PEA différents.....	110
Figure 4.14 : Spectre haute résolution C1s dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à plusieurs PEA différents.....	110
Figure 4.15 : 2 nm de SiO₂ déposés sur PET, gravé durant a) 10 minutes b) 15 minutes.....	112
Figure 4.16 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PET, gravé durant 20 minutes.....	113
Figure 4.17 : Micrographie de la surface vierge du PP utilisé.....	114
Figure 4.18 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PP, gravé durant 5 minutes.....	115
Figure 4.19 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PP, gravé durant 5 minutes.....	116
Figure 4.20 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RF PECVD de SiN sur Kapton.....	117
Figure 4.21 : 1,7 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	118

Figure 4.22 : 1 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	118
Figure 4.23 : 1 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	118
Figure 4.24 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RCER de SiO ₂ en Position II sur Kapton.....	120
Figure 4.25 : 1,7 nm de SiO ₂ , déposé sur Kapton et gravé durant a-b) 5 minutes c-d) 10 minutes et e-f) 15 minutes.....	121
Figure 4.26 : 6,5 nm de SiO ₂ déposé sur PC, gravé durant 10 minutes.....	122
Figure 4.27 : 3,3 nm de SiO ₂ déposé sur PC, gravé durant 5 minutes.....	122
Figure 4.28 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RCER de SiO ₂ en Position III sur Kapton.....	124
Figure 4.29 : 2 nm de SiO ₂ , déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	125
Figure 4.30 : 0,8 nm de SiO ₂ déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.....	125
Figure 4.31 : 2 nm de SiO ₂ déposé sur Kapton, gravé durant 10 minutes.....	125
Figure 5.1 : Simulation de la sensibilité de la RBS dans le cas de couches de SiO ₂ sur PI : $\phi = 85^\circ$, $E(\text{He}^{2+}) = 1,5 \text{ MeV}$	131
Figure 5.2 : Simulation de la différence de sensibilité pour deux angles ϕ (85 et 88°) dans le cas d'ions He^{2+} de 1,5 MeV frappant un PI revêtu.....	132

Figure 5.3 : dE/dx électroniques calculés pour les ions He^{2+} , Li^+ et Be^+ dans le PI.....133

Figure 5.4 : Simulation de pic de silicium détecté par des ions Li^+ (3 MeV) ou des ions He^{2+} (1,5 MeV) avec $\phi=88^\circ$: couches de SiO_2 sur Kapton avec et sans interphase.....134

Figure 5.5 : Schéma du montage de mesure RBS à angles rasants.....135

Figure 5.6 : Spectre RBS d'une couche de 51 nm nominaux de SiO_2 déposée par RF PECVD sur PI et analysée avec RUMP (He^{2+} à 1,5 MeV, $\phi=85^\circ$).....137

Figure 5.7 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de $SiO_{1,45}$ déposée par évaporation sur PI et analysée avec RUMP (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$).....138

Figure 5.8 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position I sur PI et analysée avec RUMP (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$).....139

Figure 5.9 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position III sur PI et analysée avec RUMP (Be^+ à 3,5 MeV, $\phi=88^\circ$).....140

Figure 5.10 : Illustration du principe de la mesure XPS en fonction du temps de dépôt.....143

Figure 5.11 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA= 0°) en fonction de l'épaisseur d'un dépôt de $SiO_{1,45}$ évaporé sur Kapton.....144

Figure 5.12 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RF PECVD de SiO₂ sur Kapton.....145

Figure 5.13 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO₂ en Position I.....146

Figure 5.14 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO₂ en Position II sur Kapton.....147

Figure 5.15 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO₂ en Position III.....148

Figure 5.16 : Micrographies électroniques d'un Kapton recouvert de 88 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position I.....150

Figure 5.17 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 88 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position I.....150

Figure 5.18 : Micrographies électroniques d'un PC recouvert de 88 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position I.....151

Figure 5.19 : Micrographie électronique de la partie "décapée" d'un PC recouvert de 88 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position I.....152

Figure 5.20 : Micrographies électroniques d'un PP recouvert de 66 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position II.....153

Figure 5.21 : Micrographie électronique d'un PP recouvert de 66 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position II.....154

Figure 5.22 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 15 nm de SiO_2 élaboré par pulvérisation réactive magnétron.....156

Figure 5.23 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 53 nm de SiO_2 élaboré par pulvérisation réactive magnétron.....156

Figure 6.1 : Superposition des mesures ($\blacklozenge$) XRF ($*$) RBS ($A_{\text{Si}} / A_{\text{C}}$), et ($\square$) épaisseurs évaluées par VASE directement sur le Kapton, en fonction du temps de dépôt de SiO_2 RF PECVD (en secondes).....160

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Perméation à l'oxygène de quelques polymères (25°C, 0%RH).....	7
Tableau 1.2 : Coefficient de collage de l'argent, de l'or et du cuivre sur différents polymères.....	23
Tableau 1.3 : Energies de surface et angles de contact à l'eau de quelques polymères courants.....	25
Tableau 2.1 : Comparaison de certains paramètres des plasmas RF et RCER.....	37
Tableau 2.2 : Paramètres plasma RF pour les dépôts de SiO₂, de SiN et pour la gravure.....	44
Tableau 2.3 : Récapitulatif des caractéristiques des polymères utilisés.....	57
Tableau 3.1 : Valeurs de λ pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du SiO₂.....	94
Tableau 3.2 : Valeurs de λ pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du Kapton.....	94
Tableau 3.3 : Valeurs de la profondeur d'analyse en fonction du PEA, pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du SiO₂.....	95

LISTES DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes.

a:C-H : Carbone amorphe hydrogéné.

AFM : Atomic Force Microscope.

ARXPS : Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

ERD-ToF : Elastic Recoil Detection by Time of Flight.

FEG : Field Emission Gun.

HDPE : Polyéthylène Haute Densité.

HMDSO : Héxaméthylidisiloxane.

LDPE : Polyéthylène Basse Densité.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

MET : Microscopie Electronique à Transmission.

MW : Micro-Wave.

OA : Oxygène Atomique.

OTR : Oxygen Transmission Rate.

PC : Polycarbonate.

PEA : Photoemission Angle (angle entre la normale de l'échantillon et le détecteur)

PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.

PET : Polytéraphthalate d'éthylène

PI : Polymide.

PIXE : Proton-Induced X-Ray Emission.

PP : Polypropylène.

PVD : Physical Vapor Deposition.

QCM : Quartz Cristal Microbalance.

RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy.

RCER : Résonance Cyclotronique Electronique Répartie.

RF : Radio-Fréquence.

RX : Rayons X.

STM : Scanning Tunneling Microscope.

UV : Ultra-violet.

VASE : Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry.

VUV : Vacuum UV

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy.

XRF : X-Ray Fluorescence.

Symboles.

a_0 : Diamètre d'un atome.

A^* : Aire critique d'un germe.

A_C : Aire d'une fenêtre choisie arbitrairement dans le pic de carbone d'un spectre RBS.

A_{Si} : Aire du pic de silicium sur un spectre RBS.

B : Champ magnétique.

C : Coefficient de collage.

C_0 : Concentration de gaz externe.

D : Constante de diffusion.

d : Epaisseur d'une couche.

d_c : Epaisseur critique.

dE/dx : Perte d'énergie totale.

$(dE/dx)_e$: Perte d'énergie électronique.

$(dE/dx)_n$: Perte d'énergie nucléaire.

$d\sigma/d\Omega$: Section efficace de diffusion.

e : Charge d'un électron.

E_d : Energie d'activation de diffusion.

E_{des} : Energie de désorption d'un adatome.

$E_{i, max}$: Energie maximale d'un ion incident sur la cathode.

E_b : Energie de liaison d'un électron à un atome.

E_k : Energie cinétique d'un photoélectron.

E_p : Energie d'activation de perméation.

E_s : Energie d'activation de diffusion en surface.

E_s : Energie d'activation de solubilisation.

E_α : Energie des particules alpha.

f : Fréquence de l'onde électromagnétique.

f_{ge} : Fréquence de giration de l'électron dans le champ magnétique.

f_a : Fréquence des sauts d'un adatome.

G_i : Energie libre de Gibbs initiale.

G_f : Energie libre de Gibbs finale.

$G_{surface}$: Energie libre de Gibbs de surface.

G_{volume} : Energie libre de Gibbs de volume.

H : Enthalpie libre.

H_e : Enthalpie d'évaporation.

H' : Constante de dissolution de Henry.

I_s : Intensité d'un rayon X à la sortie d'un obstacle.

I_0 : Intensité initiale d'un rayon X.

k : Constante de Boltzmann.

K : Facteur cinématique.

L : Epaisseur du polymère.

M : Poids moléculaire du précurseur.

m_e : Masse d'un électron.

m_i : Masse d'un ion.

n : Densité surfacique de défauts dans une couche.

N : Nombre de coups dans un pic RBS.

N' : Nombre de germes de dimension critique créés par unité de temps et de surface.

N^* : Concentration surfacique de germes ayant atteint la taille critique.

n_a : Nombre d'adatoms présents sur une surface.

N_a : Nombre d'Avogadro.

n_e : Densité d'électrons.

n_i : Densité d'ions.

n_s : Nombre total de sites de germination disponibles.

p : Pression du gaz.

P : Perméabilité.

P_{MW} : Puissance micro-onde.

p_t : Pression totale des gaz.

Q : Quantité totale de perméant traversant un trou.

R : Constante des gaz.

R' : Ratio des gaz plasmagènes.

R_p : Coefficient de réflexion complexe de Fresnel correspondant à la composante parallèle au plan de polarisation.

R_s : Coefficient de réflexion complexe de Fresnel correspondant à la composante perpendiculaire au plan de polarisation.

R_t : Rayon d'un trou dans la couche barrière.

r^* : Rayon critique d'un germe.

S : Entropie.

S' : Solubilisation.

T : Température.

T_e : Température des électrons.

T_f : Température de fusion.

T_g : Température de transition vitreuse.

T_s : Température du substrat.

$V_a(t)$: Tension alternative fournie par un générateur.

$V_b(t)$: Tension observée à la cathode.

v_e : Vitesse d'un électron.

v_i : Vitesse d'un ion.

V_m : Tension crête.

V_{dc} : Auto-polarisation de l'électrode.

V_f : Potentiel flottant.

V_p : Potentiel plasma.

α_e : Angle de contact d'une goutte sur une surface.

β : Epaisseur optique d'une couche.

Δ : Angle ellipsométrique.

ΔG^* : Barrière de potentiel à la création d'un germe de taille critique.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

ϕ : Angle entre la normale à l'échantillon et la direction du faisceau de particules incidentes (RBS).

ϕ_0 : Concentration de gaz sur la surface amont d'une membrane.

γ_{f-s} : Energie de la surface film-substrat.

γ_{f-v} : Energie de la surface film-vapeur.

γ_s : Energie de surface.

γ_{s-v} : Energie de la surface substrat-vapeur.

λ : Libre parcours moyen inélastique d'un électron.

μ : Coefficient massique d'absorption de RX.

μ_e : Mobilité des électrons.

μ_i : Mobilité des ions.

ν : Fréquence de vibration d'un adatome sur une surface.

ρ : Densité d'un matériau.

τ_s : Temps de diffusion des adatoms.

ω : Fréquence d'occupation surfacique d'un adatome.

ω_e : Fréquence plasma des électrons.

ω_i : Fréquence plasma des ions.

Ω : Angle solide de détection.

ψ : Angle ellipsométrique.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : INTRODUCTION.

1.1 Introduction.

Cette étude se situe dans le cadre de dépôts de couches minces de céramique assistés par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sur des films polymériques. Après avoir décrit les applications et l'état de l'art industriel relatifs à ce sujet, nous allons nous pencher sur la physique des films barrières, en appuyant sur les points encore inexpliqués de cette science. Nous entrerons ensuite dans la théorie des modes de croissance, puis survolerons les effets de particules énergétiques tels que les ions, les photons et les neutres sur les matériaux polymériques. Finalement, nous formulerons la problématique inhérente à notre étude.

1.2 Les barrières de perméation.

1.2.1 Généralités.

En 1999, plus de 15 000 km² de films polymériques furent revêtus de couches barrière, dont les 2/3 étaient destinées à l'industrie de l'emballage [1]. Ce chiffre est en perpétuelle croissance depuis l'avènement de l'usage de plastiques comme contenants d'aliments périssables ou de médicaments. Forts de leurs propriétés physiques complémentaires telles que leur légèreté, leur souplesse, leur aisance de mise en forme et leur faible prix, ces matériaux souffrent cependant de leur faible capacité à retenir les gaz [2]. Or ceux-ci, à l'image de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, peuvent rapidement altérer la qualité des contenus en initiant des réactions d'oxydation [3], de vieillissement voire de fermentation.

L'idée de revêtir les polymères de couches minces de matériaux imperméables est née dans la fin des années 50 [4], mais elle ne fut appliquée industriellement qu'au début des années 70, comme le rappelle R. M. Marsh dans son article de revue [5]. A cette époque,

la méthode consistait à évaporer quelques dizaines de nanomètres d'aluminium : cet élément possède en effet l'avantage de fondre à faible température (660°C) et de ne pas coûter cher.

Bien que relativement vieille maintenant, cette technique est encore la plus usitée en raison du coût prohibitif qu'imposerait aux industriels le changement de procédé. Nous retrouvons ainsi nombre de produits dans notre vie courante qui présentent une fine couche d'aluminium d'aspect argenté : opercule de yaourts, paquets de chips, paquets de café, sachet de soupe déshydratée... [6]

Cependant, vers la fin des années 80 est apparue une nouvelle demande répondant à plusieurs critères de marketing. Tout d'abord, les emballages se devaient de permettre au consommateur de voir le produit emballé. Par ailleurs, le four à micro-ondes devenant un équipement à part entière des cuisines modernes, il fallait que l'emballage supporte ce nouvel environnement électromagnétique. En outre, les mouvements écologistes dénonçaient l'usage irraisonné de tels emballages difficiles à recycler. Enfin, l'aluminium fut targué d'être un éventuel initiateur de la maladie d'Alzheimer, affirmation qualifiée cependant de légende urbaine par la profession neurochirurgienne.

De nouveaux types de couches barrière sont donc apparus, élaborés à partir d'oxyde de silicium [7] [8] [9] [10] ou d'oxyde d'aluminium [11]. Bien que le dépôt par évaporation réactive d' Al_2O_3 fut initialement bien moins coûteux que le SiO_x ($1 < x \leq 2$) en raison du prix important de la source de SiO [11], le SiO_x est aujourd'hui la barrière transparente la plus répandue. Qu'elle soit déposée par plasma ou par PVD (Physical Vapor Deposition), elle sait aujourd'hui répondre aux exigences du marché, à des coûts de production ne dépassant pas ceux de la technologie aluminium. De grands groupes industriels l'appliquent déjà. Citons tout d'abord Tetra Pak qui, fort de son expérience dans le domaine [12], a développé un réacteur de dépôt de SiO_x PECVD ($\approx 20\text{nm}$) pour traiter des rouleaux de PET de $13\text{ }\mu\text{m}$ à 100 mètres/seconde. Mentionnons également Coca Cola qui a mandaté l'entreprise Applied Films GmbH [13] pour fabriquer une machine destinée à déposer 30 nm de SiO_x à l'extérieur de bouteilles de PET à des cadences approchant 20 000 bouteilles/heure sur une ligne unique.

Il est important de préciser qu'une autre technologie est apparue, basée non pas sur des oxydes, mais sur des couches de carbone amorphe hydrogéné (a :C-H). Bien que ces films montrent des barrières satisfaisantes avec une capacité à supporter l'étirement meilleure que celle des oxydes [14], ils souffrent de leur couleur légèrement brunâtre. Malgré cela, on les retrouve dans des procédés industriels de grande envergure, comme dans l'entreprise Sidel qui les dépose dans des bouteilles de bière en plastique vert [15]. Comme il sera expliqué dans la section 1.2.3, la recherche tant industrielle qu'universitaire s'est concentrée jusqu'alors à observer et comprendre l'évolution de l'effet barrière en fonction de l'épaisseur des couches ($\geq 12\text{nm}$) [16] et à assurer une perméation d' O_2 ("OTR") d'environ $1\text{cm}^3.\text{jour}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{atm}^{-1}$. Mais une nouvelle application de taille pour ces revêtements barrière est apparue il y a quelques années, relançant les initiatives de recherche. En effet, la future génération d'écrans organiques plats exige une encapsulation drastique des dispositifs, nécessitant des barrières d'au moins 3 à 4 ordres de grandeur plus efficaces que celles demandées par les industries classiques. Ceci provient du fait que ces nouveaux dispositifs sont basés sur des matériaux électroluminescents organiques [17] dont les performances sont rapidement altérées par toute attaque de gaz oxydant [18]. Par ailleurs, les contacts ohmiques métalliques assurant l'injection des porteurs de charges sont susceptibles de subir une oxydation au niveau de leur interface avec les substrats organiques, limitant ainsi fortement l'efficacité de l'injection [19].

La recherche dans le domaine des barrières se dirige donc vers le développement de "super-barrières", dont la perméation à l'oxygène (OTR) ne doit pas dépasser $5.10^{-3}\text{cm}^3.\text{jour}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{atm}^{-1}$, ce qui implique par ailleurs le développement de nouvelles méthodes de mesure de perméation [20]. La nécessité de recourir aux multicouches polymère/céramique/polymère [21] est aujourd'hui reconnue : la première couche de polymère ($\approx 1\mu\text{m}$) servant à réduire la rugosité du substrat et la seconde ($\approx 0,5\mu\text{m}$) ayant pour objectif de protéger la couche de céramique.

Mais il paraît également évident que dans ce cadre de performances ultimes, la compréhension des premiers instants de la croissance de ces couches devient indispensable afin de contrôler la qualité finale de l'encapsulation.

1.2.2 La perméabilité.

On appelle perméabilité (P), la capacité d'une molécule à traverser un milieu solide (membrane, normalement polymérique). Elle s'exprime en une unité représentant une quantité de perméant multipliée par une épaisseur de membrane, relativement au temps de diffusion du perméant, à l'aire de la membrane et à la pression différentielle de perméant existant entre les deux cotés de la membrane [22].

Il existe une multitude d'unités usitées pour exprimer cette quantité, mais les trois plus courantes sont les suivantes :

$$\frac{[cm^3][cm]}{[m^2][jour][atm]} \cdot 1,52 \cdot 10^{-11} = \frac{[cm^3][cm]}{[cm^2][s][Pa]} \cdot 1,33 \cdot 10^3 = \frac{[cm^3][cm]}{[m^2][s][cmHg]} \quad (1.1)$$

Cependant, cette représentation reste relative à l'épaisseur du polymère considéré. Afin de comparer directement les performances des emballages, les industriels expriment en général la perméation efficace de leurs produits, c'est-à-dire la valeur de P affranchie de cette variable d'épaisseur : l'unité devient donc le $cm^3 \cdot jour^{-1} \cdot m^{-2} \cdot atm^{-1}$, comme utilisé dans la section 1.2.1.

La perméation (P) d'un gaz résulte de deux phénomènes physiques distincts, à savoir la solubilisation (S') du perméant suivie par la diffusion (D) de ce dernier au sein de la membrane :

$$P = S' \cdot D \quad (1.2)$$

Ces trois grandeurs répondent à une loi d'Arrhénius, si bien que l'énergie d'activation de perméation (E_p), l'énergie d'activation de solubilisation (E_s) et l'énergie d'activation de diffusion (E_d) obéissent à la relation suivante :

$$E_p = E_s + E_d \quad (1.3)$$

La solubilisation décrit la pénétration et la dispersion d'une molécule dans le matériau d'une membrane. Le pénétrant peut se retrouver sous plusieurs phases : adsorption, absorption, incorporation dans des microcavités [23]...

Dans le cas d'une solubilisation idéale (pas de réaction chimique entre le perméant et la membrane), la solubilité ne varie pas avec la concentration du perméant dans la membrane. De plus, cette concentration ϕ_0 est reliée à la concentration externe C_0 par la loi de Henry :

$$S' = \frac{\phi_0}{C_0} = H' \quad (1.4)$$

avec H' , constante de dissolution de Henry.

Dans le cas de la perméation d'un gaz dans un polymère, la solubilisation reflète la cinétique de relaxation des macromolécules pour trouver un arrangement moléculaire compatible avec la présence du gaz [2].

Il existe trois régimes de diffusion, dépendamment de la vitesse de déplacement du gaz dans le polymère par rapport à cette cinétique de relaxation.

Dans le cas d'un régime Fickien, le temps de diffusion du perméant est beaucoup plus grand que le temps de relaxation mécanique des macromolécules. On considère alors que le système est à l'état stable et que la concentration ne varie pas avec le temps : les lois de Fick sont alors applicables.

Dans le cas non Fickien, la diffusion est plus rapide que la solubilisation. Elle est donc dictée par les changements moléculaires de la matrice.

Enfin, lorsque les cinétiques de diffusion et de relaxation sont comparables, on parle de diffusion anormale. La solubilisation et le transport des molécules pénétrantes sont alors affectés par les nanocavités préexistantes dans la matrice polymérique.

La perméation des gaz dans les polymères est influencée par de nombreux paramètres intrinsèques à ces matériaux. J. A. Slee et al. [24] ont montré l'influence de la cristallinité, de l'étirement et de la conformation d'un PET sur la perméabilité à l'oxygène. Il est par ailleurs connu que la densité, la masse moléculaire et autre réticulation sont autant de facteurs importants [25]. A titre d'exemple, le tableau 1.1 présente quelques valeurs de perméation à l'oxygène de polymères couramment utilisés.

Nom	Abrév.	$P \times 10^{13}$ en $\frac{cm^3.cm}{cm^2.s.Pa}$	P en $\frac{cm^3}{m^2.jour.atm}$ pour un film de 50 μm
Polytéréphtalate d'éthylène	PET	0,03	53
Polypropylène	PP	1,70	2975
Polyéthylène haute densité	HDPE	0,30	530
Polyéthylène basse densité	LDPE	2,2	3850
Polyimide	PI	0,09	155

Tableau 1.1 : Perméation à l'oxygène de quelques polymères (25°C, 0% Humidité Relative) [25].

Mentionnons enfin que la silice, comme beaucoup d'oxydes en couches minces, sont quasi-imperméables à de nombreux gaz comme l'O₂, l'Ar, l'H₂O (sous forme vapeur), le N₂, ou encore le Kr. Cependant, elle représente une piètre barrière pour le Ne et le H₂ et nulle pour l'He [16].

1.2.3 La physique des films barrière.

Le comportement général de la perméation d'un système couche-polymère en fonction de l'épaisseur de la dite couche est schématisé sur la Figure 1.1. Elle peut se diviser en trois phases distinctes [26] qui seront autant de sous-parties de ce chapitre.

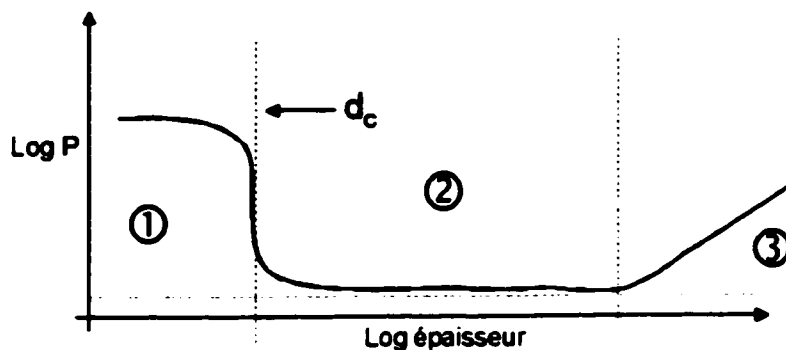


Figure 1.1 : Variation schématisée de la perméabilité d'un système couche-polymère en fonction de l'épaisseur de la couche barrière [26].

Phase 3.

Lorsque l'épaisseur de la couche devient trop importante, l'effet barrière disparaît et la perméabilité augmente exponentiellement. Ce phénomène est communément attribué à la présence de contraintes mécaniques dans les dépôts. Lorsque ces couches sont trop épaisses, la relaxation de ces contraintes ne peut plus se faire de manière plastique : la céramique montre donc un caractère fragile et se brise, faisant apparaître des brèches où s'engouffrent les gaz perméants (Figure 1.2). L'épaisseur à laquelle apparaissent ces tranchées dépend du substrat, du type de couche barrière et de la méthode de dépôt. Pour un système SiO_x PECVD sur PET, elle se situe autour de 200 nm.



Figure 1.2 : Micrographie optique de fissures apparaissant dans le cas d'une couche de 200 nm de SiO_x PECVD sur PET.

Phase 2.

Dans cette phase, la perméabilité décroît doucement pour atteindre une valeur asymptotique non nulle bien que les oxydes utilisés comme couches barrières sont imperméables lorsque massifs. A.S. da Silva et al. [27] ont cherché à comprendre ce phénomène, ou plus précisément à vérifier l'hypothèse émise par la communauté scientifique concernée. Cette hypothèse invoquait la présence de défauts ponctuels (pin-holes, en anglais) dont l'action néfaste fut simulée et calculée par G. Rossi et al. [28]. Après avoir développé une méthode de caractérisation de défauts sub-micrométriques dans une couche transparente [29], A.S. da Silva et al. ont étudié de manière systématique et statistique la présence de défauts dans des revêtements de SiO_x PECVD déposés sur PET [30]. Ils sont arrivés à la conclusion que la performance d'un film barrière est fortement corrélée au nombre de défauts, n , qu'il contient (Figure 1.3), prouvant ainsi que la limitation des performances est explicable par la simple présence de trous dans la couche.

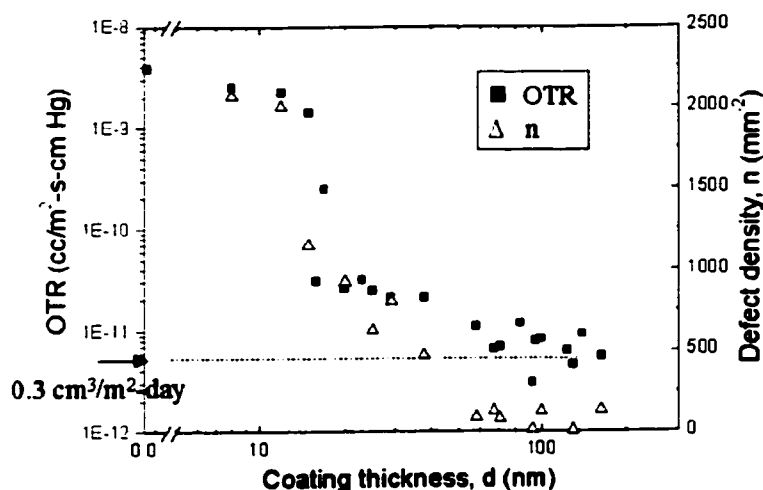


Figure 1.3 : Corrélation entre la variation de l'OTR et le nombre, n , de défauts dans une couche de SiO_x PECVD sur PET [31].

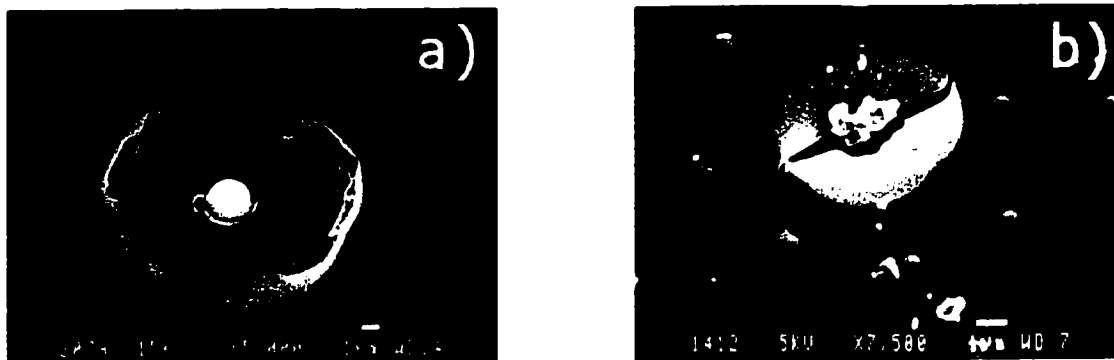


Figure 1.4 : Défauts de recouvrement de la surface du substrat dûs (a) à un agent anti-bloquant, (b) à une poussière [30].

Ces défauts peuvent provenir de différentes origines : défauts de recouvrement dû à un agent anti-bloquant (Figure 1.4a, et voir section 2.5.3) ; défaut de recouvrement du substrat dû à une particule de poussière présente sur la surface lors du dépôt (Figure 1.4b). Par ailleurs cette constatation qualitative a été confirmée par un calcul théorique, prenant en compte la distribution des défauts et leur nombre [31].

Phase 1.

Les phases 1 et 2 sont séparées très clairement par une chute de P de plusieurs ordres de grandeur, à l'épaisseur critique [16] communément notée d_c . La valeur de d_c peut varier fortement, en fonction du type de couche déposée et du type de substrat polymérique. Par exemple, dans le cas du SiO_x PECVD sur PET, elle est de 12 nm alors que pour du SiN PECVD, elle ne dépasse pas 8 nm [27].

Aussi surprenant que cela puisse paraître, tant que l'épaisseur de la couche barrière n'a pas atteint d_c , l'effet barrière est presque nul. Ceci est d'autant plus troublant que dans certains cas d_c peut atteindre une centaine de nanomètres [32].

Ce phénomène énigmatique fut l'objet d'une hypothèse élaborée par J. T. Felts [33] selon laquelle aucun effet ne peut être perçu sous d_c car la couche serait au stade de nucléation. En d'autres termes, selon cette hypothèse la croissance de couches céramiques sur polymères se déroulerait dans le mode Volmer-Weber (voir section

1.3.1): le recouvrement du substrat se ferait sous forme d'îlots, dont la coalescence se déroulerait à d_c . Ainsi une couche uniforme ne serait présente qu'à ce moment précis, ce qui expliquerait la chute drastique de P lorsque d_c est atteinte.

Bien que la Figure 1.3 explore quelque peu cette zone, cette hypothèse n'a jamais fait l'objet d'une vérification expérimentale. Nous nous y sommes bien évidemment attelés.

1.2.4 L'interphase.

On reconnaît aujourd'hui l'existence d'une zone intermédiaire présente entre le substrat polymérique et les couches PECVD [34]. Comme l'illustre la Figure 1.5, cette "interphase" est formée de deux épaisseurs distinctes :

- La sous-couche la plus profonde est constituée de polymère réticulé, comme l'ont observé S. Vallon et al. [35]. Cette réticulation est fort probablement la conséquence d'une photochimie initiée par les photons UV profonds (VUV) émis par la décharge plasma lors du dépôt [36].
- La sous-couche supérieure est, elle, constituée d'une région de liens covalents forts qui assurent l'adhérence du film céramique.



Figure 1.5 : Schématisation de l'interphase présente entre une couche PECVD et un substrat polymère.

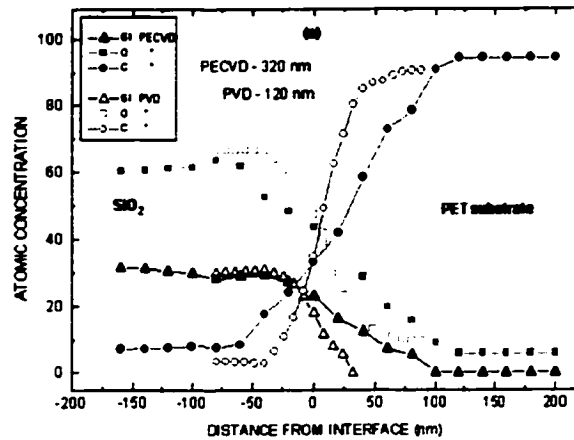


Figure 1.6 : Profiles ERD-ToF de couches PVD et PECVD de SiO_x sur PET [34].

La caractérisation de la composition chimique et de l'épaisseur de cette interphase a été l'objet de nombreuses études basées sur différents diagnostics : ERD-ToF [34], ellipsométrie [37], gravure Ar suivi d'XPS [38]. La Figure 1.6 illustre cette composition acquise à l'ERD-TOF, dans le cas de dépôts SiO_x PECVD et PVD sur PET. On peut observer que dans le premier cas, l'interphase est plus large, s'étendant sur près de 100 nm. Cette valeur est certes surestimée en raison des artéfacts de détection. Mais elle donne un ordre d'idée sur l'étendue de cette interphase. Par ailleurs, ces spectres montrent que la composition chimique de cette dernière varie presque linéairement, évoluant de celle du substrat à celle du dépôt.

L'explication de la formation de cette interphase est basée sur un phénomène de compétition entre gravure et dépôt lors de la formation de la couche [39]. En effet, les plasmas de dépôt utilisés contiennent des espèces actives énergétiques susceptibles d'initier, à la surface du substrat polymérique, des réactions chimiques importantes telles que la gravure de macromolécules. Ces espèces énergétiques peuvent être regroupées en trois catégories : les ions, les neutres actifs et les VUV. Suite à cette gravure, des groupements volatils carbonés seraient libérés de la surface du substrat pour être redéposés en même temps que l'élaboration de la couche de SiO_x : il se

formerait ainsi un revêtement de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ dont la composition chimique évoluerait en fonction du temps de dépôt. Mentionnons enfin que l'absence d'espèces actives dans le cas PVD de la Figure 1.6 explique que l'interphase entre la couche et le substrat soit plus fine que pour le cas PECVD.

Bien que cette hypothèse expliquant l'origine de l'interphase soit communément acceptée, elle n'était toujours pas vérifiée expérimentalement au début de nos travaux. Nous nous sommes donc attachés non seulement à observer l'interphase avec des moyens de caractérisation dépourvus d'artéfacts, mais nous avons également essayé de prouver la compétition entre gravure et dépôt. Enfin, nous avons cherché à savoir laquelle des trois classes d'espèces actives est réellement responsable de la formation de l'interphase.

1.3 Les modes de croissance.

1.3.1 Généralités.

On appelle adatoms les atomes provenant d'une vapeur incidente et adsorbée sur une surface. Mus par l'agitation thermique, ils diffusent sur cette surface durant un temps τ_s . S'ils ne rencontrent aucune configuration thermodynamiquement favorable durant leur trajet, ils désorbent : on appelle coefficient de collage C , le rapport du nombre d'atomes qui restent à la surface sur le nombre total d'atomes incidents par unité de temps.

Si, par contre, ils rencontrent un site favorable, ils créent une liaison avec le substrat qui leur permet de rester à la surface : on appelle ces endroits privilégiés, des sites de germination. Par ailleurs, lorsqu'un adatome rencontre un de ces sites déjà occupés, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, à mesure que les espèces arrivent à la surface, la taille et le nombre des germes augmentent. Il existe cependant un nombre maximum de germes qui dépend notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface.

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. Leur nombre diminue pour finalement former une couche complète qui recouvre l'ensemble de la surface du substrat. Bien que toutes les croissances de couches minces obéissent à ce schéma classique, on distingue trois différents modes de croissance illustrés par la Figure 1.7 [40]:

- Le mode Volmer-Weber, ou croissance par îlots, est observé lorsque les forces liant les adatomes entre eux sont plus fortes que celles liant ces derniers avec le substrat : l'évolution d'un germe autour d'un site de germination s'effectue donc en 3 dimensions. Les îlots ainsi formés peuvent faire plusieurs dizaines de couches atomiques d'épaisseur avant de coalescer.
- Le mode Frank-van der Merwe est observé lorsque les adatomes se lient facilement avec le substrat. L'évolution des germes s'effectue exclusivement en 2 dimensions et la coalescence consiste simplement en la formation de la première monocouche atomique. Une nouvelle couche ne sera entamée que lorsque la dernière en cours est achevée.
- Le mode Stranski-Krastanov est une combinaison des deux modes précédents. Le début de la croissance consiste en la formation de quelques monocouches parfaites, puis la formation d'îlots en 3 D intervient.

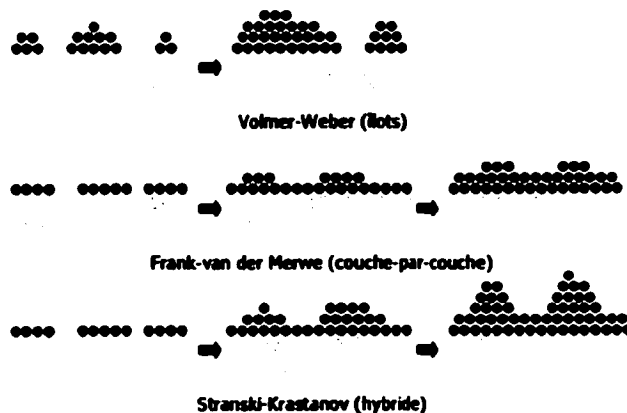


Figure 1.7 : Les trois modes de croissance possibles [40].

Un grand nombre de facteurs peut influencer le type de croissance, comme s'attachent à le démontrer les deux sous-sections suivantes.

1.3.2 Cinétique de nucléation.

Ce formalisme cinétique est basé sur des considérations issues des première et deuxième lois de la thermodynamique, à savoir la minimalisation de l'énergie libre de Gibbs G , exprimée par :

$$G = H - T.S, \quad (1.5)$$

avec H : enthalpie libre ; S : entropie ; T : température.

Soient G_f et G_i les énergies libres finale et initiale d'un système. La transition de l'état i à l'état f n'est spontanée que si :

$$\Delta G = G_f - G_i < 0 \quad (1.6)$$

Lors du dépôt, l'énergie libre de volume G_{volume} du gaz précurseur se transformant en solide et l'énergie de surface G_{surface} du système substrat-dépôt évoluent, donnant lieu à une variation [41] :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{surface}} \quad (1.7)$$

Lorsque le rayon r des germes est inférieur à r^* , rayon critique (Figure 1.8), ΔG^* critique représente une barrière de potentiel : les germes de taille inférieure à r^* sont appelés à se dissocier. Cependant, dès qu'un germe a atteint la valeur de r^* , il est voué à s'agrandir car son évolution est synonyme de ΔG négatif.

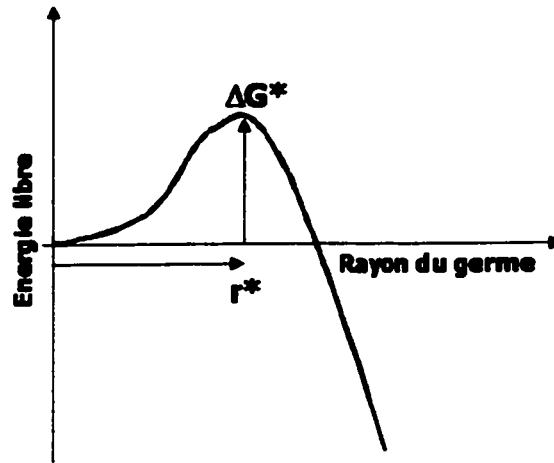


Figure 1.8 : Illustration de la barrière de potentiel ΔG^* et du rayon critique, r^* , de germe stable [40].

Un adatome reste sur la surface concernée durant un temps τ_s défini de la manière suivante :

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \cdot \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right) \quad (1.8)$$

avec ν : fréquence de vibration de l'adatome sur la surface ($\approx 10^{12} \text{ sec}^{-1}$) ; E_{des} : énergie de désorption de l'adatome ; k : constante de Boltzmann.

E_{des} est directement dépendante du nombre de sites de germination, n_s , disponibles initialement à la surface du substrat. Plus ce nombre est important, plus E_{des} est grande.

On appelle N' le nombre de germes de dimension critique créés par unité de temps et de surface :

$$N' = N^* \cdot A^* \cdot \omega \text{ (germes.cm}^{-2}\text{.sec}^{-1}\text{)} \quad (1.9)$$

avec N^* : concentration surfacique d'équilibre de germes ayant dépassé la taille critique ; A^* : aire critique ; ω : fréquence de densité surfacique d'occupation d'un adatome ($\text{cm}^{-2}\text{.s}^{-1}$)

Basé sur une probabilité d'existence, le nombre d'équilibre de germes de taille critique est exprimé en fonction du nombre total de sites de germination disponibles, n_s :

$$N^* = n_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.10)$$

Le nombre d'adatoms présents sur une surface, n_a , est donné par le produit de leur durée de vie par leur taux de collision sur la surface, issue de la théorie cinétique des gaz :

$$n_a = \tau_s \cdot \frac{P' N_a}{\sqrt{2\pi M R T}}, \quad (1.11)$$

avec P' : pression du gaz précurseur ; N_a : nombre d'Avogadro ; M : poids moléculaire du précurseur ; R : constante des gaz.

Ces adatoms se déplacent par sauts énergétiques dont la fréquence, f_a , est dépendante de E_s , énergie d'activation de diffusion en surface :

$$f_a = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (1.12)$$

Finalement, leur fréquence ω d'occupation de la surface est exprimée par :

$$\begin{aligned} \omega &= n_a \cdot f_a \\ \omega &= \tau_s \cdot \frac{P' N_a}{\sqrt{2\pi M R T}} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Par ailleurs, A^* est fournie par la formule suivante :

$$A^* = 2\pi.a_0.r^*.\sin\theta \quad (1.14)$$

Avec θ et a_0 illustrés sur la Figure 1.9.

Ainsi, en combinant les équations 1.10, 1.13 et 1.14, N' est donné par :

$$N' = 2\pi.r^*.\sin\theta.n_s.\frac{P.N_a}{\sqrt{2\pi.M.R.T}}.\exp\left(\frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Ce terme N' est directement significatif du type de structure de couche épaisse qui résultera de la croissance.

Dans le cas de revêtements cristallins, si N' est grand, le nombre de grains sera important : la couche sera donc fortement polycristalline, avec une structure fine limitant les porosités aux joints de grain. Par contre, si N' est petit, les grains seront moins nombreux et la structure polycristalline s'en retrouvera plus grossière.

Dans le cas de couches amorphes, N' renseigne surtout sur la tendance du mode de croissance. Si N' est faible, le nombre d'îlots est limité : la croissance a une tendance Volmer-Weber et la coalescence ne sera observée que pour des épaisseurs importantes. Cependant, si N' est grand, le nombre d'îlots aura tendance à réduire l'épaisseur de coalescence, voire même à provoquer un mode Frank-van der Merwe [42], c'est-à-dire une coalescence dès la première monocouche atomique.

Il est important ici de déterminer les facteurs physiques influençant N' , qui sont autant de paramètres critiques à contrôler dans une étude systématique de mode de croissance.

Nous en retiendrons trois principaux :

- n_s , à savoir le nombre de sites potentiels de germination présents à la surface de l'échantillon : ce facteur sera discuté dans la section suivante, petite revue de la croissance de métaux évaporés sur polymères.

- T , la température du substrat : elle joue un rôle prédominant par l'intermédiaire de l'agitation thermique des adatoms. Lorsque ces derniers sont trop énergétiques, ils connaissent des difficultés à se lier à des germes en croissance. Le rayon r^* s'en trouve donc augmenté et N^* diminué.
- La vitesse de dépôt, qui intervient par l'intermédiaire du terme n_a : lorsque n_a augmente, le nombre d'îlots de taille critique évolue de la même manière. Comme expliqué plus haut, ceci peut influencer le type de mode de croissance. C'est pour cette raison que nous nous sommes efforcés d'assurer un même ordre de grandeur de vitesse de dépôt dans l'ensemble des réacteurs utilisés, afin de pouvoir comparer objectivement les modes de croissance obtenus (voir section 2.4.3).

1.3.3 Théorie capillaire.

Bien que cette théorie soit trop simpliste pour permettre des pronostics quantitatifs, elle est néanmoins très utile pour prédire qualitativement le type de croissance potentiel d'un film, "f", sur un substrat, "s" [40].

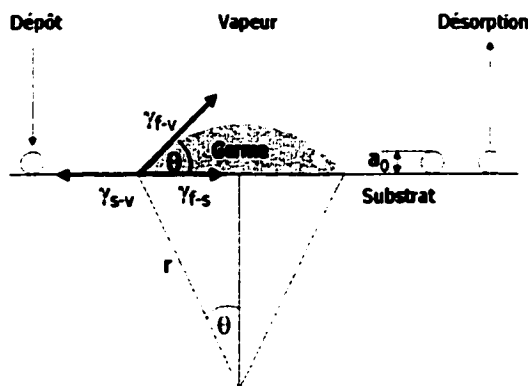


Figure 1.9 : Schéma de la formation d'un germe lors de la condensation de la vapeur d'un solide [40].

Soit un îlot de rayon r , formant un angle de contact θ suite à un dépôt en phase vapeur, "v" (Figure 1.9). Cet îlot possède un volume $a_3 r^3$, une aire de contact avec la vapeur $a_1 r^2$ et une aire de contact avec le substrat $a_2 r^2$. La variation d'énergie libre due à la création de l'îlot est donnée par :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volume}} + \Delta G_{\text{surface}} , \quad (1.16)$$

avec ΔG = énergie de création du volume de l'îlot+ énergie de création de la surface f-v+ énergie de création de la surface f-s - énergie de disparition de la surface s-v.

$$\text{Soit} \quad \Delta G = a_3 r^3 \Delta G_{\text{volume}} + a_1 r^2 \gamma_{f-v} + a_2 r^2 \gamma_{f-s} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} , \quad (1.17)$$

avec ΔG_{volume} : négatif ; $a_3 : \pi(2-3\cos\theta + \cos^3\theta)/3$; $a_2 : \pi \cdot \sin\theta$; $a_1 : 2\pi(1-\cos\theta)$.

Il existe trois situations d'équilibre possibles à cette équation:

$$\bullet \quad a_2 r^2 \gamma_{s-v} < a_2 r^2 \gamma_{f-s} + a_1 r^2 \gamma_{f-v} \quad (1.18)$$

Cela signifie que la création de l'îlot induit une augmentation de l'énergie de surface totale ($\Delta G_{\text{surface}} > 0$). Dans la mesure où $\Delta G_{\text{volume}} < 0$, $\Delta G(r)$ sera d'abord positive car dominée par le terme $\Delta G_{\text{surface}}$, puis deviendra négative en raison du facteur en r^3 contenu dans ΔG_{volume} . On aura, comme expliqué dans la section précédente, une barrière de potentiel ΔG^* marquée : nous sommes en présence du cas Volmer-Weber.

- $$a_2 r^2 \gamma_{s-v} \geq a_2 r^2 \gamma_{f-s} + a_1 r^2 \gamma_{f-v} \quad (1.19)$$

Dans ce cas, $\Delta G_{\text{surface}} < 0$, donc $\Delta G < 0$. Il n'y a donc pas de barrière de potentiel, ou, en d'autres termes, $r^* = 0$. Donc tous les germes atteignent la taille critique et la croissance se fait couche par couche : il s'agit du cas Frank-van der Merwe.

- $$a_2 r^2 \gamma_{s-v} \approx a_2 r^2 \gamma_{f-s} + a_1 r^2 \gamma_{f-v} + \varepsilon \quad (1.20)$$

Ici, ε représente une potentielle augmentation infime d'énergie de surface due à des contraintes d'ordre mécanique apparaissant dans la couche en croissance : cette quantité peut cependant induire une transition 2D → 3D, comme ce qui est observé dans le mode Stranski-Krastanov.

En remplaçant dans les conditions précédentes a_1 et a_2 par leurs expressions littérales, et en injectant l'équation de Young donnée par

$$\gamma_{s-v} = \gamma_{f-s} + \gamma_{f-v} \cos \theta, \quad (1.21)$$

on peut exprimer de nouvelles conditions, uniquement restrictives sur l'angle θ :

- Pour le cas Volmer-Weber : $\cos \theta < 1$ soit $\theta > 0$.
- Pour le cas Frank-van der Merwe : $\cos \theta \geq 1$ soit $\theta \equiv 0$.

En d'autres termes, dans le cas d'un substrat "mouillant" pour le type d'atomes déposés, une croissance couche par couche est attendue. Par contre, pour les matériaux à faible énergie de surface, la croissance par îlots est bien plus plausible.

Il paraît ici intéressant de se remémorer l'hypothèse émise par J. T. Felts [33], concernant la croissance de SiO_x sur polymères. Comme nous le verrons plus tard (section 1.4), les polymères sont généralement très hydrophobes, avec des angles de

contact très élevés et des énergies de surface très faibles. Selon la théorie capillaire, ils sont donc effectivement de bons candidats pour initier des croissances Volmer-Weber.

1.3.4 Croissance de métaux sur polymères.

Les modes de croissance de métaux sur polymères font l'objet de très nombreuses études initiées principalement par l'industrie de la microélectronique. Le système Cu sur PI est probablement le plus approfondi [43], mais un grand nombre de résultats sont aujourd'hui disponibles, pour une très large variété de dépôts et de substrats macromoléculaires [44].

L'avantage dans ce type d'étude est que la masse atomique de l'atome déposé est très différente de celle des constituants du substrat. Le microscope électronique à transmission (MET) devient donc un outil de prédilection permettant d'étudier statistiquement la distribution des îlots lorsque présents [45].

Alors que les métaux sont des matériaux à fortes énergies de cohésion [46], ils ne réagissent que faiblement avec les polymères. Par ailleurs, ils ont tendance à rapidement diffuser en profondeur dans le volume du substrat [43].

On distingue généralement deux grandes situations dans cette problématique.

Considérons tout d'abord les métaux de transition relativement réactifs tels que le Ti, le Cr, le Ce ou l'Al. Il a été démontré que ces métaux peuvent trouver des conformations stables dans le cas de polymères aromatiques comme le PI [47]. Ces configurations résultent en des réactions purement physiques entre les orbitales π et les électrons des couches supérieures des métaux. Dans ce cas particulier, le mode de croissance observé est de type Stranski-Krastanov, avec formation d'une première monocouche fortement liée au substrat.

Par contre, pour les métaux nobles de type Au, Ag ou Cu, le seul mode de croissance observé dans le cas de l'évaporation est le mode Volmer-Weber [43]. Dans la mesure où aucune interaction n'intervient entre le métal et le polymère, la formation d'îlots est évidente. Zaporojtchenko et al.[48] se sont intéressés à la détermination absolue du

coefficient de collage, C , de ces métaux sur plusieurs substrats macromoléculaires. Ils ont conclu que la nature du métal n'influence que très peu C alors que ce dernier peut varier de plusieurs ordres de grandeurs dépendamment du substrat (tableau 1.2).

Métal	Polyimide	Polycarbonate	Polystyrène	Téflon
Coef. de collage Ag	0,95	0,12	0,11	0,002
Coef. de collage Au	0,95	0,27	0,24	0,006
Coef. de collage Cu	0,95	0,75	0,26	0,02

Tableau 1.2 : Coefficient de collage de l'argent, de l'or et du cuivre sur différents polymères [49].

La même équipe a également établi que la croissance de métaux évaporés est dominée par la diffusion de surface des adatoms [49]. Ainsi, lorsque le nombre de sites de germination augmente, la distance entre chaque germe diminue et donc le coefficient de collage C augmente. En outre, ils ont observé que la germination est dominée par l'agrégation d'adatoms aux défauts ponctuels de surface du substrat : plus ces défauts sont nombreux, plus la quantité d'îlots augmente (voir équation 1.15) et donc plus C augmente. Ils sont ainsi parvenus à accroître d'un facteur 4 le coefficient de collage de l'Au sur un Téflon, en bombardant préalablement ce dernier avec 10^{11} cm^{-2} d' Ar^+ à 5 keV [49].

De nombreuses techniques existent aujourd'hui pour promouvoir l'adhérence de métaux sur des substrats polymériques, techniques qui consistent à créer des sites de germination par :

- Evaporation préalable d'une faible quantité surfacique de métaux réactifs comme le Cr ou le Ti, qui se lient rapidement par liaisons fortes (covalentes) à la surface du polymère et deviennent des ancres d'attache pour les métaux nobles postérieurement évaporés.
- Simple abrasion mécanique de la surface du substrat afin de créer des défauts de rugosité [50] et possiblement des liaisons pendantes (radicaux libres).

- Prétraitement plasma N_2 [51], Ar ou O_2 [52] ou bombardement ionique Ar^+ [53], O^+ [54] ou He^{2+} [55] afin de greffer des fonctions chimiques réactives ou simplement de briser des liaisons du substrat.

Mentionnons finalement que dans le cas de métaux pulvérisés, de tels prétraitements ne semblent pas être utiles. En effet, alors que les énergies de condensation des métaux évaporés sont souvent inférieures aux énergies de liaisons chimiques des polymères, les espèces pulvérisées se déplacent, elles, avec plusieurs dizaines (voire centaines) d'eV d'énergie cinétique [56]. Ceci leur permet de créer leurs propres défauts surfaciques (liaisons pendantes) et donc leur propres sites de germination.

1.4 Modification de la surface de polymères.

1.4.1 Généralités.

Bien que les polymères jouissent de nombreuses qualités physico-chimiques qui expliquent leur emploi abondant (voir section 2.5), ils souffrent du désavantage d'une très faible énergie de surface, γ_s . Alors que l'eau désionisée possède un γ_s de 73 mN/m, les matériaux macromoléculaires vierges ne dépassent jamais 50 mN/m : le tableau 1.3 concentre quelques valeurs classiques de γ_s et α_c , angle de contact statique de l'eau, pour les polymères les plus courants [25] [57].

Cette caractéristique surfacique explique la difficulté de créer des liaisons fortes avec ce type de substrat : l'adhésion entre un film et un polymère est donc fortement limitée [58] puisque ce dernier n'est pas "mouillé" par le précédent.

Abréviation	Energie de surface (mN/m) γ_s	Angle de contact à l'eau ($^\circ$), α_e
PE	28	100
PP	27	108
PET	43	75
PC	42	80
PI	41	76

Tableau 1.3 : Energies de surface et angles de contact à l'eau de quelques polymères courants [25] [57].

La littérature s'accorde généralement à distinguer cinq grands modèles d'adhésion [59] :

- L'adsorption, ou théorie des réactions chimiques, qui établit que la force d'une liaison est principalement déterminée par la physico-ou la chimiosorption à l'interface couche-substrat.
- La théorie électrostatique de Deryagin, qui invoque un échange électronique à travers l'interface et la création d'un champ électrique local.
- La théorie de diffusion de Voyutskii, qui affirme que l'adhésion à un polymère est dominée par la diffusion d'espèces dans la matrice.
- La théorie rhéologique de Bikerman, basée sur les propriétés mécaniques des matériaux et les contraintes apparaissant à l'interface.
- La théorie de l'ancrage mécanique, basé sur la micro géométrie de l'interface et l'éventuelle migration d'agrégats dans la matrice substrat.

Chacun de ces cinq modèles possède ses forces et faiblesses dépendamment des cas de dépôts considérés. L'ancrage mécanique, par exemple, a prouvé son importance dans le cas des métaux évaporés sur polymères [43]. Mais il n'est pas suffisant pour expliquer toutes les finesses de cette situation.

Précisons enfin que comme tout matériau, les polymères possèdent des propriétés de surfaces différentes de celle de leur volume. Dans le cas de polymères semi-cristallins, il a été observé que les cristallites migrent vers la surface [60]. De la même manière, de

récentes études ont montré que les adjuvants tels que les anti-oxydants ont, eux aussi, tendance à peupler fortement la surface [61]. Ces phénomènes participent à expliquer pourquoi la température de transition vitreuse de surface est souvent plus élevée que celle du volume du matériau [62].

1.4.2 Procédés fondamentaux.

Cette science faisant l'objet d'une littérature extrêmement florissante depuis plusieurs décennies, nous nous contenterons ici d'en mentionner les grandes tendances. Par ailleurs, dans le souci de ne pas saturer le texte de références, nous ne ferons appel qu'aux excellents articles de revue de E. M. Liston [63], S. Nowak et al. [64], M. R. Wertheimer et al. [59], et F. D. Egitto et al.[65].

Irradiation VUV.

On appelle VUV les UV énergétiques qui ne se propagent que dans le vide ou certains gaz en raison de leur forte absorption par les gaz réactifs, notamment l'oxygène. D'une longueur d'onde inférieure à environ 200 nm, ces photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre la majorité des liens chimiques covalents et initier des réactions impliquant des radicaux libres [59]: ils peuvent induire des réactions de réticulation, d'insaturation (sur PTFE et PE, par exemple), et de création de rugosité par photoablation. Ils sont généralement absorbés dans les premières dizaines de nanomètres sous la surface polymérique.

Bombardement électronique.

Ces particules sont connues pour pouvoir induire des réactions de réticulation particulièrement efficaces. Il a été démontré que la densité de réticulation est proportionnelle à l'énergie des électrons, si celle-ci reste cependant inférieure à un certain seuil au-dessus duquel des électrons engendrent la destruction du substrat [65].

Bombardement ionique.

La plage énergétique des ions utilisés dans ce type de prétraitement est très large : elle s'étend de quelques eV à plusieurs centaines de keV. Des études systématiques ont montré que les ions initient sur leur parcours dans les macromolécules une déshydrogénation qui peut conduire à une réticulation intense de l'épaisseur traversée. Par ailleurs, l'impact des ions accélérés peut détruire d'autres liaisons chimiques, voire déplacer des atomes ou groupes d'atomes du substrat. Mais ce type de réaction est particulièrement engendré en fin de trajectoire (voir section 3.2.3) : dans le cas classique d'ions de quelques centaines d'eV, ces derniers sont arrêtés à quelques nanomètres de profondeur.

Il est très difficile de dresser un bilan général sur les effets des ions sur les polymères : ces effets dépendent intimement de la dose, de l'énergie, du type d'ion et du type de polymère concerné.

Mentionnons également qu'il a été démontré que l'influence du bombardement ionique pouvait s'apparenter à une élévation de température [66], modifiant les caractéristiques chimiques et physiques des macromolécules.

Action des neutres.

Bien que physiquement peu énergétiques, les neutres réactifs (atomes, radicaux...) peuvent engendrer des réactions chimiques drastiques. L'exemple le plus typique est bien sûr l'oxygène atomique ou l'ozone, connus pour leurs capacités d'oxydation dont peuvent résulter non seulement des fonctionnalisations chimiques [64] (créations de groupements carbonyle, carboxyle, hydroxyle, époxy...) mais aussi une ablation significative du substrat (section 3.3).. D'autres neutres, comme l'azote et l'hélium excités (métastables) sont également fortement réactifs et largement utilisés pour accroître l'énergie de surface des polymères.

1.4.3 Traitement plasma.

La complexité physique de la phase plasma est à l'origine de ses potentialités extraordinaires en termes de traitement de surface des polymères. En effet, un plasma contient l'ensemble des espèces énergétiques mentionnées plus haut. Son action sur les macromolécules résulte donc des actions individuelles de chaque espèce, ainsi que de l'action synergétique de l'ensemble.

Ici aussi, la littérature est richissime : depuis l'avènement de la technique [67], de très nombreux scientifiques universitaires et industriels se penchent sur la question [59]. Nous détaillerons ici simplement les quatre actions fondamentales des plasmas sur les polymères :

- *Le nettoyage de surface* : ce procédé, essentiel pour obtenir une bonne adhérence, consiste à supprimer la couche de contamination, toujours présente sur une surface. Elle est généralement effectuée par l'action de l'oxygène neutre réactif, ou par plasma d'argon.
- *La gravure* : elle est le prolongement logique du nettoyage. Elle est la conséquence de l'action de neutres réactifs (oxygène, azote, fluor...), mais peut également être provoquée par un bombardement ionique intense de la surface.
- *La réticulation* : elle peut être notamment provoquée par l'action du bombardement ionique et des VUV. Mais elle fut pour la première fois observée dans le cas de plasma de gaz neutres (Ar, He) possédant des métastables énergétiques [67] en plus des photons VUV. Le principe consiste à briser des liaisons covalentes C-C ou C-H par exemple, ce qui engendre de nouveaux liens entre chaînes macromoléculaires différentes.
- *La modification chimique* : elle est la conséquence de greffes de nouvelles fonctions chimiques de surface par l'action synergétique des électrons, des ions et des VUV qui brisent des liens où se fixent des hétéroatomes neutres.

1.5 Conclusion.

Il est important de profiter de cette conclusion pour formuler à nouveau la problématique de notre étude qui se dégage de ce premier chapitre.

Nous avons vu que le mode de croissance de couches PECVD de céramique sur polymères n'est pas connu à ce jour. Mais il fait l'objet d'une hypothèse. Cette dernière invoque les faibles énergies de surface des substrats qui devraient conduire, comme dans le cas de métaux évaporés, à une croissance Volmer-Weber.

Par ailleurs, la présence d'une interphase entre le dépôt PECVD et le substrat, bien que reconnue par la communauté scientifique, n'a pas encore été expliquée autrement que par une hypothèse. Nous nous sommes donc fixés comme objectifs :

- De déterminer le mode de croissance de couches SiO_x PECVD sur polymères et de le comparer à celui observé dans le cas de couches évaporées.
- De déterminer quelles sont les espèces actives énergétiques qui affectent le plus le substrat durant le plasma de dépôt.
- De vérifier l'hypothèse concernant la formation de l'interphase, hypothèse basée sur une compétition ablation/dépôt.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.

2.1 Introduction.

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les différents dispositifs de dépôt utilisés. Pour chacun d'entre eux, une description théorique succincte est proposée. Le lecteur désirant de plus amples informations est invité à consulter les références citées.

Nous nous attacherons tout d'abord à l'évaporation réactive de SiO. Puis, après quelques rappels généraux sur l'état plasma, nous aborderons les cas particuliers des dépôts (PECVD) dans des plasmas RF puis RCER.

Enfin, les quatre polymères agissant comme substrats lors de nos travaux feront l'objet chacun d'une sous-section de ce chapitre.

2.2 L'évaporation réactive de SiO.

2.2.1 Généralités.

Le dépôt de couches minces par évaporation, découvert en 1857 par Faraday [68] constitue avec la pulvérisation [69], la famille des dépôts physiques en phase vapeur ("PVD") [40]. Ces derniers consistent à extraire des atomes ou des groupements d'atomes à une source de matière et les déposer sur un substrat. Cette technique ne fait donc intervenir aucune réaction chimique majeure, contrairement aux méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ("CVD", voir section 2.3).

Le principe de l'évaporation est bien plus simple que celui de la pulvérisation. Il est basé sur l'équation de Clausius-Clapeyron [70] qui prédit l'équilibre thermodynamique entre la vapeur d'un matériau et son état solide ou liquide. En d'autres termes, l'évaporation tire bénéfice de la forte augmentation de la pression de vapeur saturante d'une substance

lorsque la température de cette dernière s'élève, propriété résumée par la loi d'Arrhénius suivante :

$$\text{Log } p = -\frac{\Delta H_e}{RT} + I \quad (2.1)$$

Avec p : Pression de vapeur saturante du matériau.

ΔH_e : Enthalpie d'évaporation du matériau.

T : Température du matériau.

I : Constante d'intégration.

Ainsi, si une source est placée dans une chambre sous ultra-vide ($\leq 10^{-6}$ Torr), et si sa température est assez élevée, des atomes peuvent s'en échapper puis se déplacer dans le vide selon la théorie cinétique des gaz, pour finalement se déposer sur le substrat.

Il existe par ailleurs deux régimes distincts d'évaporation, qui dépendent de l'état physique de la source (solide ou liquide) lors du dépôt. Une règle approximative mais largement employée mentionne qu'une fusion de la source est requise si la matière considérée ne possède pas une pression de vapeur saturante supérieure à 10^{-3} Torr à sa température de fusion : c'est le cas de la majeure partie des métaux. Cependant, les éléments tels que le silicium, le fer ou le titane montrent des pressions bien suffisantes avant d'atteindre leur point de fusion : ils sont donc sublimés lors de l'évaporation.

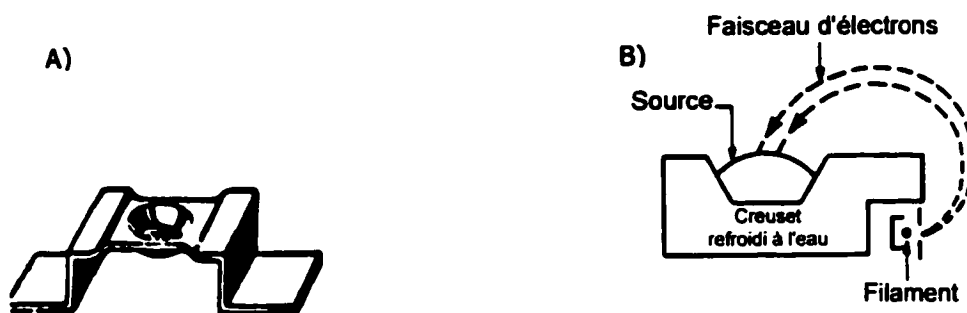


**Figure 2.1 : (a) Creuset classique pour évaporation par effet Joule et
b) évaporation par faisceau électronique [40].**

Deux méthodes de chauffage de la source sont communément utilisées (Figure 2.1). La première consiste à placer des granulés massifs dans un creuset ou un filament chauffé par effet Joule. Ces derniers sont élaborés en métaux réfractaires (tungstène, tantale, graphite, etc...) dont le point de fusion est bien au-dessus de la température d'opération. Cette méthode, simple et peu onéreuse lorsqu'appliquée sur de petites échelles, est difficilement envisageable pour de grandes masses de source (problèmes d'homogénéité de chauffage,...). Pour de telles situations, les faisceaux d'électrons énergétiques font maintenant autorité dans le milieu industriel. Ils sont issus de filaments qui émettent un fort courant (de l'ordre de l'ampère) d'électrons qui sont accélérés et déviés grâce à un champ électrique et magnétique (Figure 2b). Ayant acquis une énergie de plusieurs keV, ils viennent frapper localement la source qui est ainsi sublimée, alors que le creuset est refroidi à l'eau. Lorsque la cible est large, des canons à électrons produisant des faisceaux très intenses focalisés ($\approx 10 \text{ kW/cm}^2$) balayent la surface de la source afin d'assurer l'homogénéité du dépôt.

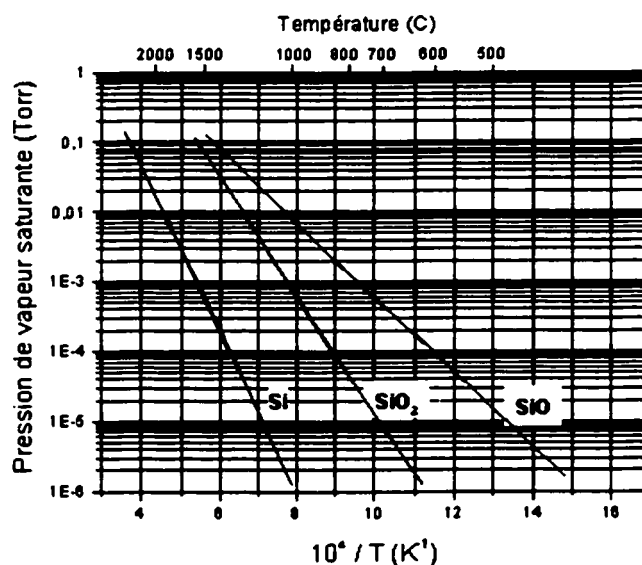


Figure 2.2 : Evolution de la pression de vapeur saturante des Si, SiO et SiO₂ en fonction de leur température [40][72].

L'évaporation de SiO_x a connu un essor considérable au début des années 1990, poussé par l'industrie de l'emballage alimentaire. La source généralement adoptée aujourd'hui n'est pas du SiO_2 comme l'on pourrait s'y attendre, mais du SiO . En effet, le monoxyde de silicium permet de travailler à des températures bien moindres, comme l'illustre la Figure 2.2 : par exemple, la pression de vapeur saturante minimale d'évaporation (10^{-4} Torr) est obtenue dès 600°C pour le SiO alors qu'il faut chauffer à plus de 850°C le SiO_2 pour obtenir la même pression. Par ailleurs, le SiO est évaporé en régime de sublimation alors que le SiO_2 est généralement semi-fondu, ce qui accroît les difficultés de contrôle du procédé.

Il est cependant évident que l'évaporation de SiO ne conduit pas naturellement à des films de SiO_x , avec x proche de 2. Pour ce faire, les molécules de SiO doivent traverser un nuage d'oxygène, dont la pression partielle est ajustée en fonction de la stœchiométrie souhaitée. Cette oxydation est extrêmement rapide dans le cas du SiO , composé très instable : une pression de 10^{-6} Torr d' O_2 est suffisante pour obtenir des films de $\text{SiO}_{1,5}$ [71]. Ce type d'évaporation, avec une réaction chimique simple en phase gazeuse, est appelé évaporation réactive [72].

Enfin, il paraît intéressant de mentionner ici l'état de l'art de l'évaporation en milieu industriel. L'entreprise Leybold Systems GmbH semble avoir développé la machine la plus performante actuellement. Destinée à traiter des rouleaux de films plastiques d'une largeur de 210 cm, elle dépose des couches minces de quelques dizaines de nanomètres de SiO_x par évaporation par faisceaux d'électrons, sur un substrat défilant à 530 mètres par minute [73].

2.2.2 Évaporateur utilisé.

Le système utilisé (représenté sur la Figure 2.3) est un montage classique d'évaporation. Les granulés de SiO pur à 99,99% sont placés dans un creuset en tantale (température de

fusion : 3000°C) résistif, qui est chauffé par le passage d'un courant électrique intense (35 ampères).

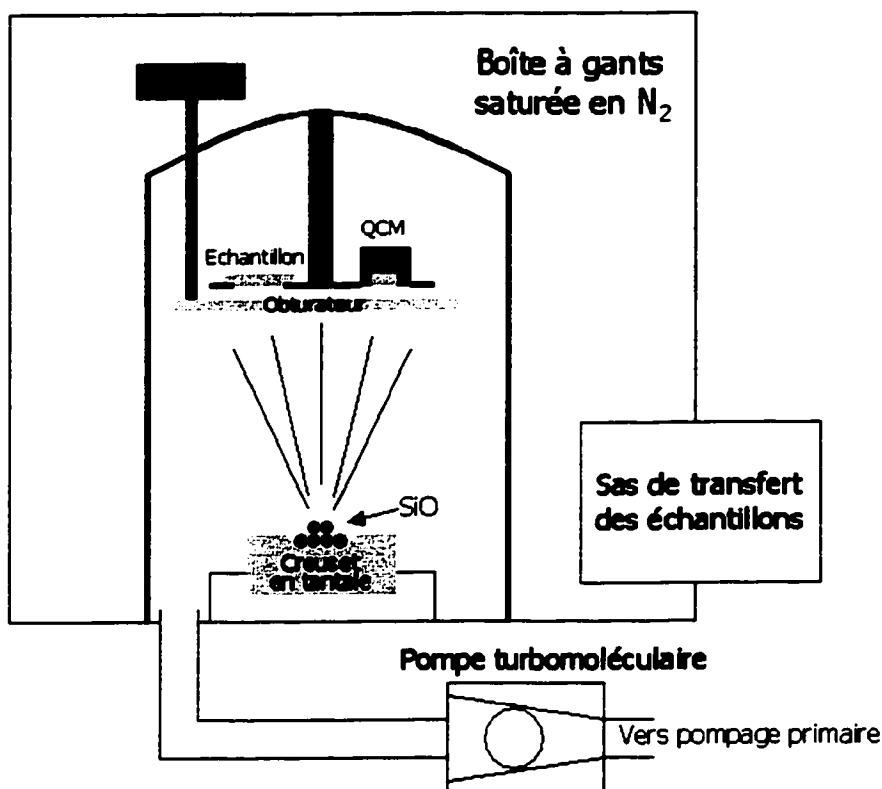


Figure 2.3 : Schéma du système d'évaporation de SiO .

Le vide sous la cloche est maintenu constant autour de 10^{-7} Torr grâce à une pompe turbomoléculaire. Par ailleurs, dans le but d'éviter toute contamination, une boîte à gants saturée en azote englobe la cloche. Les concentrations relatives d' O_2 et de H_2O dans la boîte sont contrôlées en temps réel et maintenues inférieures respectivement à 2 et 10 ppm. Ainsi, les pressions résiduelles de ces gaz dans la cloche sont d'environ $5 \cdot 10^{-14}$ Torr pour l' O_2 et 10^{-15} Torr pour H_2O . La vitesse de dépôt a été choisie égale à 0,05 nm/s pour l'ensemble des évaporations, et contrôlée précisément grâce à une micro-balance à quartz (QCM). Enfin, un obturateur actionné manuellement permet de fixer la durée du dépôt indépendamment du cycle de chauffage de la source.

Nous avons constaté que malgré la distance importante (≈ 20 cm) existant entre les échantillons polymériques et le creuset, le rayonnement émis par ce dernier pouvaient s'avérer dangereux pour les substrats. En effet, seul le Kapton a pu supporter des temps de dépôt supérieurs à 100 secondes sans fondre.

Par ailleurs, la stœchiométrie des couches élaborées par cette méthode, analysée par XPS, peut paraître quelque peu surprenante. Tout d'abord, la concentration en carbone avoisine les 15 % : ceci peut être expliqué par le fait que la cloche est régulièrement utilisée pour évaporer des matières organiques luminescentes (Alq3...). Des traces de ces dernières peuvent rester présentes sur les parois de l'enceinte, puis désorber lors du chauffage par rayonnement. Par ailleurs, le rapport Si/O a été trouvé égal à 1,45 alors que les pressions résiduelles d'oxygène et de vapeur d'eau sont théoriquement très faibles sous la cloche. Nous pensons que l'oxydation du SiO durant l'évaporation est principalement due à la désorption des gaz contenus dans le polymère. En effet, ces matériaux sont connus pour leur capacité à retenir des espèces gazeuses. En outre, il n'est pas rare, par exemple, d'observer des augmentations de pression de près de deux ordres de grandeur lorsqu'on introduit quelques millimètres carrés de polymère dans la chambre d'analyse d'un XPS.

2.3 Dépôts PECVD par plasma radio-fréquence.

2.3.1 Généralités.

La littérature décrit généralement le plasma comme étant le quatrième état de la matière, et le plus répandu dans l'univers (plus de 99% de sa masse connue) . D'un point de vue scientifique, les plasmas peuvent généralement être décrits comme des gaz quasi-neutres, composés de particules chargées et non chargées, caractérisées par un comportement collectif [74]. Ce dernier terme signifie que la cinétique de ce gaz ne peut pas être simplement décrite par une théorie purement mécanique : les charges des

particules et leur influence sur le mouvement des autres particules doivent être prises en compte.

La paternité de la découverte des plasmas et de la première utilisation de cette dénomination physique appartient à I. Langmuir, qui travaillait dès le début des années 1920 sur les décharges dans le vide [75]. Depuis, les plasmas ont connu une croissance technologique drastique, initiée à la fin des années 1960 par l'envolée de l'industrie micro-électronique. On estime aujourd'hui que 40% des appareillages présents dans une entreprise de fabrication de micro-composants font appel à la technologie plasma. En outre, les plasmas sont maintenant indispensables dans des secteurs aussi divers que l'automobile, le textile, les télécommunications, l'emballage alimentaire, l'imprimerie...

Un plasma est obtenu lorsqu'une quantité d'énergie apportée à un gaz est suffisante pour causer l'ionisation de ce dernier. Cette source d'énergie est généralement électrique, mais elle peut également être optique (plume créée lors d'une ablation laser), thermique...

Dans le cas d'une excitation électrique, la majeure partie de l'énergie transférée est conférée aux électrons, qui entrent alors en collision avec les molécules du gaz. Si leur énergie est suffisante, ils fragmentent puis ionisent ces molécules, libérant des ions ainsi que des électrons supplémentaires.

On appelle "densité" d'un plasma, le nombre d'espèces chargées (par exemple les électrons) par unité de volume. Dans la mesure où un plasma est quasi-neutre, on estime que le nombre d'électrons n_e est égal au nombre d'ions n_i . Par ailleurs, on appelle "degré d'ionisation" la proportion d'espèces neutres ionisées. Le tableau 2.1 reporte les valeurs typiques de ces deux grandeurs pour les deux types de plasma utilisés dans nos travaux de recherche, à savoir les plasmas RF et RCER. Il est important de noter ici que les décharges RCER ont une population d'ions environ 100 fois supérieure à celle des décharges RF et un degré d'ionisation de trois ordres de grandeur supérieur.

Type de plasma	Pression (Torr)	Densité ionique (cm ⁻³)	Degré d'ionisation
RF	10 ⁻¹ -10 ⁻²	10 ⁷ -10 ¹⁰	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴
RCER	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁹ -10 ¹²	10 ⁻² -10 ⁻¹

Tableau 2.1 : Comparaison de certains paramètres des plasmas RF et RCER.

La configuration la plus simple d'un réacteur RF consiste en deux électrodes planes parallèles placées sous vide (Figure 2.4). Entre le générateur et le réacteur se trouve un adaptateur d'impédance. Ce dernier a pour but d'assurer qu'un maximum de la puissance fournie par le générateur soit absorbée par le plasma, et donc qu'un minimum d'énergie ne soit réfléchi par la décharge. Dans la majorité des cas, cet appareil contient une bobine d'inductance fixe et des condensateurs de capacité variable : un tel couplage d'impédance s'appelle "couplage capacitif".

Bien que la plage des radio-fréquences est classiquement comprise entre 1MHz et quelques centaines de MHz, les normes internationales d'usage des ondes électromagnétiques imposent aux secteurs industriel, scientifique et médical l'usage de deux fréquences exclusives standard : 13,56 et 27,12 MHz.

Or, ces deux fréquences sont supérieures à la fréquence plasma ω_i des ions et inférieures à la fréquence plasma ω_e des électrons, définies comme suit [76] :

$$\bullet \quad \omega_e = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \cdot \epsilon_0}} \quad \text{ex : } \omega_e / 2\pi = 0,9 \text{ GHz pour } n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad (2.2)$$

$$\bullet \quad \omega_i = \sqrt{\frac{e^2 n_i}{m_i \cdot \epsilon_0}} \quad \text{ex : } \omega_i / 2\pi = 3,3 \text{ MHz pour l'argon avec } n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3} \quad (2.3)$$

Avec m_i, m_e : Masses respectives des ions et des électrons.

e : Charge d'un électron.

n_i, n_e : Densités respectives des ions et des électrons.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

En d'autres termes, en raison de leur plus faible masse, les électrons suivent le champ électrique alors que les ions dérivent dans le vide indépendamment de l'excitation électrique.

Ce rapport de masse important a également pour conséquence que la mobilité μ_e des électrons est nettement plus importante que la mobilité μ_i des ions, comme l'illustre l'équation proposée par Chen [77]:

$$\frac{\mu_e}{\mu_i} = 7,64.m_i^{0.46} \quad (2.4)$$

Ainsi, lorsqu'un corps est introduit dans un plasma (sans contact avec les parois), les électrons ont tendance à atteindre plus rapidement sa surface que les ions positifs. Afin d'assurer un courant de charges nul, un champ électrique se crée autour du corps de manière à retarder les électrons et attirer les ions. La surface de ce corps présente donc un potentiel V_f (potentiel dit "flottant") inférieur au potentiel V_p du plasma : cette région de déplétion est appelée la "gaine".

Si la surface en contact avec le plasma est plane et si la fonction de distribution en énergie des électrons est Maxwellienne, la différence de potentiel à travers la gaine peut être exprimée par [76] :

$$V_p - V_f = \frac{k.T_e}{2e} \left(\log \frac{m_i}{2\pi.m_e} \right) \quad (2.5)$$

Avec k : Constante de Boltzmann.

T_e : Température des électrons.

Ce phénomène se retrouve au niveau des électrodes d'un plasma capacitif RF, lorsque la surface de la cathode est égale à celle de l'anode (Figure 2.4). Cependant, lorsque les

surfaces des électrodes ne sont pas égales, un phénomène non symétrique apparaît, donnant lieu à ce qu'on appelle communément une "autopolarisation" de la cathode.

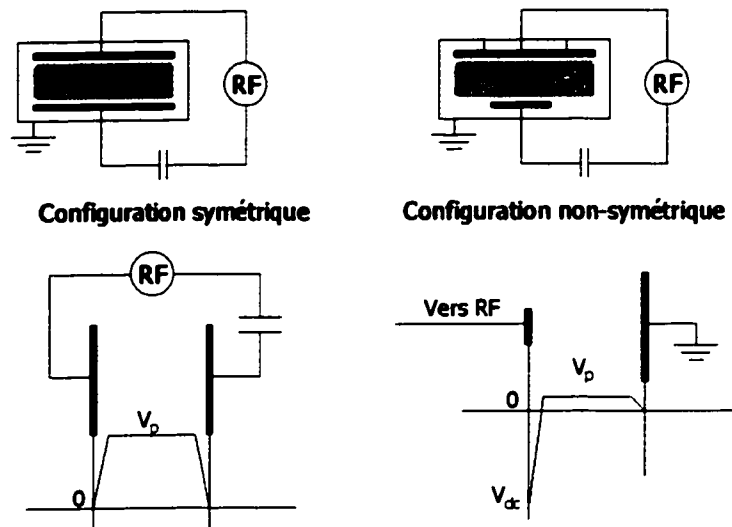


Figure 2.4 : Illustration de l'autopolarisation dans des configurations symétrique et non-symétrique [74].

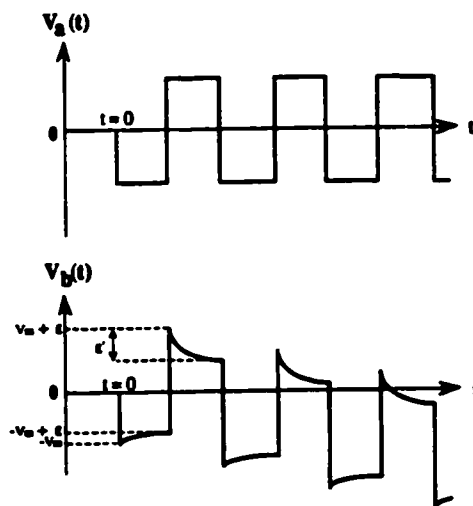


Figure 2.5 : Détail de la formation de l'autopolarisation sur la cathode d'une configuration non-symétrique [82].

Pour expliquer son apparition, considérons la Figure 2.5 : un générateur fournit une tension alternative $V_a(t)$ d'amplitude crête-à-crête $2V_m$ et de période T . A $t = 0$, la capacité de l'adaptateur d'impédance est déchargée. Donc lorsque V_a prend la valeur négative $-V_m$, la tension de la cathode $V_b(t)$ fait de-même. Si V_m est suffisamment élevée, la décharge est initiée et l'électrode est bombardée par des ions positifs, attirés par le potentiel négatif de l'électrode. La capacité se charge alors et V_b augmente progressivement d'un ε . A la demi-période, V_a augmente de $2 V_m$ et V_b passe à $V_m + \varepsilon$. Elle attire donc cette fois les électrons. Or, ces derniers ont une mobilité bien plus importante que les ions, donc V_b diminue d'un ε' bien plus important que ε . Ainsi, après quelques périodes, V_b se stabilise autour de la tension d'autopolarisation V_{dc} , qui, bien entendu, est négative.

Il est aisé de comprendre que ce phénomène est directement relatif à l'étendue de la surface des électrodes, c'est-à-dire à leur capacité à collecter les porteurs de charge. Koenig et Maissel [78] ont étudié le rapport entre les aires A et les voltages V des électrodes, concluant que :

$$\frac{V_{\text{electrodeA}}}{V_{\text{electrodeB}}} = \left(\frac{A_{\text{electrodeB}}}{A_{\text{electrodeA}}} \right)^4 \quad (2.6)$$

Finalement, mentionnons que lorsqu'un ion provenant du plasma traverse la gaine (supposée non collisionnelle) pour atteindre le substrat placé sur la cathode, il aura alors une énergie $E_{i, \max}$ égale à :

$$E_{i, \max} = |V_p - V_{dc}| \quad (2.7)$$

Ce bombardement ionique joue un rôle important dans les procédés plasma, par exemple lors de la gravure anisotrope, de la PECVD de couches denses etc, ...[72].

2.3.2 Réacteur utilisé.

Le réacteur utilisé lors de nos travaux est un réacteur modulable de taille pilote. Il possède une partie fixe qui contient un élément de chambre à vide ainsi que l'ensemble de l'équipement secondaire (groupe de pompage, débitmètres, ...) et une partie amovible, choisie en fonction du type de fonctionnement sélectionné.

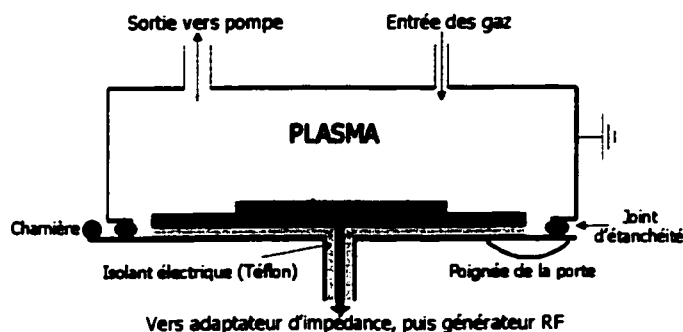


Figure 2.6 : Schéma en coupe du réacteur RF en configuration statique.

En mode statique, une simple porte montée sur des charnières permet de fermer la chambre à vide. Cette porte supporte la cathode par laquelle est appliquée l'excitation RF. Elle est isolée électriquement de la porte par une plaque isolante en Téflon, car la porte et le reste de la paroi du réacteur sont reliés à la masse (Figure 2.6). La surface utile de la cathode est d'environ 550 cm^2 , ce qui nous a permis de traiter de larges échantillons.

En mode appelé dynamique, la porte est remplacée par une chambre adjacente, comme illustré sur la Figure 2.7. Cette chambre contient deux bras verticaux motorisés sur lesquels sont installés des rouleaux de film polymérique. Cette géométrie permet donc de faire défiler le film dans la décharge. Bien entendu, la vitesse du défilement du film détermine la durée d'exposition au plasma et, par voie de conséquence, l'épaisseur de la couche déposée. En outre, lors du défilement, les polymères sont en contact direct avec la cathode : cette dernière est refroidie à l'eau afin d'éviter un échauffement excessif du substrat polymère.

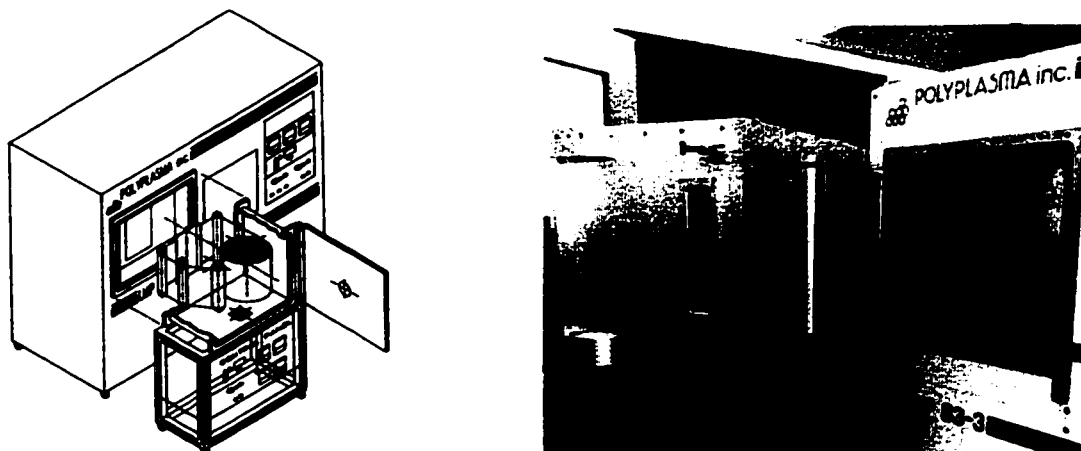


Figure 2.7 : Schéma et photographie du réacteur RF en configuration dynamique [39].

Deux types de couches minces ont été déposés dans ce réacteur, à savoir :

- du SiO_2 qui représente la majeure partie de nos dépôts. Le mélange gazeux dans ce cas contient de la vapeur de hexaméthylsiloxane (HMDSO), de formule $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, de l'oxygène et de l'argon. L'argon est ici utilisé car il possède un état métastable à 11,6 eV qui participe grandement à la fragmentation de l'organosilicié. L'hélium peut également être utilisé à cet effet, tout en sachant qu'il semble en plus avoir la vertu de limiter la formation de "poudre" [79]. Les gaz mentionnés ont été mélangés dans un rapport 1/6/3 respectivement, pour une pression totale de 80 mTorr. La puissance délivrée par le générateur a toujours été réglée de manière à avoir une autopolarisation à la cathode $V_b = -250$ Volts, moyennant une très bonne adaptation d'impédance et un minimum d'énergie réfléchi. Cette puissance se situait autour de $P=80$ Watts. Enfin, l'ensemble des paramètres ayant été conservés identiques lors de toute l'étude, la vitesse de dépôt fut, elle aussi, constante, s'élevant à 1 nm/s.
- du SiN , déposé dans des conditions expérimentales très comparables à celle du SiO_2 . Seule la composition du gaz est différente, étant constituée de silane (SiH_4), d'ammoniac (NH_3) et d'argon dans un rapport 1/3/1. Dans ce cas, la vitesse de dépôt s'élève à 0,8 nm/s.

Précisons également que l'ensemble des opérations de gravure nécessaires à la caractérisation des couches PECVD (voir chapitre 3.3) déposées en RF ont été réalisées dans ce même réacteur, suivant les conditions mentionnées dans le tableau récapitulatif suivant :

	SiO ₂	SiN	Gravure
Mélange gazeux	HMDSO - O ₂ - Ar	SiH ₄ - NH ₃ - Ar	O ₂
Proportions respectives	1 - 6 - 3	1 - 3 - 1	1
Pression d'opération	80 mTorr	80 mTorr	100 mTorr
Puissance RF	80 W	80 W	80 W
Autopolarisation	-250 V	-250 V	-250 V

Tableau 2.2 : Paramètres plasma RF pour les dépôts de SiO₂, de SiN et pour la gravure.

2.4 Dépôts PECVD par plasma RCER.

2.4.1 Généralités.

Les plasmas à Résonance Cyclotronique Electronique Répartie (RCER) appartiennent à la classe de plasma appelés "magnétoplasma". Il s'agit de décharges qui utilisent non seulement un champ électrique progressif, mais aussi un champ magnétique statique.

Ces réacteurs ont été particulièrement développés par A. Durandet et al. [80][81] vers la fin des années 1980 et principalement destinés à l'industrie de la microélectronique.

Leur principe consiste à superposer un champ magnétique à un plasma afin que les électrons suivent des trajectoires non pas linéaires mais hélicoïdales. Ainsi, la distance parcourue par un électron entre deux collisions est plus grande qu'en ligne droite, donc les collisions avec les espèces neutres sont plus nombreuses et les taux de fragmentation et d'ionisation sont plus importants. Par ailleurs, ce phénomène est particulièrement intense lorsque la fréquence de l'onde électrique incidente est égale à la fréquence de giration des électrons dans le champ magnétique :

$$\text{Soit } f = f_{ge} = \frac{e \cdot B}{2\pi \cdot m_e} \quad (2.8)$$

Avec

- e : Charge de l'électron.
- B : Champ magnétique.
- m_e : Masse de l'électron.
- f : Fréquence du champ électrique.
- f_{ge} : Fréquence de giration de l'électron dans le champ magnétique.

Lorsque la résonance est obtenue, les électrons voient un champ électrique constant : ils sont donc continuellement accélérés. Dans le cas d'une excitation micro-onde (2,45 GHz), cette résonance est atteinte pour un champ magnétique de 87,7 mT.

La géométrie la plus répandue de ce type de réacteur est illustrée sur la Figure 2.8. Une cage magnétique multipolaire est constituée de huit aimants permanents identiques et régulièrement répartis sur la surface extérieure de la chambre en acier inoxydable. Leur polarité est alternée afin de créer un miroir magnétique. Ce dernier a pour objectif de confiner la décharge plasma et ainsi de limiter la diffusion des espèces chargées vers les parois du réacteur.

Le champ électrique micro-onde est introduit au moyen d'applicateurs filaires (antennes) disposés parallèlement aux aimants, comme représenté sur la Figure 2.8. Les zones de résonance cyclotronique électronique (RCE) se situent entre les antennes et les aimants (ou légèrement au-delà des antennes). Elles correspondent à la surface à 87,7 mT, plus ou moins 10 % [81]. Les électrons primaires hautement énergétiques qui y sont créés, sont directement confinés dans les "festons" (voire Figure 2.9). Ceux-ci, au nombre de huit, représentent la zone la plus active du plasma, délimitée par deux lignes de champ magnétique. Les espèces qui y sont créées par collision avec les électrons rapides présents, diffusent vers l'intérieur du réacteur : la zone centrale est donc homogène, quasi-neutre, et peuplée d'électrons relativement froids (3-6 eV) et d'ions de faible énergie (10-20 eV).

Les principaux avantages des ces réacteurs sont :

- La possibilité d'amorcer le plasma dans une large gamme de pression (entre 10^{-5} et 10^{-2} Torr), en raison du fort taux d'ionisation dans les festons.
- La réduction de l'interaction plasma-paroi grâce à la présence du miroir magnétique.
- L'accessibilité à une homogénéité plus grande lors d'un traitement de surface, en raison de l'étendue de la zone centrale.
- La possibilité de contrôler l'énergie des ions incidents indépendamment des autres caractéristiques du plasma (en ajoutant une polarisation RF sur le porte-substrat).

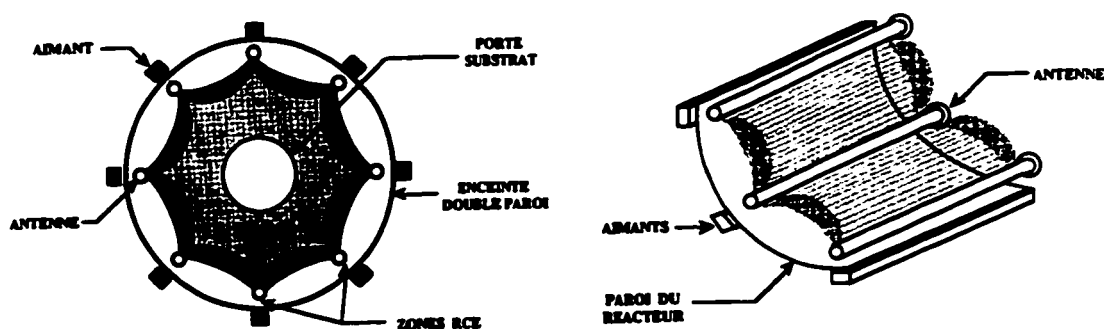


Figure 2.8 : Vue en coupe d'un réacteur RCER et vue en perspective du couplage aimants-antennes [82].

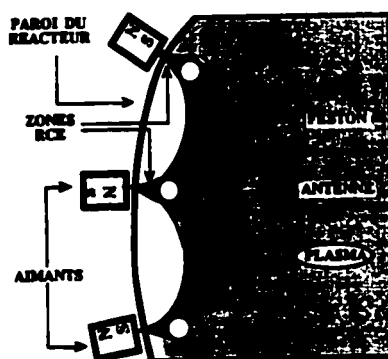


Figure 2.9 : Principe de fonctionnement de la source RCER [82].

2.4.2 Réacteur utilisé.

Le réacteur RCER utilisé durant nos travaux est illustré schématiquement sur la Figure 2.10. Il correspond exactement à la géométrie décrite au paragraphe précédent. En outre, les aimants (Samarium-Cobalt dans notre cas) et les antennes n'occupent que la moitié supérieure de la chambre (d'un diamètre intérieur de 250 mm), afin de permettre l'existence d'une zone dite de "post-décharge".

Les antennes sont ici constituées de deux tubes coaxiaux en acier inoxydable, permettant leur refroidissement par circulation d'eau. Elles sont reliées à un générateur micro-onde par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance réglable manuellement.

Par ailleurs, le circuit électrique contient également un circulateur à charge adaptée de $50\ \Omega$ refroidie à l'eau, afin d'absorber la puissance réfléchie par le système.

La présence du sas permet d'introduire un échantillon sans casser le vide dans la chambre de dépôt. La pression de base peut ainsi être conservée relativement basse (10^{-6} Torr), et la pollution de la chambre peut être limitée.

Contrairement au cas des dépôts PECVD exécutés dans le réacteur RF, le mélange gazeux utilisé ici ne contient que de l'oxygène et du HMDSO. Il a été effectivement prouvé dans le passé [82], qu'un tel mélange pouvait donner des dépôts de stœchiométrie très proche de la silice, dès le moment où le ratio $O_2/HMDSO$ est de 9/1. Ceci est dû au fait que le taux de fragmentation des molécules est très élevé dans ce type de plasma très dense. Nous avons donc procédé aux dépôts avec ce ratio 9/1 (sous une pression de 2 mTorr), dans la mesure où une augmentation de la quantité d'oxygène n'aurait quasiment pas changé la composition de la couche, mais aurait réduit inutilement la vitesse de dépôt [82].

Précisons enfin que lors de tous les dépôts dans ce réacteur, les substrats furent placés sur un porte échantillon maintenu au potentiel flottant. Ainsi les ions incidents possédaient une énergie d'environ 10 eV.

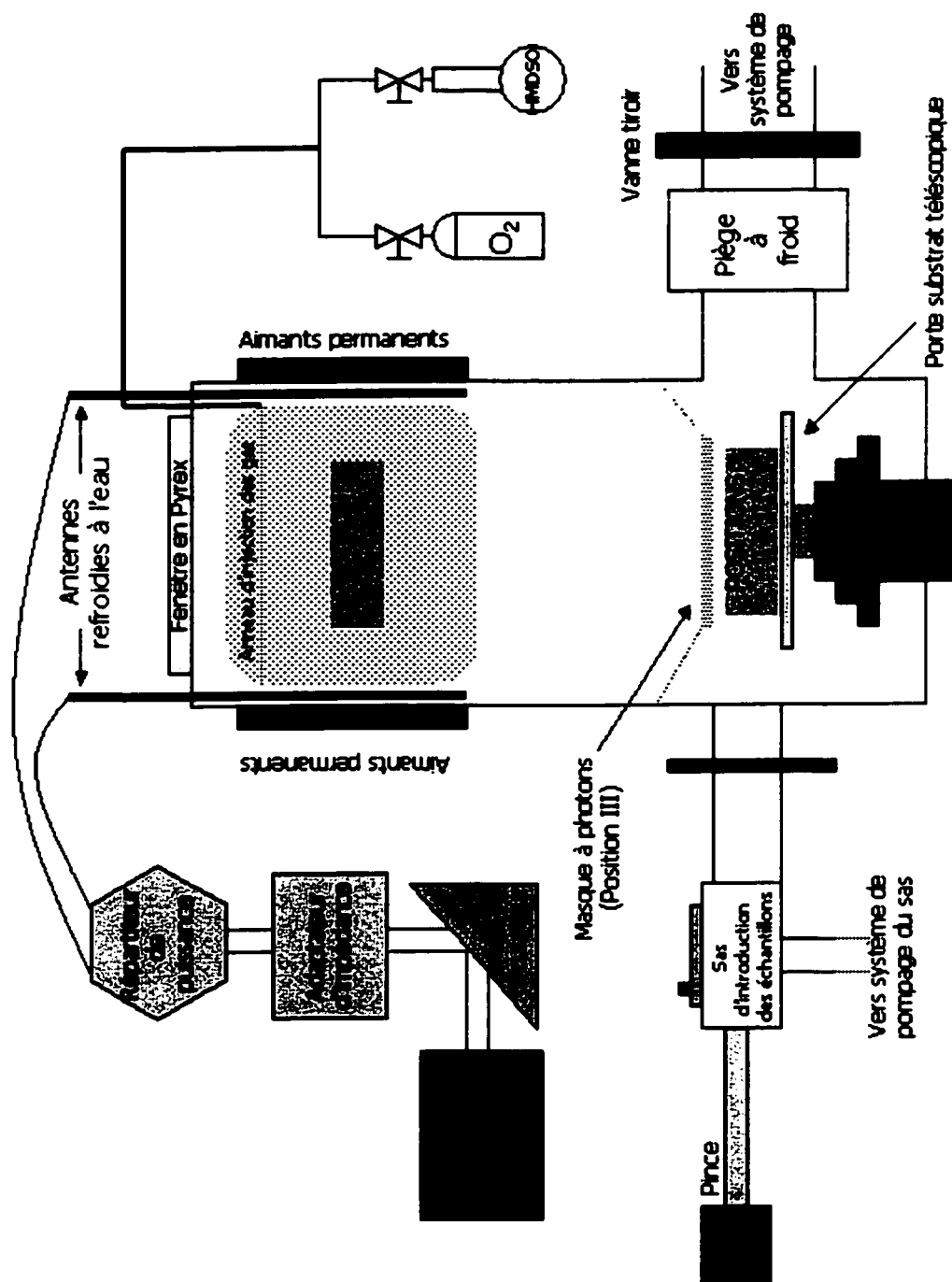


Figure 2.10 : Schéma du réacteur RCER utilisé.

En outre, ce réacteur possède un porte-substrat "télescopique", qui nous a permis de travailler dans trois positions différentes :

- **Position I :** l'échantillon est placé directement dans la zone de décharge, confinée par les aimants permanents. La surface est donc exposée à toutes les espèces actives et énergétiques créées dans le plasma, à savoir les ions, les photons VUV et les neutres réactifs.
- **Position II :** l'échantillon est cette fois placé à 18 cm sous l'extrémité inférieure des antennes, qui correspond également à l'extrémité des aimants. Il est donc dans la zone de "post-décharge". La longueur de diffusion des ions pouvant être estimée à moins de 10 cm [76], on a considéré qu'en cette position, l'échantillon n'était plus qu'exposé aux photons VUV et aux neutres réactifs.
- **Position III :** le substrat est toujours en "post-décharge", mais il est protégé de l'émission VUV par un masque. Ce dernier, simple gaufre de silicium de 500 μ m d'épaisseur et de 10 centimètres (4 pouces) de diamètre, est suspendu à 8 centimètres au-dessus du substrat polymère. Ainsi, dans ce dernier cas, le substrat ne voit que les neutres réactifs, qui arrivent à diffuser malgré le faible espace existant entre la paroi et le masque.

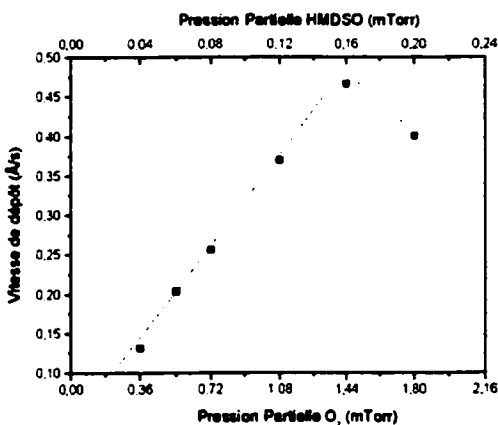


Figure 2.11 : Evolution de la vitesse de dépôt de SiO₂ en Position II (90% O₂, 10% HMDSO, 400W, 2mTorr).

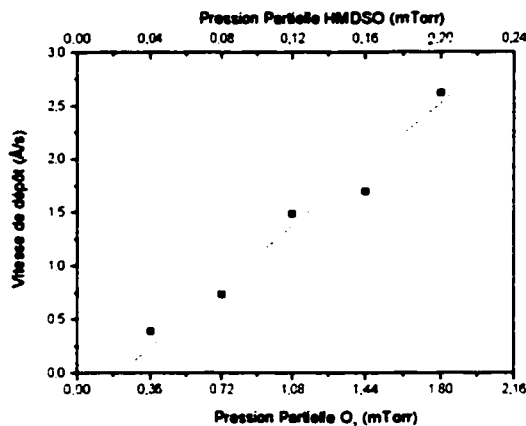


Figure 2.12 : Evolution de la vitesse de dépôt de SiO_2 en Position I (90% O_2 , 10% HMDSO, 400W, 2mTorr).

2.4.3 Contrôle des vitesses de dépôt.

Comme expliqué plus haut (section 1.3.2), afin de pouvoir objectivement comparer les types de croissance des différentes méthodes de dépôt choisies (PVD et PECVD), nous avons dû chercher à rendre quasi-constantes les vitesses de croissance. Cet effort a principalement été réalisé dans le cas de l'évaporation et de la PECVD dans les trois positions RCER.

De plus, nous avons cherché à toujours travailler dans les mêmes conditions de pression, de puissance et de mélange de gaz, pour les dépôts RCER. La Position III fut évidemment la position limitante. En effet, le masque à photons occupant une très grande surface, il a fortement entravé l'arrivée des espèces contribuant à la formation des dépôts. Nous avons donc choisi les paramètres conduisant à la vitesse de dépôt la plus importante dans cette position, à savoir une puissance $P_{MW}=400W$, une pression totale $p_t=2$ mTorr et un ratio, R' ($O_2/HMDSO$) de 9/1 comme indiqué plus haut.

Puis, il nous a fallu trouver un moyen de contrôler les vitesses de croissance dans les Positions II et I, sans faire varier ni P_{MW} , ni p_t , ni R' . La solution résidait bien évidemment en la variation des débits de gaz et la modification de la vitesse de pompage

grâce à la vanne tiroir (afin de garder la même pression) : ceci revient à modifier le temps de résidence des espèces dans le plasma. A notre grande surprise, l'influence de ce paramètre ne semble pas, jusqu'à ce jour, avoir fait l'objet d'une étude systématique. La littérature des dépôts de composés de silicium à partir de silane contient quelques informations sur le sujet [83], mais la littérature des mélanges organosiliciés en est vierge.

Les Figures 2.11 et 2.12 illustrent la variation de la vitesse de dépôt pour les Positions II et I, respectivement, en fonction des pressions partielles des gaz. Cette grandeur a été choisie comme référence car notre débitmètre HMDSO (vanne micro-fuite) ne nous a pas permis la détermination d'une valeur effective de débit. Les pressions partielles mentionnées ici ont donc été lues avec la vanne tiroir totalement ouverte : en considérant une vitesse de pompage égale pour les deux gaz, ces valeurs sont directement proportionnelles à des débits.

On peut tout d'abord constater qu'à toutes choses égales, la vitesse de dépôt en Position I est environ 4 fois supérieure à celle en Position II. Par ailleurs, les vitesses augmentent avec les débits, ce qui tend à prouver que le plasma consomme l'ensemble des précurseurs apportés. Cette règle est cependant contredite par le dernier point de la Figure 2.11, où la vitesse diminue lorsqu'on augmente le nombre d'espèces injectées. En outre, nous avons pu observer qu'en dépit du fait que le ratio $O_2/HMDSO$ reste constant, la couleur du plasma change drastiquement avec le temps de résidence. Nous n'avons malheureusement pas eu les moyens d'approfondir ce sujet, mais il semble que l'étude du temps de résidence des précurseurs dans un plasma d'organosiliciés pourrait être riche en renseignements sur la chimie de la décharge.

A la vue des Figures 2.11 et 2.12, et sachant que la vitesse de dépôt en Position III est de 0,016 nm/s (1,8 mTorr de O_2 , 0,2 mTorr de HMDSO) et de 0,05 nm/s dans le cas de l'évaporation, nous avons choisi :

- Pour la Position I un mélange (0,72 mTorr de O_2 , 0,08 mTorr de HMDSO) conduisant à une vitesse de 0,075 nm/s. (car la précision de la vanne micro-fuite

contrôlant le débit de HMDSO ne nous a pas permis de travailler de manière reproductible en dessous d'une pression résiduelle de 0,08 mTorr.)

- Pour la Position II, un mélange (1,44 mTorr de O₂, 0,16 mTorr de HMDSO) conduisant à la vitesse de dépôt presque égale à celle utilisée en évaporation, à savoir $\approx 0,047$ nm/s.

2.5 Les substrats polymères utilisés.

2.5.1 Le polypropylène.

Le polypropylène (PP) appartient à la classe de polymères appelée "polymères de commodité", qui regroupe les cinq polymères (polyéthylène basse et haute densité, polystyrène et le polychlorure de vinyle) [84] les moins chers (0,4 C\$/kg) et de loin les plus produits dans le monde : 100 millions sur les 102,2 millions de tonnes de plastiques fabriquées en 1990 [85]. Bien qu'aujourd'hui les polymères de commodité soient arrivés à maturation avec une croissance de production limitée de l'ordre de 3 à 5 % par année, le PP est en constante progression (+ 8 %), passant de 17 millions de tonnes en 1995 à 21 millions de tonnes en 1999 .

Découvert en 1954 [86], il occupe aujourd'hui une grande part de notre vie matérielle quotidienne. On le retrouve notamment dans les emballages alimentaires (pots de yaourt, films thermoscellables, plateaux thermoformés), et pharmaceutiques (tubes souple de dentifrice, flacons stérilisables). Mais son avenir semble se diriger vers l'industrie de l'automobile où il détrône lentement le PVC, ce qui explique sa forte croissance : citons en exemple la Fiat Tipo qui contient plus de 33 kg de PP !

Le PP est, comme l'ensemble des polymères utilisés dans cette étude, un thermoplastique [87]. Il est obtenu par la polymérisation du propylène, ce qui donne lieu à plusieurs conformations (Figure 2.13). Sa cristallinité dépend fortement de sa tacticité : elle est nulle pour un matériau atactique, mais peut atteindre 67% pour un PP isotactique pur.

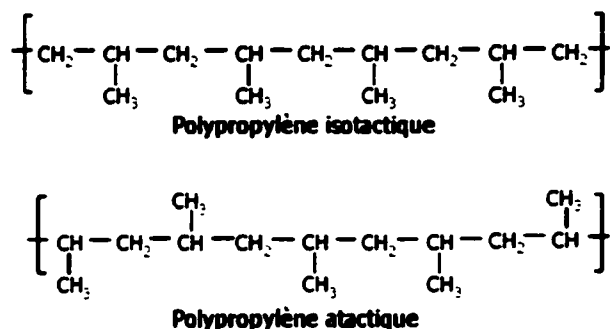


Figure 2.13 : Illustration de l'isotacticité et de l'atacticité du polypropylène.

Le PP supporte relativement bien les températures élevées ($T_f \approx 160-180^\circ\text{C}$) mais il est rapidement dégradé par le froid (-15°C). Sa température de transition vitreuse, T_g , est donnée dans le Handbook of Polymers à $-3,2^\circ$, mais elle fluctue suivant les sources d'information entre -30 et $+20^\circ\text{C}$. Par ailleurs, son indice optique est de 1.45 et sa densité varie entre 0,850 et 0,940 suivant sa cristallinité [25].

Pour notre recherche, nous avons utilisé du PP isotactique sous la forme d'un film de $38\mu\text{m}$ (1,5 mil) d'épaisseur, produit par l'entreprise "Hercules".

2.5.2 Le polycarbonate

Le polycarbonate (PC) appartient aux polymères appelés "techniques", qui est la classe de macromolécules située entre les "polymères de commodité" et les polymères dits "spécialisés". Par ailleurs, il fait partie de la famille des polyesters, caractérisées par la présence, dans leur motif de répétition, d'un groupement ester (Figure 2.14).

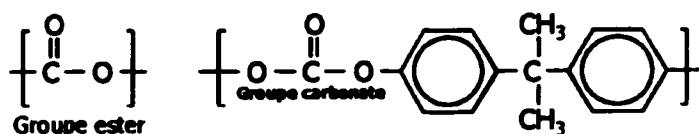


Figure 2.14 : Formules chimiques du groupement ester et du polycarbonate.

Découvert en 1898, sa production n'a débuté que tardivement (1953). Bénéficiant d'une très grande rigidité et d'une parfaite transparence, on le retrouve abondamment sous forme de boîtes diverses et de tubes à essais. Mais ses applications principales se situent aujourd'hui dans l'industrie des disques compacts (dont il compose la matière première) et des verres de lunettes organiques.

Le PC que nous avons utilisé lors de nos travaux fut du Lexan® de General Electric, qui se présente sous la forme d'un film de 175 µm d'épaisseur. Sa température de fusion se situe autour de 230°C et sa cristallinité entre 20 et 40 %.

2.5.3 Le polytéréphtalate d'éthylène.

A l'image du PC, le polytéréphtalate d'éthylène (PET) est un polyester qui appartient aux "polymères techniques". Découvert en 1941, il a été initialement commercialisé en 1952 par DuPont de Nemours sous l'appellation Mylar®), qui reste aujourd'hui encore le plus gros producteur mondial de PET, avec 300 000 tonnes par année.

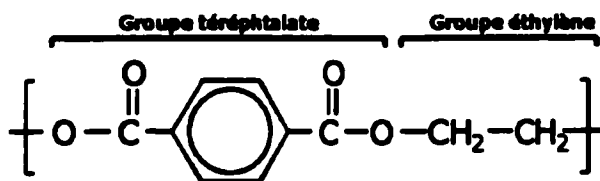


Figure 2.15 : Formule chimique du polytéréphtalate d'éthylène.

Ce polymère est abondamment utilisé pour la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses, mais on le retrouve principalement sous forme de films minces revêtus. Ces revêtements peuvent être des couches magnétiques (bande de cassette vidéo), des couches d'ITO (écrans tactiles) ou des barrières de perméation au gaz (voir section 1.2). Le PET est notamment apprécié pour sa relative bonne tenue en température (-70° à 150° C) , sa transparence, sa faible densité (1,39), mais surtout pour sa résistance au

passage des gaz, qui le porte au premier rang des films polymériques pour l'emballage de denrées alimentaires périssables (tableau 1.1).

Nous avons utilisé du Mylar® de qualité optique (de rugosité minimale) de 50µm (2mil) d'épaisseur. Ce substrat a la particularité d'avoir sur une de ses faces, une très forte concentration d'agent anti-bloquant (Figure 2.16). Ces inclusions ont pour objectif de séparer spatialement 2 spires successives sur un rouleau, afin d'éviter que les forces de Van der Waals ne les scellent entre elles.

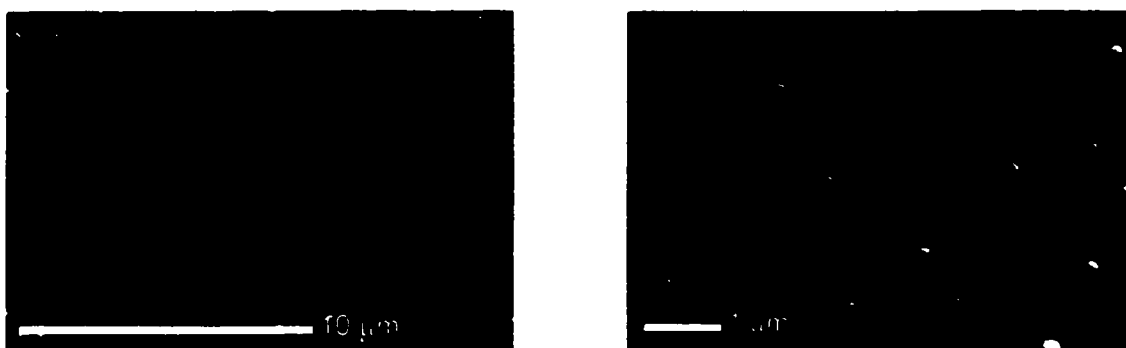


Figure 2.16 : Micrographies électroniques de la surface non optique du Mylar® .

2.5.4 Le polyimide.

Les polyimides sont des matériaux onéreux et à usage très spécifique, ce qui leur confère leur appellation de polymères de "spécialité". Un polyimide est une macromolécule qui contient un groupement imide, qui peut être soit linéaire, soit aromatique (Figure 2.17).

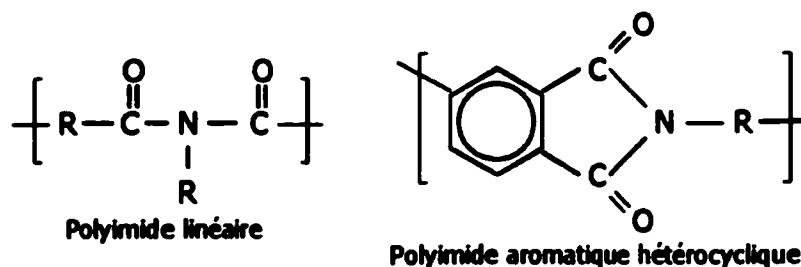


Figure 2.17 : Illustration des polyimides linéaire et hétérocyclique.

Dans notre cas, nous avons travaillé sur le Kapton-HN® de DuPont Teijin (50µm : 2 mil), représenté sur la Figure 2.18. Sa structure hautement aromatique lui confère des caractéristiques tout à fait particulières, notamment une très haute température de transition vitreuse (entre 360 et 400 °C), donc une très large plage thermique d'utilisation allant de -296°C à +400 °C (le Kapton® ne brûle pas et ne fond pas), une faible constante diélectrique (3,1), une très bonne résistance électrique et une densité relativement faible de 1,53.

Ce matériau est très utilisé dans les secteurs à forte valeur ajoutée, tels que l'industrie aérospatiale, spatiale, et la micro-électronique.

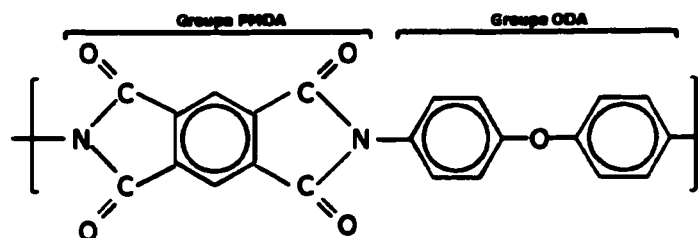


Figure 2.18 : Formule chimique du Kapton®.

2.6 Conclusion.

Au delà de décrire simplement une méthode expérimentale, l'intérêt de ce chapitre est d'accentuer des différences.

Tout d'abord, les différences entre le dépôt de couches minces par évaporation, processus purement physique, et les dépôts par plasma qui font intervenir des réactions chimiques complexes. Différences également entre les populations d'espèces énergétiques, qui distinguent notamment les trois positions utilisées dans le réacteur RCER.

Différences enfin entre les substrats polymériques, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.3.

Propriétés	PP	Lexan®	Mylar®	Kapton®
T_f (°C)	160	230	254	-
T_g (°C)	≈ -3	150	74	≈ 380
Indice optique n	1,470	1,586	1,580	1,790
Densité	0,85	1,20	1,39	1,53
Epaisseur (μm)	38	175	50	50
Qualité Optique	non	oui	oui	oui

Tableau 2.3 : Récapitulatif des caractéristiques des polymères utilisés.

CHAPITRE III

CHAPITRE III : METHODES DE CARACTERISATION.

3.1 Introduction.

La science des couches minces dispose aujourd'hui de moyens de caractérisation extraordinaires, tels que le ToF-SIMS qui permet d'analyser monocouche par monocouche la composition surfacique d'un échantillon ou le STM qui rend accessible l'observation directe d'atomes ou molécules. Cependant ces appareils, initialement compliqués à utiliser dans le cas simple de couches cristallines conductrices planes déposées sur des substrats de même type, sont souvent poussés dans leurs limites de fonctionnement lorsqu'il s'agit d'analyser des couches isolantes sur des polymères.

Notre étude se situe dans un cadre encore plus ultime : la caractérisation de telles couches à l'échelle sub-nanométrique.

Dans ce chapitre, trois techniques de mesure d'épaisseur et deux techniques d'analyse de chimie et de morphologie de surface sont présentées. L'objectif n'étant pas ici de pénétrer la théorie complète sous-jacente à chaque appareil, nous avons opté pour une description rapide des bases nécessaires à la compréhension de chaque méthode assortie d'une riche bibliographie.

Néanmoins, la RBS étant une partie importante de notre travail final, nous avons choisi de détailler cette technique afin que le lecteur puisse comprendre et interpréter les spectres fournis.

3.2 Mesure d'épaisseur.

3.2.1 Fluorescence X (XRF).

Lorsqu'une particule énergétique chargée est freinée dans un milieu, elle émet spontanément un continuum de photons X appelé "bremsstrahlung". Mais les rayons X sont également émis par un réarrangement électronique lorsqu'un électron de couche

profonde est extrait du sein d'un atome. Si l'état excité de l'atome est initialement provoqué par des rayons X primaires, le phénomène d'émission X par réarrangement est appelé "fluorescence" (voir Figure 3.23). L'XRF, X-Ray Fluorescence en anglais, est basée sur ce principe [88]. Comme illustré sur la Figure 3.1a, une source produit des RX qui viennent frapper l'échantillon à analyser. Ce dernier fluoresce alors et émet à son tour des photons énergétiques, dont l'énergie est caractéristique des éléments qui le composent.

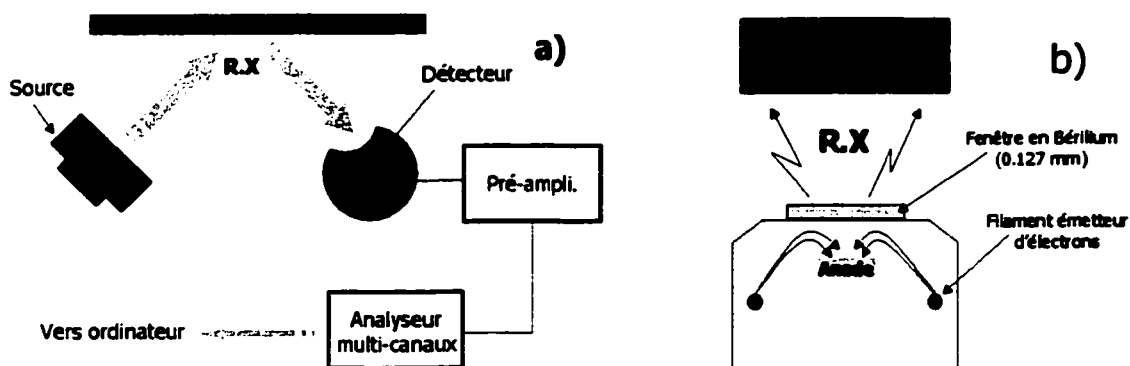


Figure 3.1 : Schéma (a) d'un banc de mesure XRF et (b) détail du fonctionnement de la source RX [89].

L'énergie des RX issus de la source est dépendante non seulement du matériau constituant l'anode (Figure 3.1b) mais aussi de l'énergie initiale des électrons qui la percutent. Dans l'appareil Lab X-3000 d'Oxford Instruments que nous avons utilisé, cette anode est composée de rhodium, dont la raie K_{α} se situe à 20,66 keV et la raie L_{α} à 2,70 keV. L'ensemble de la source se trouve sous vide, dans une enceinte close par une fenêtre de béryllium transparente pour les RX considérés. Le détecteur, quant à lui, est un détecteur classique Si(Li) comme dans le cas de la RBS, à la différence près qu'ici le potentiel face avant est de $-500V$. Egalement placé sous vide, il est en outre refroidi à l'azote liquide afin de réduire le bruit électronique. Enfin, un microprocesseur

placé en aval du système d'amplification permet de compter les événements détectés en fonction de leur longueur d'onde [89].

Dans la mesure où la XRF ne renseigne pas directement sur une épaisseur mais sur la quantité surfacique d'un élément, la mesure consiste à compter l'intensité du pic de Si obtenu en un temps fixé et de se référer à des standards dont l'épaisseur physique est connue. Cet outil revêt de nombreux avantages. Tout d'abord il est très facile d'utilisation et permet l'usage de tout type de substrats, flexibles ou rigides. Par ailleurs, il fournit des résultats satisfaisants après seulement quelques centaines de secondes de comptage, ce qui explique qu'il est souvent utilisé en milieu industriel.

Cependant, cet appareillage est particulièrement efficace pour détecter des éléments lourds comme les métaux, mais sa sensibilité est fortement limitée pour les éléments légers tels que le silicium. Ceci s'explique tout d'abord par le fait que la raie principale $K\alpha$ du Si se situe à 1,74 keV, énergie conséquemment absorbée par l'air. Or l'échantillon se trouve à pression atmosphérique, donc une quantité appréciable des RX de fluorescence est perdue avant d'entrer dans le détecteur. Par ailleurs, ce pic se superpose avec une raie de fluorescence de l'argon, ce qui ajoute un degré d'incertitude à la mesure.

Mais le principal problème provient de l'absorption des RX par le silicium. Cette propriété est dictée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_s = I_0 \cdot \exp(-x \cdot \mu \cdot \rho) \quad (3.1)$$

Avec I_s : intensité sortant d'une épaisseur x .

I_0 : intensité initiale avant de pénétrer le matériau.

μ : coefficient massique d'absorption.

ρ : densité du matériau traversé.

Or, μ varie par paliers, correspondant chacun à une transition caractéristique du matériau (Figure 3.2). Si les RX primaires sont beaucoup plus énergétiques que le seuil K par exemple, l'absorption est bien moindre que s'ils étaient proches du seuil. Or, l'anode de la source possède des raies discrètes : sa raie K_{α} se situe à 20,66 keV, soit bien au-delà des 1,74 keV de la raie K_{α} du Si. L'absorption est donc loin d'être optimisée, même si le spectre de la source possède un bremsstrahlung aux faibles énergies.

Enfin, la détection des éléments légers par cette méthode est limitée par la probabilité d'émission d'un photon de fluorescence par rapport à celle d'émission d'un électron Auger, comme le montre la Figure 3.3.

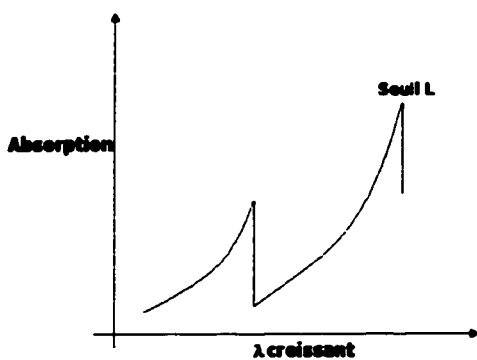


Figure 3.2 : Absorption d'un matériau en fonction de la longueur d'onde du RX incidents.

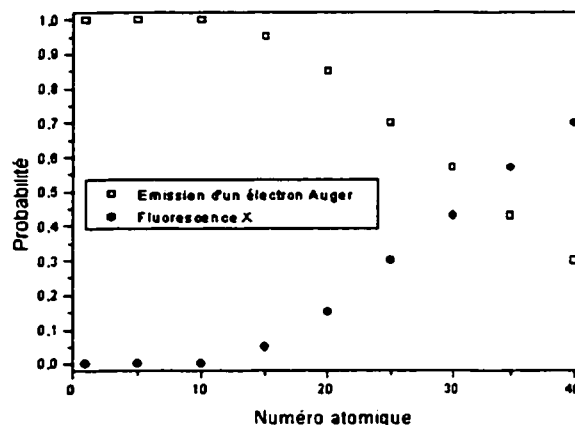


Figure 3.3 : Probabilité d'émission d'un électron Auger ou de fluorescence X lors de l'irradiation d'un matériau par RX [89].

Ainsi, le Lab-X 3000 ne nous a pas permis de mesurer des épaisseurs inférieures à 5 nm. Mais ceci est dû à l'appareillage et non à la méthode. En effet, R. E. Kirby et al. [90] ont montré qu'en optimisant l'énergie des RX primaires et en travaillant sous ultra-vide, il est possible de détecter jusqu'à 0,036 nm de SiO₂ (soit l'équivalent approximatif du dixième de couche monoatomique).

3.2.2 L'ellipsométrie.

L'ellipsométrie ou polarimétrie est actuellement la méthode la plus usitée en microélectronique pour le contrôle et la mesure d'épaisseur de films minces. Elle est basée sur le changement de polarisation d'une onde optique polarisée linéairement lorsque cette dernière traverse un milieu discret, puis est réfléchi sur une surface ou une interface [91].

Un ellipsomètre mesure physiquement les angles Ψ et Δ d'un faisceau lumineux réfléchi, définis par l'équation suivante :

$$\frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (3.2)$$

Où R_p et R_s sont des coefficients de réflexion complexes de Fresnel, correspondant respectivement aux composantes parallèles et perpendiculaires au plan de polarisation (Figure 3.4). Ψ représente ainsi le rapport des intensités alors que Δ illustre le déphasage entre les deux grandeurs.

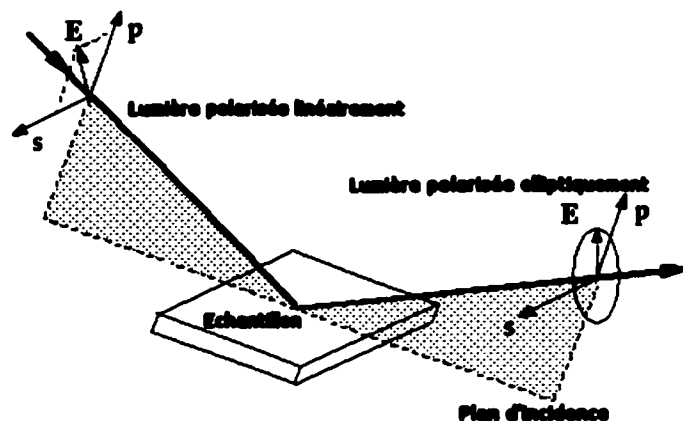


Figure 3.4 : Principe général de l'ellipsométrie.

Dans le cas simple d'une couche mince unique déposée sur un substrat, R_p et R_s sont donnés par :

$$R_p = \frac{\tilde{r}_{01}^p + \tilde{r}_{12}^p \cdot e^{-2i\beta}}{1 + \tilde{r}_{01}^p \cdot \tilde{r}_{12}^p \cdot e^{-2i\beta}} \quad \text{et} \quad R_s = \frac{\tilde{r}_{01}^s + \tilde{r}_{12}^s \cdot e^{-2i\beta}}{1 + \tilde{r}_{01}^s \cdot \tilde{r}_{12}^s \cdot e^{-2i\beta}} \quad (3.3)$$

Où $\tilde{r}_{01}^p$ représente le coefficient de réflexion complexe de Fresnel pour un faisceau incident dans la couche (milieu 1) provenant du milieu 0 (air). Le substrat, quant à lui, est représenté par le milieu 2.

Par ailleurs, l'épaisseur optique β pour une longueur d'onde λ à un angle d'incidence Φ_0 est donnée par :

$$\beta = 2\pi \cdot \tilde{n}_1 \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \cos \tilde{\phi}_1 = 2\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot \sqrt{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_0^2 \cdot \sin^2 \phi_0} \quad (3.4)$$

Ainsi, à l'issue d'une mesure ellipsométrique, un important calcul doit être effectué afin d'extraire, à partir de Ψ et Δ , les paramètres caractéristiques de la couche analysée. Ceux-ci sont au nombre de trois, à savoir l'indice n_i , le coefficient d'absorption k_i et l'épaisseur physique d_i . Dans le cas d'un revêtement complexe composé de x couches superposées, le nombre d'inconnus s'élève à $3x$. Ceci signifie tout d'abord que les modèles mathématiques utilisés se doivent d'être précis et complets afin d'affiner au plus juste les solutions possibles. Mais on peut également simplifier les calculs en forçant la dispersion complexe $\tilde{N}(\lambda)$ à suivre des modèles connus. Ces modèles assurent la continuité de n et k sur le spectre optique couvert. Il existe un grand nombre de modèles mathématiques disponibles selon les matériaux qu'on désire étudier, modèles basés sur des équations 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 [92]. Pour les matériaux diélectriques

transparents, cas étudiés dans ce travail, nous avons utilisé le modèle de Cauchy [93] donné par :

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \quad (3.5)$$

Ainsi on détermine les trois seuls paramètres a , b et c plutôt que les valeurs de $n(\lambda)$ à chaque longueur d'onde. Ces paramètres 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, le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ peut être représenté de manière simple par le modèle d'Urbach [94] :

$$k(\lambda) = d \cdot \exp \left[-e \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{f} \right) \right] \quad (3.6)$$

avec d , e et f indépendants.

Enfin, comme dans toute résolution d'équation mathématique, le degré d'indétermination des inconnues est réduit par le nombre croissant de paramètres insérés. En d'autres termes, chercher à connaître n_i , k_i et d_i d'une couche en mesurant seulement un couple Ψ - Δ (à un angle Φ_0 et à une longueur d'onde λ) relève de l'utopie. Cependant, il est aisé de déterminer avec une précision de quelques nanomètres l'épaisseur d'un oxyde thermique de silicium en utilisant un ellipsomètre à angle fixe et monochromatique, vu que le n et le k de ce type de matériau sont parfaitement connus. Par contre, dans nos travaux, les couches et les substrats utilisés n'ont rien de conventionnels. Il nous a donc fallu utiliser un ellipsomètre évoluant à plusieurs angles et plusieurs longueurs d'onde, afin de collecter le plus d'informations possible sur nos structures : c'est ce qu'on appelle un ellipsomètre spectroscopique à angle variable.

L'appareil disponible à l'École Polytechnique se trouve être un VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer) de J. A. Woollam & Co. La Figure 3.5 illustre son principe de fonctionnement.

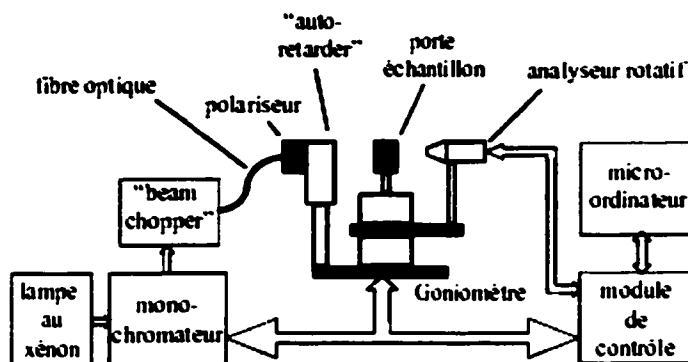


Figure 3.5 : Schéma synoptique du fonctionnement de l'ellipsomètre VASE.

La source lumineuse est une lampe à décharge de xénon, qui offre un large spectre d'émission optique (200 nm à 1700 nm). Deux détecteurs superposés permettent la détection efficace du signal : le premier est une photodiode de silicium (185 nm à 1100 nm) et le second est une photodiode InGaAs (800 nm à 1700 nm). Le signal lumineux qui sort du monochromateur est acheminé au polarisateur grâce à une fibre optique. Pour éliminer le bruit causé par la lumière ambiante, le système utilise un "chopper" à la sortie du monochromateur, qui pulse le signal à une fréquence donnée.

Le VASE appartient à la classe des ellipsomètres dits à "analyseurs rotatifs", qui montrent un comportement optique presque idéal et qui sont achromatiques sur une bande spectrale très large.

Cependant, malgré les performances accrues de cet appareillage, l'analyse de couches ultra-minces de composés de silicium sur polymères n'a rien de triviale, et présente certaines difficultés limitatives :

- Pour obtenir des mesures objectives, le substrat doit être parfaitement connu d'un point de vue optique. Par exemple, le PET utilisé a la particularité d'être un polymère bi-orienté, c'est-à-dire qu'il a subi lors de sa fabrication un étirement

mécanique dans deux directions perpendiculaires. Or, cette manipulation lui confère une biréfringence optique notable. Dans la mesure où les échantillons ne peuvent pas être parfaitement orientés selon leurs axes optiques durant la mesure ellipsométrique, cette dernière subit une incertitude supplémentaire.

- Vu que les substrats utilisés sont transparents, une réflexion intervient sur leur face arrière, ce qui bruite la mesure. Une solution pour éviter ce phénomène consiste à rendre diffuse la surface arrière, en la frottant avec du papier abrasif. Cependant, cette méthode n'assure pas l'élimination totale du signal parasite.
- Les substrats polymériques avec lesquels nous avons travaillé ont une rugosité de surface suffisante pour diffuser la lumière incidente. Le signal réfléchi s'en retrouve donc atténué et le rapport signal/bruit amoindri. Précisons par ailleurs que cette rugosité de surface a été caractérisée pour chaque polymère et intégrée à son modèle optique en utilisant la théorie des milieux effectifs.
- La sensibilité de l'ellipsométrie est optimisée lorsque la couche analysée et le substrat sur lequel elle est déposée ont un indice optique très différent. C'est par exemple le cas pour du SiO_2 sur du Kapton ou du PET. Par contre, dans le cas de SiN sur ces mêmes polymères, la mesure pour des couches minces s'avère très difficile.

Dans l'ensemble de notre travail, chaque mesure ellipsométrique a été réalisée en trois angles différents répartis autour du pseudo-angle de Brewster de chaque système couche-substrat. Par ailleurs, ces mesures ont été effectuées sur un spectre optique large, allant de 300 nm à 1000 nm.

Cette méthode a été pour nous essentielle afin de calibrer en épaisseur physique réelle des échantillons étalons. Cependant, malgré toutes les précautions de mesures prises, elle ne nous a pas permis de mesurer objectivement des épaisseurs inférieures à 10 nm lorsque déposées sur polymères. Il est fort probablement possible de descendre en dessous de cette limite, mais le temps imparti ne nous a pas permis d'approfondir cette technique.

3.2.3 La rétrodiffusion Rutherford (RBS).

Les premiers travaux relatifs à la technique RBS remontent à l'année 1913, date à laquelle Geiger et Marsdon [95] élaborèrent un montage simple visant à confirmer le nouveau modèle de l'atome proposé en 1911 par Lord Ernest Rutherford [96].

Une source de particules α collimatée (tube en verre contenant du radon) fut dirigée vers une cible très mince. Des écrans (sulfure de zinc) placés de l'autre côté de la cible permirent d'observer qu'une grande partie des ions incidents traversèrent la feuille tout en subissant une perte d'énergie et une modification de leur trajectoire (Figure 3.6). Si la cible est choisie assez épaisse, les particules ne peuvent plus la traverser mais sont principalement rétrodiffusées ("backscattered") : c'est le cas précis de la "Rutherford Backscattering Spectroscopy" (RBS).

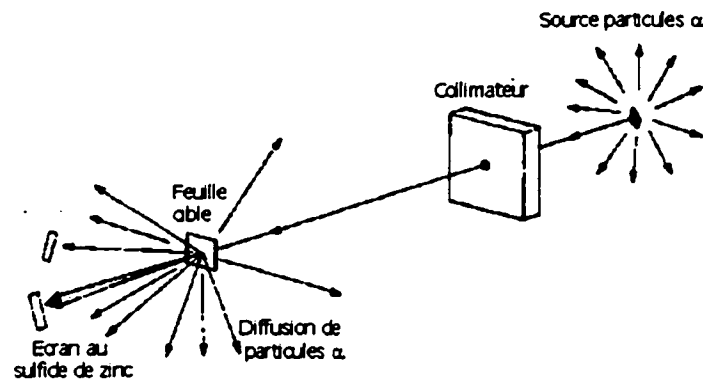


Figure 3.6 : Montage de Geiger et Marsdon visant à vérifier la théorie de Rutherford, basée sur la présence d'un noyau au centre de l'atome [98].

La première utilisation de cet effet physique pour l'analyse de matériaux apparaît dans la littérature en 1950 avec les travaux de Rubin et al.[97]. Mais la RBS s'est surtout fait connaître grâce à son implication dans la mission Surveyor Project durant laquelle elle fut utilisée pour déterminer la composition chimique du sol lunaire.

Depuis, son usage ne cesse de s'accroître, bénéficiant de deux circonstances jouant en sa faveur : le déclin depuis le début des années 70 de la recherche en physique nucléaire

pure qui monopolisait les accélérateurs de particules et la demande grandissante de l'industrie électronique en matière de diagnostique de composition.

La théorie de la RBS [98] repose sur quatre concepts qui seront autant de sous-parties dans ce chapitre. Le modèle physique en est relativement simple : un ion accéléré (typiquement He^{2+} , appelé également particule α) entre en collision élastique avec un atome de la cible. L'énergie transférée lors de cette collision à deux corps est dictée par le *facteur cinématique K*, et la probabilité de rétrodiffusion à un angle θ par la *section efficace de diffusion*. L'ion rétrodiffusé traverse alors une partie de l'échantillon afin d'en sortir. Lors de ce trajet, tout comme lors du trajet initial dans la cible avant la collision, l'ion perd de l'énergie par l'intermédiaire de collisions élastiques et inélastiques (effet de "Stopping"), phénomène statistique subissant une fluctuation qui réduit la résolution de la méthode (effet de "Straggling").

Interactions ions accélérés-atomes (effet de "Stopping")

Les possibilités d'interaction entre l'ion projectile et les atomes de la cible sont multiples et dépendent fortement de l'énergie de l'ion incident.

L'effet dominant aux énergies concernées (100 keV-2 MeV) est comparable à un effet de "friction" : l'ion entre en collision avec les électrons des atomes constitutifs de la cible, donnant lieu à des excitations, voire des ionisations (ex.: PIXE : Proton-Induced X-Ray Emission). Le rapport de masse entre les deux particules protagonistes est tel que l'ion ne subit pratiquement pas de déviation angulaire et que l'énergie transférée à chaque collision est faible (≈ 10 eV). Cet effet, appelé le freinage électronique ("Electronic Stopping") et noté $(dE/dx)_e$ (en $\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$), confère une résolution en profondeur à la RBS (voir illustration de la théorie à la page 73).

Cet effet électronique est prépondérant tant que la vitesse v_i de l'ion est grande comparée à la vitesse v_e de ses électrons d'orbite profonde ($v_e = 2\pi e^2/h = 2,2 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \approx 25$ keV). Lorsque v_i devient du même ordre de grandeur que v_e , des électrons de la cible peuvent être capturés par l'ion. La charge effective de ce dernier tend donc à décroître pour

finalement s'annuler à très faible énergie. Les collisions entre atomes deviennent alors importantes, favorisant le déplacement d'atomes en fin de trajectoire des ions : cet effet est appelé le freinage nucléaire (Nuclear Stopping) et est noté $(dE/dx)_n$. De manière générale, $(dE/dx)_n$ est négligé en RBS.

Facteur cinématique

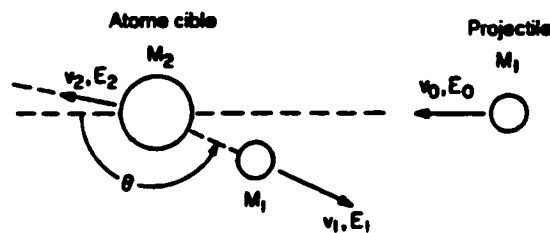


Figure 3.7 : Schéma illustrant la collision entre un ion incident et un atome de la cible.

Sur l'ensemble des ions incidents, seule une proportion d'environ 1 par 10^6 s'approche suffisamment près du noyau des atomes cibles pour subir une interaction coulombienne avec les charges nucléaires. Ce sont ces ions qui participent à la RBS.

La collision ion-noyau peut être étudiée selon la mécanique classique non relativiste avec conservation de l'énergie cinétique et des moments cinétiques. Comme illustré sur la Figure 3.7, l'ion de masse M_1 , de vitesse et d'énergie initiales v_0 et E_0 est rétrodiffusé selon un angle θ avec une vitesse v_1 et une énergie E_1 . E_0 et E_1 sont liées par le facteur cinématique K selon l'équation:

$$E_1 = K.E_0 \quad (3.7)$$

Ce facteur dépend uniquement du ratio M_2/M_1 et de l'angle θ selon :

$$K = \left\{ \frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + M_1/M_2} \right\}^2 \quad (3.8)$$

Il est intéressant de noter ici que, connaissant E_0 , θ et M_1 (dispositif expérimental) et E_1 (mesuré), la RBS donne directement accès à M_2 donc à la nature chimique de la cible.

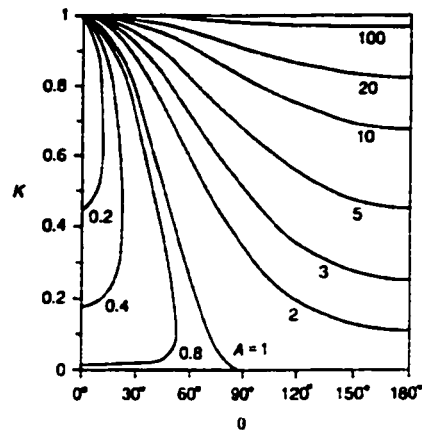


Figure 3.8 : Variation du facteur cinématique K en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$ [98].

La figure 3.8 illustre la variation de K en fonction de θ et du rapport $A = M_2/M_1$. Nous voyons que pour $A \leq 1$, l'ion incident ne peut être rétrodiffusé : il s'agit alors de "Forward Scattering". Par ailleurs, on note que K augmente avec M_2 croissant et que la résolution en masse s'améliore lorsque θ est grand. Enfin, nous comprenons maintenant que même en utilisant l'ion le plus léger qui soit (proton), la RBS est incapable de détecter les atomes d'hydrogène (pour $A=1$, $K=0$ si $\theta > 90^\circ$).

Section efficace de diffusion

Notée $d\sigma/d\Omega$ (en cm^2), elle est relative à la probabilité de voir un ion être diffusé dans la direction θ . D'un point de vu expérimental, elle est directement proportionnelle au taux de comptage Y (en coups par seconde) selon :

$$Y = I.N.x.\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right).\Omega.\varepsilon \quad (3.9)$$

Avec I: Courant d'ion incident

N : Nombre d'atomes par cm^3 dans la cible

x : Epaisseur de la cible

Ω : Angle solide de collection du détecteur

ε : Efficacité du détecteur

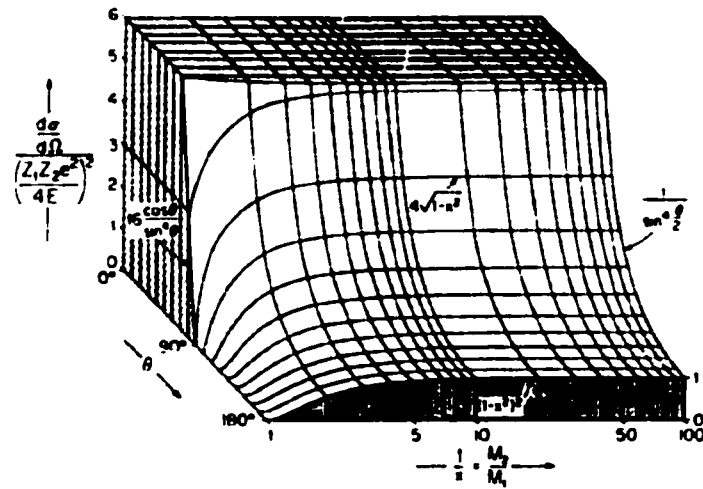


Figure 3.9 : Variation de la section efficace de diffusion en fonction de θ et de $A=M_2/M_1$ [98].

La Figure 3.9 représente la variation de $d\sigma/d\Omega$ en fonction de θ et du rapport M_2/M_1 . Il est important de noter ici quelques tendances :

- $d\sigma/d\Omega$ est proportionnel à Z_1^2 , c'est-à-dire que le taux de comptage est 4 fois plus important lorsque, par exemple, des particules α sont utilisées à la place de protons.
- $d\sigma/d\Omega$ est proportionnel à Z_2^2 , c'est-à-dire que les éléments lourds sont plus facilement détectés que les éléments légers.
- $d\sigma/d\Omega$ augmente lorsque E_0 des ions diminue.
- $d\sigma/d\Omega$ augmente lorsque θ diminue.

L'effet de "Straggling"

Le phénomène de perte d'énergie dans le régime électronique consiste, comme expliqué plus haut, en une suite de collisions au cours desquelles le transfert d'énergie est variable. Ce phénomène est donc statistique, ce qui explique qu'un faisceau monoénergétique traversant une épaisseur de cible connaîtra à la sortie de cette dernière, non seulement une perte d'énergie ΔE , mais aussi une dispersion $\delta\Delta E$ d'énergie.

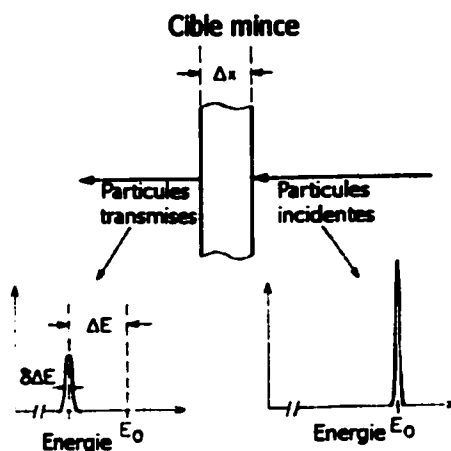


Figure 3.10 : Illustration de l'effet du freinage électronique pendant la traversée d'une cible (ΔE), et de l'effet du caractère statistique de ce freinage ($\delta \Delta E$) [98].

En d'autres termes, comme l'illustre la Figure 3.10, un pic étroit se transforme en une gaussienne. Un calcul effectué par Bohr montre que la largeur à mi hauteur de la distribution d'énergie d'un faisceau initialement monoénergétique ayant traversé une épaisseur Δx est donnée par :

$$\delta \Delta E \approx [N \cdot Z_1^2 \cdot Z_2 \cdot \Delta x]^{1/2} \quad (3.10)$$

Cet effet tend donc à diminuer la résolution en profondeur de la RBS, et ceci d'autant plus que l'ion utilisé est lourd.

Citons en exemple qu'un faisceau de He^{2+} de 2 MeV qui traverse 500 nm de carbone subit une perte en énergie ΔE d'environ 123 keV et une dispersion $\delta \Delta$ de 7 keV.

Illustration de la théorie

Le résultat brut d'une analyse RBS consiste en un graphique portant sur l'axe horizontal l'énergie des ions rétrodiffusés et sur l'axe vertical, le nombre de ces ions par canal d'énergie. La Figure 3.11 illustre schématiquement des exemples simples de couches de matériaux A et B sur un substrat S tels que $M_A > M_B > M_S$.

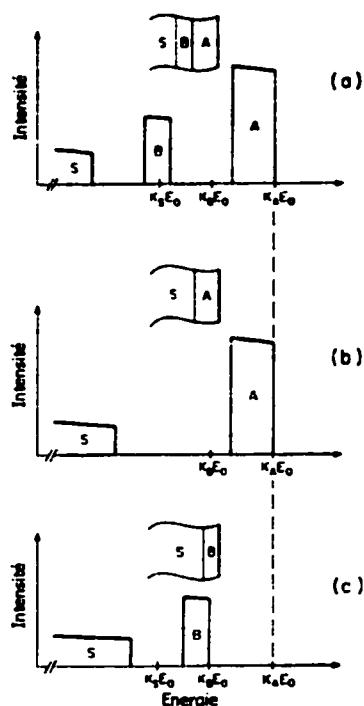


**Figure 3.11 : Trois exemples
simples de spectres théoriques :
 $M_A > M_B > M_S$ [98].**

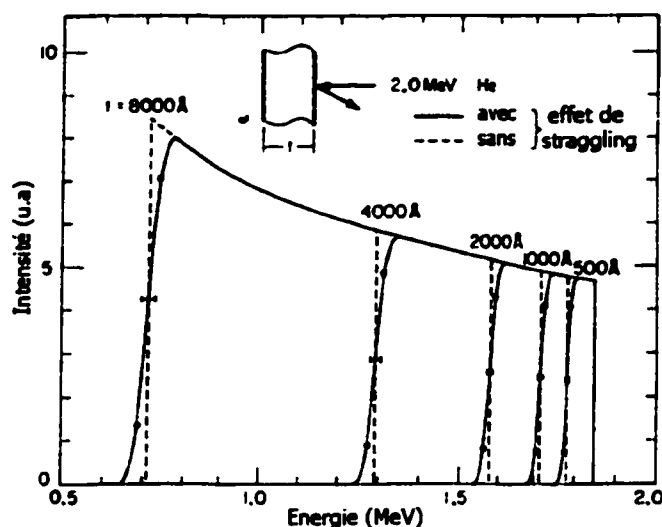


**Figure 3.12 : Illustration de
l'influence de l'effet de
Straggling sur la forme des pics
RBS [98].**

Observons tout d'abord le cas (b) : le pic de l'élément A se trouve à des énergies plus hautes que celui du substrat S, car $M_A > M_S$ et donc $K_A > K_S$ (voir figure 3.8). Par ailleurs, les ions provenant de collisions dans S doivent traverser le matériau A avant de sortir de la cible, trajet durant lequel ils subissent une perte d'énergie ΔE , ce qui accentue le décalage vers les faibles énergies du pic S.

En comparant les cas (b) et (c), on observe que le pic S, dans le cas (b) commence à une énergie plus faible que dans le cas (c). Ceci est dû au fait que le matériau A est plus épais que le matériau B (et plus lourd), donc les ions provenant de S subissent un ΔE plus important dans le cas (b) que dans le cas (c).

Enfin, dans le cas (a), on peut remarquer que le pic de l'élément B est déplacé par rapport au cas (c), car une couche de A est déposée à sa surface (ce qui implique un ΔE supplémentaire).

Bien entendu, la forme parfaitement rectangulaire de l'ensemble de ces pics est une utopie. Comme l'illustre la figure 3.12, l'effet de "Straggling", expliqué plus haut, tend à incliner les flancs de faible énergie des pics.

Dispositif expérimental

Le montage général d'un banc de mesure RBS est représenté sur la figure 3.13. Les ions énergétiques sortent de l'accélérateur, puis sont dirigés grâce à un déflecteur magnétique dans une ligne en aval. Cette dernière, munie de collimateurs, permet de choisir une taille de faisceau, classiquement de l'ordre du millimètre, et de conduire les ions dans la chambre RBS. Celle-ci contient la cible, montée sur un goniomètre 3D servant à contrôler son orientation, sur laquelle les ions vont venir frapper. Un détecteur permet de collecter les ions rétrodiffusés, et de compter ces derniers en fonction de leur énergie. Ce signal sera alors amplifié puis envoyé vers un ordinateur d'acquisition de données.

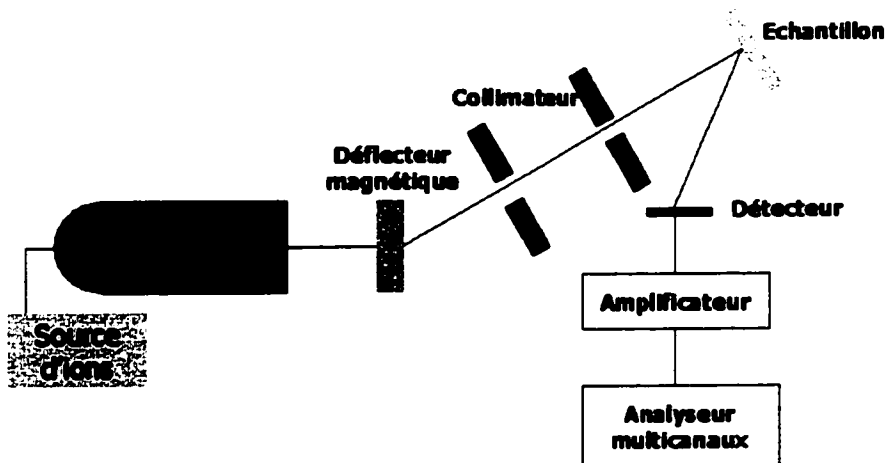


Figure 3.13 : Schéma d'un montage général de RBS [98].

Nous détaillerons ici simplement trois éléments essentiels d'une ligne RBS :

- **L'accélérateur.**

Il existe deux grands types d'accélérateur, représentés sur la Figure 3.14. Le plus ancien, auquel appartient les accélérateurs dits Van de Graaff, n'ont qu'une sortie unique. Un point à très haut potentiel électrique (+V) contient la source d'ions positifs, qui seront accélérés vers la sortie (potentiel proche de 0).

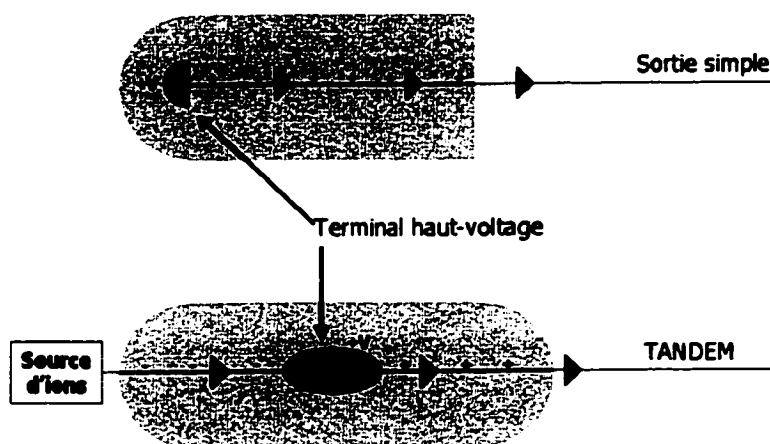


Figure 3.14 : Les deux grands types d'accélérateur [98].

Le deuxième type, appelé communément Tandem, est bien plus récent. Il a la particularité de posséder une entrée, un point de haute tension positive (+V) en son milieu, et une sortie au potentiel nul. Des ions de polarité négative pénètrent dans la machine puis sont accélérés jusqu'au point +V où ils entrent en collision avec une mince feuille de carbone ou un gaz (N_2), élément appelé "Stripper". Cette collision a pour but de retirer des électrons aux ions incidents qui changent alors de polarité et sont accélérés vers la sortie. Ce type de configuration possède deux avantages majeurs. Tout d'abord, il permet de produire des ions énergétiques avec une tension +V de terminal moindre, vu que l'énergie totale transférée est de $+V(n+1)$, n étant le nombre de charge des ions après collision avec le "stripper". Par ailleurs, dans ce montage, la source ionique est

extérieure à l'enceinte de l'accélérateur, ce qui favorise nettement la maintenance (l'enceinte est remplie de SF_6 sous 5 atm pour des raisons d'isolation électrique). Cependant, la collision avec le "stripper" est d'une efficacité relative, ce qui explique que les Tandem sont limités à des courants des faisceaux relativement faibles.

- La source d'ions.

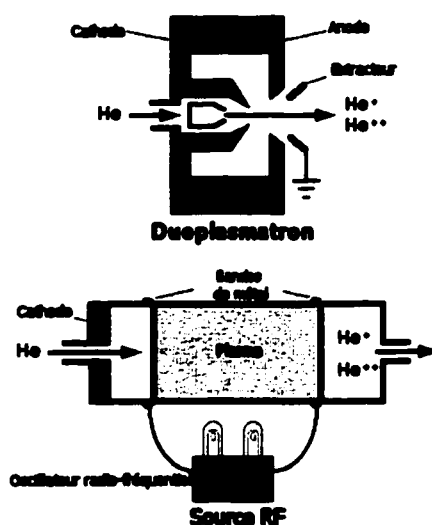


Figure 3.15 : Les deux grands types de sources d'ions positifs [98].

Ici aussi, il existe deux grandes familles de sources d'ions positifs (Figure 3.15). La première (schéma du bas), essentiellement utilisée dans les réacteurs de type Van de Graaff, est basée sur un plasma radiofréquentiel à couplage inductif dans lequel passe un flux de gaz qui en sort ionisé positivement. Les duoplasmatrons, quant à eux, sont plus fréquents sur les Tandem. Or, les Tandems nécessitent, comme expliqué plus haut, des ions négatifs en leur entrée. Ainsi, à la sortie du duoplasmatron, les ions positifs passent dans une enceinte saturée en vapeur d'un élément alcalin (souvent lithium ou rubidium). Ces derniers possèdent un tel pouvoir réducteur que les ions, même He^{2+} considéré comme le plus stable, changent de polarité. Cependant, ici aussi, ce changement de polarité par "stripper" est inefficace : sur le mA typique que fournit une source d'ion positifs, seul 10^{-3} mA subissent le changement de polarité escompté.

- **Le détecteur**

La grande majorité des détecteurs sont en silicium et consistent en une jonction p-n fortement polarisée en inverse. Lorsqu'un ion énergétique pénètre dans le détecteur, il perd son énergie potentielle par formation de paires électron-trou qui sont ségréguées grâce au champ électrique régnant dans la jonction. Le nombre de charges collectées par les contacts ohmiques des deux faces est directement proportionnel à l'énergie de l'ion incident. Classiquement, la création d'une paire électron-trou nécessite 3,7 eV; ceci signifie qu'un ion de 10 keV produira environ 2700 paires de charges.

Si deux ions arrivent en même temps, les paires de charges qu'ils vont créer seront additionnées et donc ils seront analysés comme un seul ion ayant comme énergie la somme des deux : on appelle ce phénomène le "pile-up". Ce dernier est d'autant plus important que le nombre d'ions arrivant par unité de temps sur le détecteur est important. Afin de limiter ce phénomène, il est nécessaire de limiter le courant d'ions primaires frappant la cible : pour cette raison, le "pile-up" réduit considérablement la vitesse de collection des données en RBS. On essaye généralement de ne pas dépasser 2000 à 3000 coups par seconde sur l'ensemble du spectre.

3.3 Décoration de défauts

Caractériser la structure surfacique d'une couche nanométrique de céramique transparente déposée sur un polymère amorphe transparent n'est pas une tâche triviale. La microscopie, qu'elle soit optique ou électronique à balayage (MEB), ne peut résoudre de telles échelles. La microscopie à force atomique (AFM), quant à elle, pourrait potentiellement le faire. Mais dans notre cas, l'épaisseur des couches est comparable à la rugosité du substrat (quelques nanomètres). Une image topographique de la surface ne permettrait donc pas de distinguer la structure des couches de celle du polymère. En outre, la microscopie électronique à transmission (MET), très performante pour caractériser des îlots de métaux sur des polymères [45], souffrirait dans notre cas de manque de contraste entre la couche et le substrat, tous deux amorphes et constitués

d'éléments légers. Enfin, le ToF-SIMS ou l'XPS haute résolution pourraient permettre de construire des images artificielles à partir de la chimie de la surface. Mais la résolution maximale de ces appareils serait pour nous à peine suffisante. Et cette dite résolution est difficilement atteignable lorsque l'échantillon est isolant et nécessite une compensation de charge lors de la mesure.

La seule méthode qui s'est avérée efficace est une méthode indirecte, développée dans notre laboratoire il y a quelques années maintenant [29]. Elle est basée sur le fait que les polymères sont rapidement gravés par un plasma d'oxygène[99][100], très riche en oxygène atomique (OA) réactif, alors que les matériaux inorganiques comme les céramiques sont quasi-inertes face à cette espèce chimique. Ceci explique notamment que les polymères utilisés dans la fabrication des engins spatiaux sont parfois recouverts de films de SiO_2 [101] dans le but de les protéger de l'OA présent en forte quantité dans les orbites basses terrestres [102].

Banks et Rutledge [103] ont observé qu'à leur retour d'une longue exposition à l'environnement spatial, des substrats de Kapton revêtus de SiO_2 présentaient des aspérités aisément observables. Leur origine est illustrée sur la Figure 3.16 : des défauts micrométriques dans la couche protectrice permettent à l'OA d'attaquer le polymère à certains endroits. La cavité qui se creuse en profondeur subit également un élargissement latéral en raison d'une diffusion sur les parois de l'orifice : on appelle ce phénomène de gravure sous la couche, "undercutting".

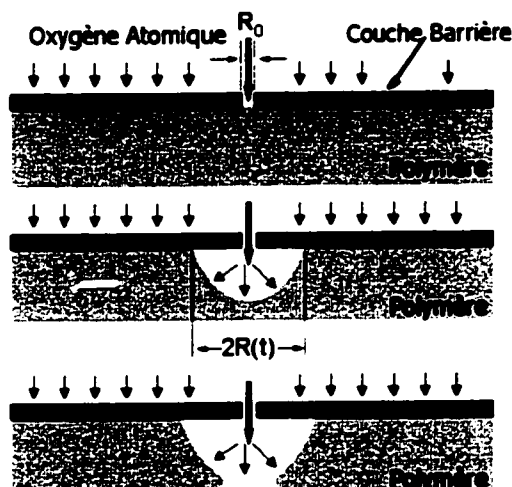


Figure 3.16 : Illustration du phénomène d' " undercutting " [39].

Ces cavités peuvent parfois atteindre 10 à 20 μm de diamètre, suivant le temps d'exposition à l'OA, et sont significatives de défauts présents initialement dans la couche de SiO_2 . L'usage d'un simple microscope optique à lumière polarisée rend donc possible le diagnostique de défauts microniques dans la couche transparente.

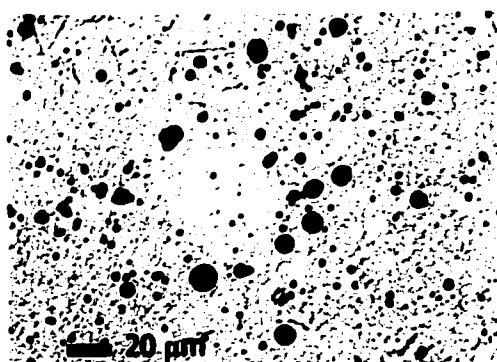


Figure 3.17 : 30 nm de SiO_2 sur PET : les défauts dans la couche deviennent visibles après la gravure.

Notre méthode de caractérisation est donc basée sur ces dernières remarques. Elle nous a permis dans le passé d'observer et de compter les défauts dans les films barrière [30]. La Figure 3.17 est une photographie prise au microscope optique après avoir gravé pendant

30 minutes un échantillon de PET revêtu de 30 nm de SiO_2 . Les points noirs sont les cavités mentionnées plus haut. Nous avons par ailleurs remarqué que leur diamètre varie linéairement avec le temps de gravure.

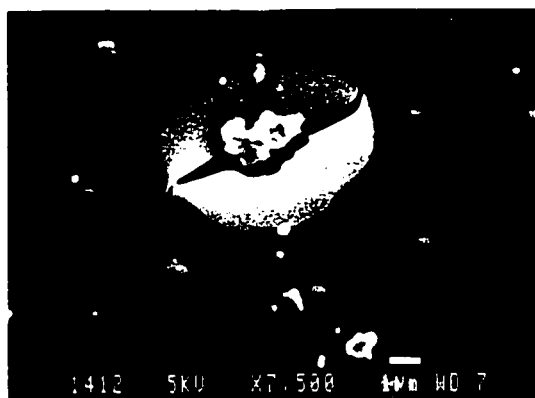


Figure 3.18 : Micrographie électronique d'un défaut causé par une poussière : l'oréole blanche est significative d'une cavité creusée dans le polymère [30].

La microscopie à balayage s'est également avérée riche d'enseignements. La Figure 3.18 représente, vue du dessus, une cavité creusée dans le polymère alors que le film de silice est resté suspendu. Il est important de mentionner ici que cette membrane suspendue apparaît plus claire que le reste de la surface parce que l'évacuation des charges est limitée par la finesse de la couche. Pour convaincre le lecteur de la présence de la cavité sous de telles auréoles blanches, conviction nécessaire pour la compréhension de la suite du mémoire, une autre image est proposée : la Figure 3.19 a été obtenue grâce à un microscope confocal qui permet de focaliser des plans successifs à l'intérieur d'un matériau transparent [104][105]. Elle est formée de l'assemblage de 81 plans distincts et représente la coupe d'un PET de 13 μm d'épaisseur recouvert de 70 nm de SiO_2 et gravé durant 2 heures. On peut clairement y observer la cavité creusée dans le substrat, sous le défaut présent dans la couche de céramique. Le fait que cette dernière paraisse bien plus épaisse que ses 70 nm est dû à un phénomène de diffusion de la lumière à sa surface. Notons enfin la forme particulière de cette cavité, comparable à un calice : le prolongement vertical du trou initial (pied du calice) marque une

anisotropie de gravure expliquée par l'autopolarisation de la cathode porteuse de l'échantillon lors de la gravure.



Figure 3.19 : Micrographie confocale d'une cavité creusée sous un défaut après 2 heures de gravure d'un échantillon de PET revêtu de 70 nm de SiO₂ [105].

Mais resituons cette méthode de caractérisation dans notre contexte de détermination de mode de croissance. Dans la cas d'une couche continue, qui contiendrait nécessairement des défauts ponctuels [27], une gravure créerait des cavités sous la couche. Comme expliqué plus haut, ces cavités seraient bien plus larges que les défauts et seraient donc détectables à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

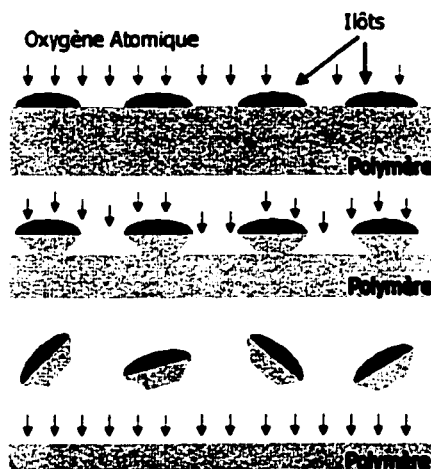


Figure 3.20 : Effet supposé de la gravure dans le cas d'une structure de couche sous forme d'îlots.

Dans le cas contraire d'une croissance par îlots, et en prenant en compte le caractère à tendance isotrope de la gravure, cette dernière éroderait le polymère sous les îlots nanométriques. Comme illustrée sur la Figure 3.20, cette attaque chimique finirait par totalement "décaper" les îlots par effet de "Lift-Off", bien connu en micro-fabrication

[106]. Dans ce cas précis, aucun défaut ne serait visible car l'échantillon se comporterait comme un polymère vierge. Les Figure 3.21a et b illustrent à ce propos les surfaces d'un PET et d'un PI vierges gravés durant 2 heures. Les nodules présents en grand nombre apparaissent après un minimum de 30 minutes de gravure. Nous pensons qu'ils peuvent représenter la phase cristalline (sphérulites) des polymères, plus résistante à la gravure que la phase amorphe ou bien des débris oxydés ("LMWOM") qui s'accumulent sous forme de petits monticules [107].

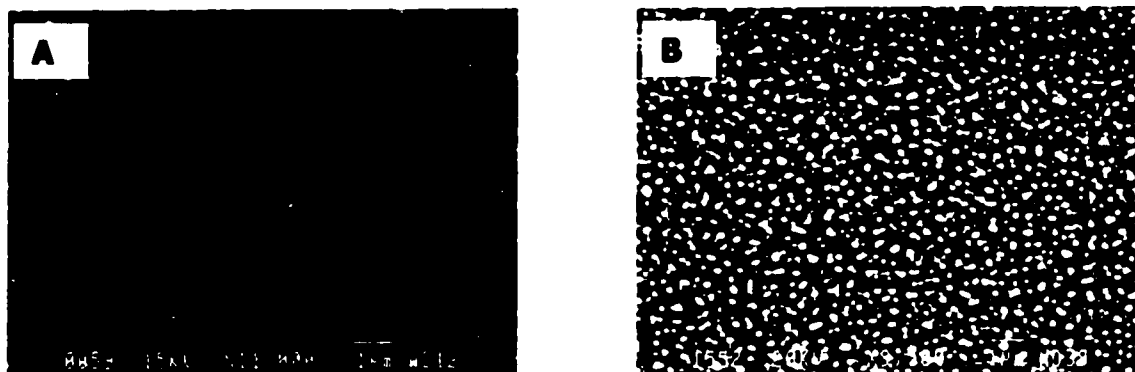


Figure 3.21 : PI (a) et PET (b) vierges gravés durant 2 heures : des nodules apparaissent à la surface des polymères.

Lors de ce projet, nous avons utilisé trois MEB différents, à savoir un JEOL 830, un JEOL 5380 et un Phillips CM-30. Malgré son grand âge, le JEOL 830 s'est montré le plus facile à utiliser. Cependant, des problèmes de sphéricité des lentilles magnétiques ont limité le grossissement maximal donnant des images convenables (50 000x). Par contre, le JEOL 5380 nous a permis de grossir jusqu'à 150 000x sous certaines conditions.

Il semble ici important de mentionner le fait que l'observation d'isolants, et à plus forte raison de polymères, est loin d'être triviale. Tout d'abord, une métallisation est nécessaire afin de permettre l'évacuation des charges lors de l'observation. Mais cette métallisation réduit la résolution du microscope. Précisons également que cette métallisation est réalisée en pulvérisant une dizaine de nanomètres d'Au ou d'alliage

Au/Pd, pulvérisation qui se doit d'être effectuée en mode pulsé afin d'éviter un échauffement trop important de l'échantillon.

Par ailleurs, il est très facile de faire des micrographies à faibles grossissements (1000x), vue l'ergonomie des MEB de nouvelle génération. Cependant, pour monter à plus fort grossissement, l'utilisateur se doit de connaître intimement l'appareil et son fonctionnement physique, afin de pouvoir corriger régulièrement les astigmatismes, l'alignement du faisceau primaire, l'alignement des diaphragmes et surtout choisir les bons paramètres d'observation : accélération, courant de sonde, distance de travail, etc [108]... Le MEB, comme beaucoup d'autres moyens de caractérisation, est basé sur l'art des compromis : prendre une photographie à des grossissements importants ($\geq 10\,000\times$) peut parfois prendre plusieurs dizaines de minutes, en raison du choix multiple des paramètres. En outre, les polymères sont très sensibles au bombardement électronique et chauffent très rapidement. L'observation doit donc se faire de manière rapide et efficace. Ce problème est accru lors de l'observation de couches de quelques nanomètres, auto-supportées au dessus de cavités profondes, car bien souvent elles ne supportent pas plus de quelques minutes le bombardement électronique (Figures 3.18, 3.22a et b).

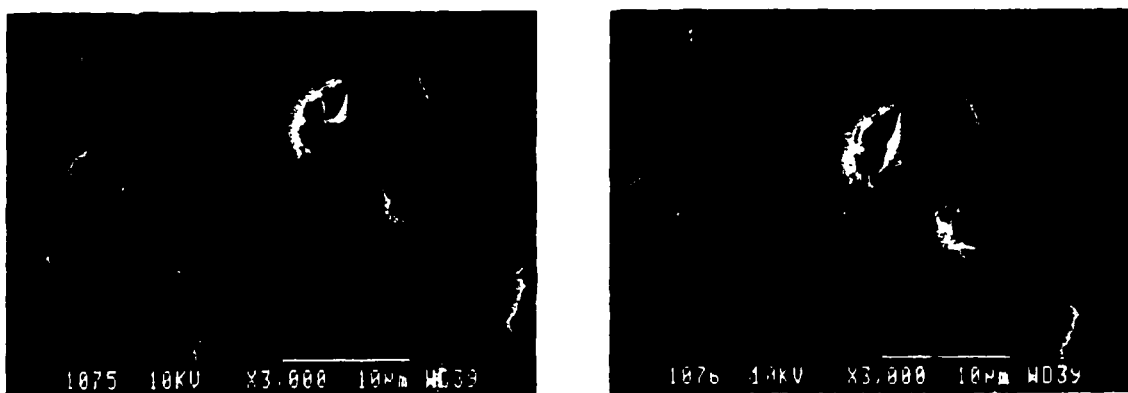


Figure 3.22 : 12 nm de SiO_2 sur PI : on voit clairement l'effet du bombardement électronique sur les couches auto-supportées qui se brisent après une trop longue durée d'observation.

Pour finir cette section, mentionnons les paramètres de gravure utilisés :

- Pour les films déposés en RF, donc denses en raison du bombardement ionique lors de la croissance, la gravure a été effectuée en plasma RF, avec une autopolarisation de -250 volts sur l'électrode supportant l'échantillon. L'accélération ionique qui en découle (≈ 250 eV) peut engendrer une gravure physique, mais elle ne paraît pas susceptible d'initier des défauts dans la couche.
- Pour les dépôts effectués en RCER, nous avons utilisé des conditions de gravure très douces afin d'éviter toute gravure physique. Le plasma d'oxygène s'est effectué dans le réacteur RCER sans ajouter d'autopolarisation volontaire. Le porte échantillon étant branché à la masse lors de la gravure, les ions frappant la surface avaient une énergie maximale égale au potentiel plasma, soit environ 25 eV [82]. Par ailleurs, la pression fut réglée à 2 mTorr d'oxygène pur pour 400 W de puissance MW.

3.4 La spectroscopie des photoélectrons initiés par Rayons-X (XPS).

Depuis la découverte de l'effet photoélectrique par Hertz en 1887, l'évolution de l'XPS fut lente mais impliqua nombre de grands noms de la physique moderne.

Rutherford, grand spécialiste de la spectroscopie des rayons β au début du siècle dernier, posa en 1914 [109] la première équation régissant le phénomène ($E_K = h\nu - E_b$, voir plus loin). Après la première guerre mondiale, De Broglie en France et Robinson en Angleterre approfondirent les travaux en cours. Robinson fut ainsi le premier à proposer des spectres XPS de plusieurs métaux [110]. Par ailleurs, la découverte en 1925 par Auger [111] de l'existence de transitions non radiatives permit d'expliquer la présence de raies encore non comprises.

Cependant, l'évolution décisive de la technique eut lieu dans le laboratoire du professeur K. Siegbahn à Uppsala (Suède) au cours des années 50. Ce futur prix Nobel remplaça les classiques sources radioactives de rayons β par des canons à rayons X. Par ailleurs, il développa de nouveaux détecteurs et observa le premier les décalages de pics dus aux

liaisons chimiques (d'où le nom qu'il donna à la technique : ESCA pour "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis" [112]).

Les premiers appareils commerciaux apparurent en 1969-1970 et connaissent aujourd'hui encore des évolutions techniques significatives.

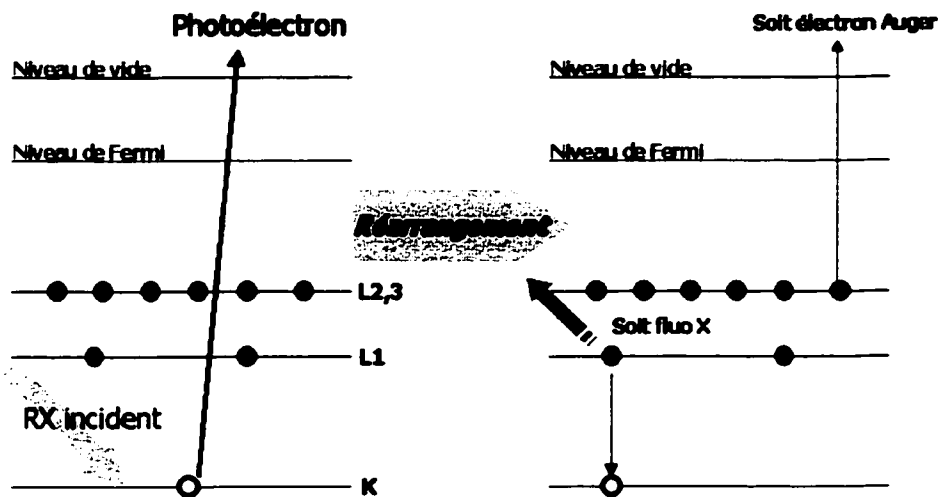


Figure 3.23 : Principe d'émission d'un photoélectron et du réarrangement électronique qui le succède [113].

Théorie

Bien que la théorie sous-jacente à l'XPS [113] soit tout aussi intéressante que celle de la RBS, nous la traiterons de manière plus qualitative que quantitative.

Principe général.

Lorsqu'un photon X, d'énergie $E_p = h\nu$, interagit avec un atome, un électron de ce dernier peut être éjecté (photoélectron) suite à la collision élastique entre les deux particules. La Figure 3.23 représente le cas de l'extraction d'un électron du niveau K. Suite à cette ionisation, un nouvel équilibre s'organise au sein de l'atome. Un électron d'une couche supérieure descend d'un niveau pour combler le trou. L'énergie en excès se dissipe alors soit par l'émission non radiative d'un électron d'une couche supérieure

(électron Auger), soit par l'émission d'un photon X (fluorescence X). L'énergie cinétique E_k du photoélectron émis est relié à E_b (énergie de liaison de l'électron à l'atome avant ionisation) et à $h\nu$ (énergie du rayon X incident) par l'équation posée en 1914 par Rutherford :

$$E_k = h\nu - E_b - \delta\phi \quad (3.11)$$

On comprend ici que connaissant $h\nu$ (réglé par l'utilisateur) et en mesurant E_k , on détermine aisément E_b , c'est-à-dire la composition chimique des échantillons.

Le terme $\delta\phi$ est un terme générique qui vise à corriger les effets de phénomènes divers :

- A l'instant δt suivant l'émission du photoélectron, l'organisation électronique de l'atome et de son environnement proche est modifié. Ceci peut créer un effet d'écrantage modifiant quelque peu E_k .
- Si l'échantillon analysé est un isolant ou un semi-conducteur, l'extraction en masse de photoélectrons et d'électrons Auger impose une charge positive à la surface de l'échantillon. Cette charge sera également un écran à la sortie du photoélectron.
- Le spectromètre qui collecte les photoélectrons possède une fonction de travail qui modifie légèrement l'énergie des particules incidentes.

Les structures primaires.

La Figure 3.24 représente un spectre classique d'argent excité par la raie Mg K_α . L'axe X porte l'énergie de liaison des photoélectrons (ou leur énergie cinétique) et l'axe Y porte l'intensité des pics (en coups/seconde).

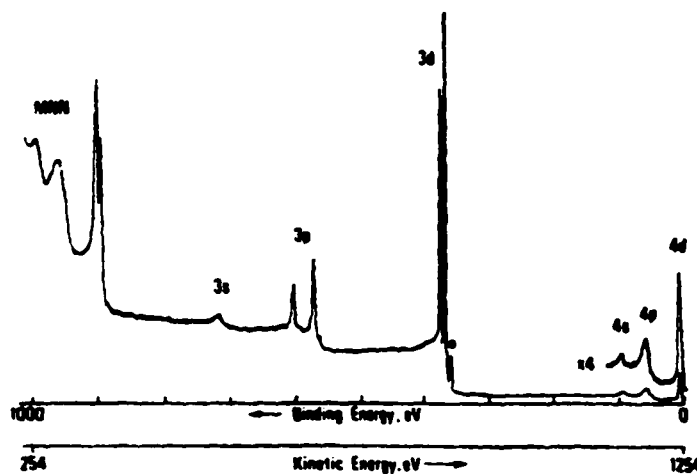


Figure 3.24 : Spectre standard de l'argent massif [113].

Les niveaux profond (core levels).

Les pics notés 3s, 3p et 3d de la Figure 3.24 correspondent aux photoélectrons émis par les niveaux correspondants de l'atome d'Ag. Ces pics sont généralement considérés comme étant à 50% des lorentziennes (effet photoélectrique) et 50% des gaussiennes (effet de l'électronique de détection). On peut noter que ces pics ont des hauteurs différentes alors qu'ils sont issus d'un même atome. Ceci est expliqué par les sections efficaces d'émission des photoélectrons qui dépendent non seulement de l'élément considéré, mais aussi du niveau électronique concerné et de l'énergie des photons X incidents.

A même source de RX, le pic d'un élément peut se déplacer de quelques eV, subissant ce qu'on appelle le "chemical shift". Ce phénomène est dû au fait que les niveaux énergétiques électroniques d'un atome sont modifiés par les liaisons covalentes que ce dernier partage. Par exemple, une liaison classique C-C est communément estimée à 284,9 eV alors qu'un lien carbonyle C=O se retrouve à 288,6 eV.

Ainsi l'XPS permet non seulement de déterminer les éléments constitutifs d'un échantillon mais également les types de liaison qui le composent.

La bande de valence.

Les pics notés 4s, 4p et 4d sur la Figure 3.24 sont relatifs à la bande de valence de l'Ag. Cette bande (classiquement entre 0 et 20 eV) est occupée par des électrons de faible énergie de liaison qui sont soit délocalisés, soit dans une orbitale de liaison. L'étude de cette bande est intéressante pour la détermination des niveaux électroniques de l'échantillon. Cependant, elle est difficilement réalisable car la source (1 keV) est trop énergétique : la section efficace d'émission de photoélectrons de faible énergie de liaison est très réduite avec de telles sources.

L'UPS, spectroscopie des photoélectrons initiés par UV qui utilise des sources dont les photons possèdent quelques dizaines d'eV, est dédiée à cette étude.

Les électrons Auger.

Les pics à faible énergie cinétique (noté MNN) sur la Figure 3.24 sont des pics Auger. Leur présence est inévitable sur un spectre XPS. Egalement représentatifs du type d'éléments observés, ils peuvent prêter à confusion lors de l'analyse d'un spectre. Pour les distinguer d'un pic XPS, il suffit de changer l'énergie $h\nu$ de la source à rayons X : l'énergie cinétique des photoélectrons variera alors que les pics Auger resteront inchangés.

La ligne de base ("background").

Afin d'estimer le plus précisément possible l'aire d'un pic, il est essentiel de définir un niveau de base objectif. Or, cette opération est loin d'être simple et fait encore aujourd'hui couler beaucoup d'encre.

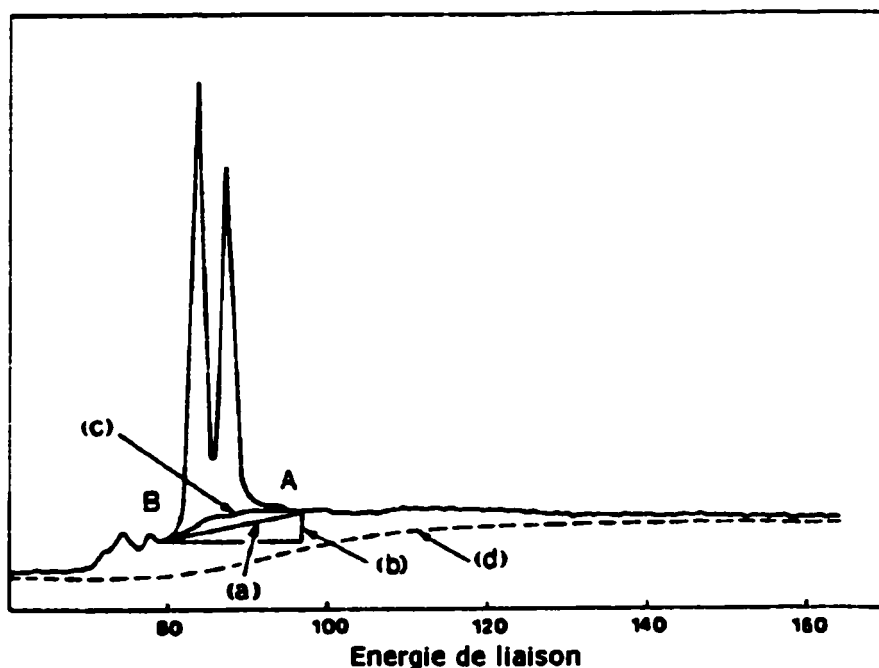


Figure 3.25 : Illustration des différentes méthodes de retrait de ligne de base sur un pic Au4f, dont les points A et B marquent les frontières : (a) méthode linéaire ; (b) méthode horizontale ; (c) méthode de Shirley ; (d) méthode de Tougaard [115].

Il existe trois principales méthodes de retrait de ligne de base : la méthode linéaire, la méthode de Shirley et la méthode de Tougaard :

- Le retrait d'un niveau linéaire est simple d'un point de vue pratique, mais comme l'illustre la Figure 3.25, cette technique est très sensible au point de départ et d'arrivée de la droite tracée, donc fortement dépendante de la subjectivité de l'utilisateur.
- La méthode dite de Shirley [114] consiste à définir une ligne de base en forme de S, dont l'intensité est proportionnelle en tout temps à la hauteur du pic qui la surplombe. Bien que cette solution soit purement empirique, elle est relativement

satisfaisante et se retrouve aujourd'hui implémentée dans la majorité des logiciels équipant appareils commerciaux.

- La méthode de Tougaard [115][116], basée sur la théorie de transport des électrons, a la particularité de définir une ligne de base s'étendant sur plusieurs dizaines d'eV du côté des énergies cinétiques décroissantes. Elle prend en compte les collisions inélastiques que subissent les électrons en sortant du matériau analysé. Par ailleurs, ce modèle permet aujourd'hui d'interpréter les différentes formes de ligne de base et d'en tirer des conclusions pertinentes sur la structure des premières couches atomiques du matériau analysé [117]. Cette technique est actuellement la plus évoluée, la plus réaliste mais aussi la plus compliquée. Elle commence cependant à détrôner le modèle de Shirley, puissant de sa notoriété et de sa simplicité.

Le lecteur intéressé pourra se référer à l'étude comparative de ces modèles proposée par Repoux [118].

Les structures secondaires.

Quelque soit le type de matériau analysé, des structures de très faibles intensités apparaissent dans le spectre sans pour autant être représentatives d'éléments originaux présents. On les appelle les structures secondaires. Nous en donnerons ici une liste non exhaustive, qui peut servir à éviter les interprétations trop hâtives :

- Les pics fantômes : ces pics sont dus à la présence d'impuretés dans la source à RX. Ces impuretés émettent leur propre spectre de photons X et excitent leur lot de photoélectrons. Le fantôme le plus classique est expliqué par la raie K_{α} de l'Al lors de l'usage d'une source au Mg. Cette émission parasite provient de la fenêtre en aluminium qui se trouve devant la source. Ce phénomène résulte en l'apparition de pics décalés de 233 eV par rapport aux pics initiés par la raie K_{α} du Mg.
- Les "shake-up": ces pics satellites apparaissent lorsque les photoélectrons interagissent avec les électrons de valence en leur conférant un excès d'énergie. Les électrons des couches profondes subissent alors une réduction d'énergie et un pic

apparaît à des énergies de liaison quelque peu supérieures (≈ 10 eV). Ces pics parasites sont particulièrement présents dans le cas de polymères aromatiques où ils peuvent montrer des intensités avoisinant 10% du pic conventionnnel. Dans ce type de structure, les satellites sont dus aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ mettant en jeu les orbitales pleines les plus hautes (HOMO) et les orbitales vides les plus basses (LUMO) [119].

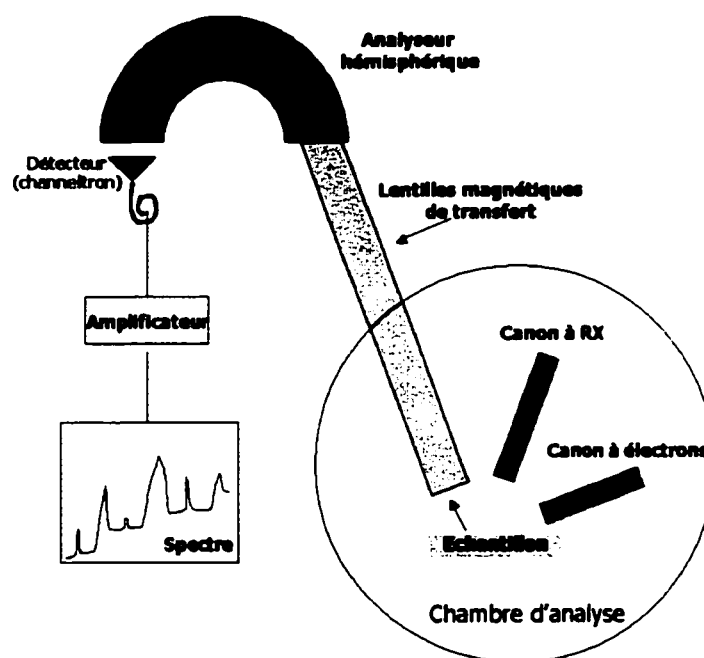


Figure 3.26 : Montage classique d'un banc de mesure XPS [113].

La Figure 3.26 représente un montage classique d'XPS. L'ensemble des éléments est placé dans une chambre à ultra-vide (10^{-10} Torr) pompée généralement par un système cryogénique assisté par une pompe à sublimation de titane. Cette pression est nécessaire afin d'assurer le plus grand libre parcours moyen aux photoélectrons et ainsi en perdre le minimum entre l'échantillon et le détecteur. La source à rayons X est du même type que celle présente dans le cas de la XRF (voir section 3.2.1). Les anodes communément utilisées sont l'Al (raie K_{α} à 1486,6 eV) et le Mg (raie K_{α} à 1253,6 eV). Un canon à électron focalisé sur l'échantillon peut servir à compenser les pertes de charge que subit

celui-ci lorsqu'il est isolant. Enfin, l'analyseur hémisphérique permet de sélectionner l'énergie des photoélectrons qui arrivent dans le détecteur pour être compté.

Lors de notre étude, nous avons fait nos analyses sur un XPS VG-ESCALAB MKII non monochromatisé. La source choisie fut toujours du Mg. Le potentiel d'accélération des électrons arrivant sur la cathode fut limité à 12 kV afin d'éviter une émission trop intense qui pourrait détériorer les polymères. Par ailleurs, nous n'avons jamais utilisé le compensateur de charges, très délicat à calibrer. De ce fait, tous nos spectres ont subi un déplacement naturel que nous avons corrigé en nous basant sur la raie C-C à 284,9 eV.

Profondeur analysée.

La profondeur analysée en XPS n'est pas limitée par la pénétration des RX dans la matière, mais par la capacité des photoélectrons à s'en extraire. En effet, ces derniers subissent sur leur trajet d'extraction des collisions inélastiques qui tendent à réduire leur énergie cinétique (origine du "background"). De plus, ils sont influencés par la présence de charges positives dans le matériau et par le potentiel de surface [120].

On appelle libre parcours moyen inélastique (λ) la distance que peut parcourir un électron entre deux collisions. Cette valeur dépend du matériau traversé et de l'énergie du photoélectron. Des standards sont proposés gratuitement par le NIST américain [121]. L'intensité d'un signal de photoélectrons dépend de la profondeur parcourue et obéit à la classique loi de Beer-Lambert :

$$I_d = I_0 \cdot \exp\left(-d \cdot \frac{\lambda}{\cos \theta}\right), \quad (3.12)$$

où d est l'épaisseur traversée et θ l'angle existant entre la normale à l'échantillon et le détecteur ("Photoemission Angle" en anglais, noté PEA)

On établit généralement qu'à PEA=0°, la profondeur sondée est de 3λ . En fait, 95% des photoélectrons proviennent de 3λ et 65% de 1λ . Les tableaux 3.1 et 3.2 regroupent les λ

pertinents pour notre étude, dans le cas de photoélectrons traversant du Kapton® et du SiO₂. Il apparaît que les λ sont très proches pour les deux types de matériaux. On considérera dans la suite du travail que ces valeurs sont identiques pour l'ensemble des polymères utilisés ainsi que pour la silice.

	Energie de Liaison (eV)	Energie cinétique des photoélectrons (eV)	λ (nm)	3λ (nm)
Si	103,6	1150,0	3,25	9,75
N	400,5	853,1	2,57	7,71
C	285	968,6	2,84	8,52

Tableau 3.1 : Valeurs de λ pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du SiO₂ [121].

	Energie de Liaison (eV)	Energie cinétique des photoélectrons (eV)	λ (nm)	3λ (nm)
Si	103,6	1150,0	3,26	9,78
N	400,5	853,1	2,60	7,80
C	285	968,6	2,86	8,58

Tableau 3.2 : Valeurs de λ pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du Kapton [121].

Il apparaît également, selon la loi de Beer-Lambert, qu'en augmentant le PEA, la profondeur analysée diminue : c'est le principe de l'ARXPS. Nous ne rentrerons pas ici dans le formalisme de cette technique, qui fait l'objet par ailleurs d'une bibliographie très riche [122][123][124].

Nous nous contenterons simplement ici de donner les valeurs de profondeurs analysées en fonction des angles considérés pour les cas relatifs à nos expériences (Tableau 3.3).

PEA(°)	$3\lambda_{\text{Si}}$ (nm)	$3\lambda_{\text{N}}$ (nm)	$3\lambda_{\text{C}}$ (nm)
0	9,75	7,71	8,52
20	9,16	7,25	8,01
40	7,47	5,91	6,53
60	4,88	3,86	4,26
80	1,69	1,34	1,48

Tableau 3.3 : Valeurs de la profondeur d'analyse en fonction du PEA, pour des photoélectrons provenant d'atomes de Si, N et C et traversant du SiO_2 .

3.5 Conclusion.

La description de ces cinq moyens de caractérisation, présentant uniquement les fondements théoriques nécessaires, s'est située dans le cadre précis de notre étude de couches ultra-fines de céramique déposées sur polymères.

Il paraît cependant encore important de mentionner que les méthodes de mesure d'épaisseur ne sont pas auto-suffisantes, mais entièrement complémentaires. En effet, l'ellipsométrie ne pouvant résoudre dans notre cas des épaisseurs inférieures à 10 nm, nous avons dû calibrer la RBS à l'aide du VASE et de la XRF afin d'obtenir des valeurs d'épaisseurs physiques objectives. La partie résultats de cette thèse utilisera implicitement cette calibration, discutée plus en détails dans la section 6.1.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : MODES DE CROISSANCE DES COUCHES.

4.1 Introduction.

Dans ce chapitre sont réunis des résultats obtenus par RBS, XPS et gravure ionique réactive suivie d'observations au MEB. Chacune de ces techniques nous renseigne, comme nous le verrons, sur le mode de croissance de couches de céramique sur des polymères.

Cependant, la RBS qui donne accès à la densité surfacique des éléments, n'a pu être utilisée que dans le cas précis du Kapton. En effet, comme longuement expliqué dans les articles 3 et 9 de l'Annexe I, les autres polymères ayant une T_g bien moins élevée n'ont pas supporté l'exposition aux flux importants d'ions.

4.2 Evaporation de SiO_x sur Kapton.

4.2.1 Résultats RBS.

La Figure 4.1 représente un spectre typique de RBS obtenu pour un échantillon de Kapton revêtu de 10 nm de SiO_x : les paramètres RBS choisis pour l'ensemble de ce chapitre sont $E_\alpha = 1 \text{ MeV}$, $\theta = 150^\circ$ pour un courant de sonde de 30 nA. Il est tout d'abord remarquable que malgré la très fine épaisseur de SiO_x , le pic de silicium est conséquent. Par ailleurs, on peut noter que contrairement au carbone et à l'azote, l'oxygène présente un pic de surface, confirmant la présence de SiO_x sur l'échantillon.

Comme expliqué dans la section 3.2.3, l'axe Y porte en unité arbitraire le nombre de particules alpha détectées (par unité de temps) par "channel", c'est-à-dire par fenêtre d'énergie. Or, il est évident que l'intensité d'un pic dépend du temps de comptage, ou plus précisément de la quantité totale de particules alpha primaires ayant frappé l'échantillon. Cette quantité est, en théorie, mesurable par un intégrateur de faisceau, qui

compte le nombre de particules durant une exposition. Mais cet outil n'a pu être utilisé car nos cibles sont des isolants électriques.

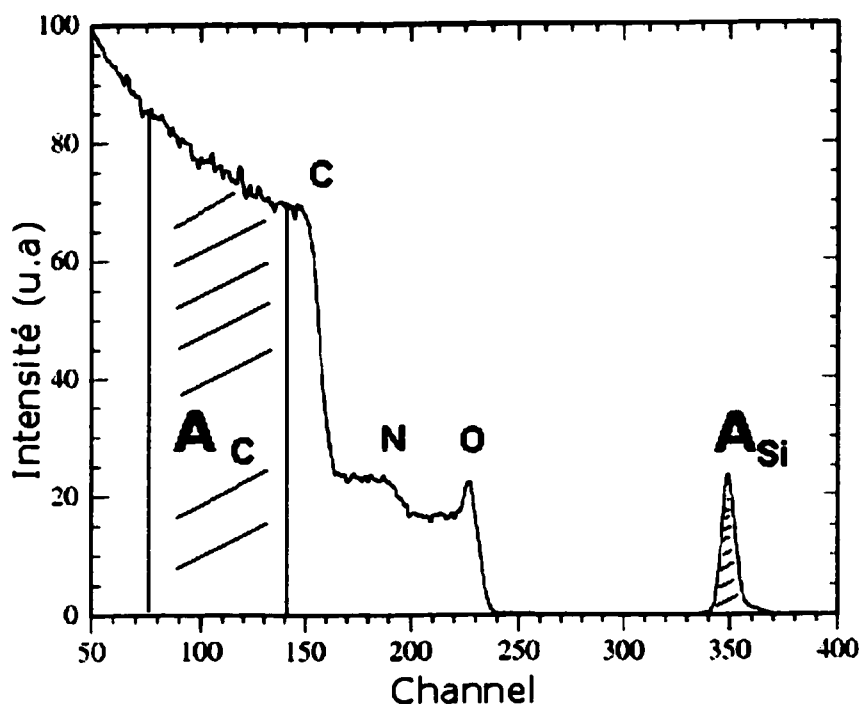


Figure 4.1 : Spectre RBS d'un échantillon de Kapton revêtu de 10 nm de SiO_2 .

Il nous a donc fallu trouver une autre méthode permettant de comparer de façon objective les hauteurs de pics obtenues pour différents échantillons.

Dans la mesure où tous les échantillons de Kapton sont issus du même rouleau de polymère, donc strictement identiques, il nous est venu à l'idée de compter non seulement l'aire A_{Si} du pic de silicium, mais également l'aire A_{C} d'une large fenêtre choisie dans le signal du carbone. Si cette fenêtre est choisie constante pour tous les échantillons (par exemple sur la Figure 4.1, entre les "channels" 76 et 141), son intensité est directement proportionnelle à la quantité de particules utilisées pour la mesure (en autant que les couches de recouvrement soient inférieures à une centaine de nanomètres). Ainsi, le rapport $A_{\text{Si}}/A_{\text{C}}$ est donc proportionnel à la quantité exacte de

silicium déposée à la surface de l'échantillon, indépendamment du nombre de He^{2+} utilisés pour la mesure.

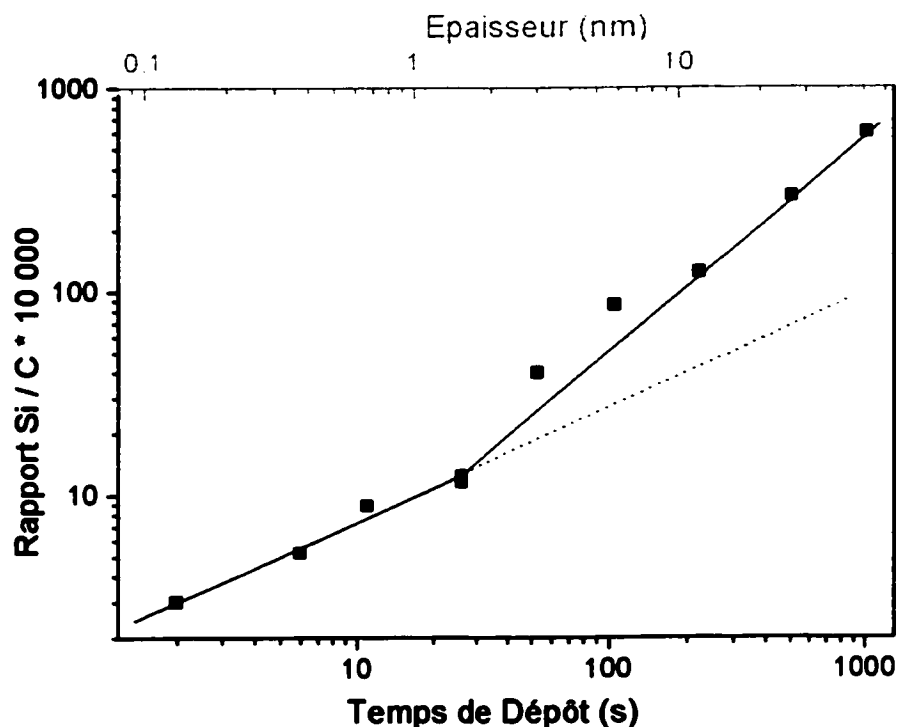


Figure 4.2 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors de l'évaporation réactive de SiO_x sur Kapton.

La Figure 4.2 illustre donc l'évolution du signal $A_{\text{Si}}/A_{\text{C}}$ en fonction du temps de dépôt lors de l'évaporation réactive de SiO_x sur Kapton. Comme la vitesse de dépôt est maintenue constante durant toute l'opération (0,05nm/s), une correspondance directe existe entre temps de dépôt et l'épaisseur nominale.

Il est intéressant de remarquer qu'il existe deux zones très distinctes sur cette figure : sur l'intervalle 2-25s, la vitesse de dépôt est moindre que sur l'intervalle 25-1000s. Ceci revient à affirmer que le coefficient de collage des espèces est plus petit dans la première phase de croissance (0,1-1,2nm) que dans la seconde (1,2-50nm) : or, ce comportement est typique d'un changement de nature de surface [125]. Dans le

deuxième intervalle, la pente de la droite est 1 en représentation log-log : le comportement est donc parfaitement linéaire. La nature de la surface est ici celle révélée par XPS et trouvée constante dès une épaisseur $d=10\text{nm}$, à savoir une couche de $\text{SiO}_{1,45}$. Par contre, dans le premier intervalle, le comportement n'est pas linéaire, mais exponentiel. La nature de la surface évolue tout au long de la croissance, jusqu'à une épaisseur d'environ 1,2 nm. Nous pensons que ce comportement est significatif d'une croissance Volmer-Weber, avec une croissance d'îlots en 3D sur 4 épaisseurs atomiques, puis une coalescence à 1,2 nm, épaisseur nominale à partir de laquelle le comportement de croissance reste identique à lui-même. Ce comportement a déjà été observé dans le cas d'une évaporation de SiO_x sur polypropylène [126], mais encore jamais publié.

Il apparaît donc, d'après ces données RBS, que les couches de SiO_x évaporés sur Kapton, se présentent sous la forme d'îlots pour des épaisseurs inférieures à 1,2 nm, et sous forme continue pour des épaisseurs supérieures à 1,2 nm.

4.2.2 Structure des couches.

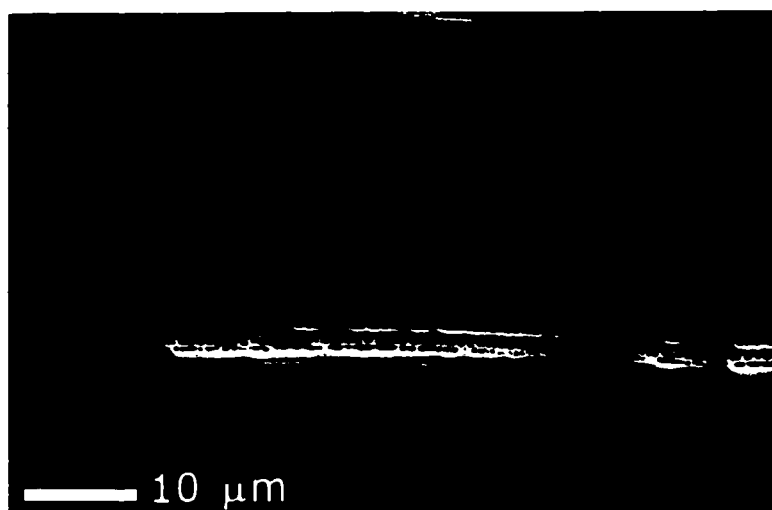
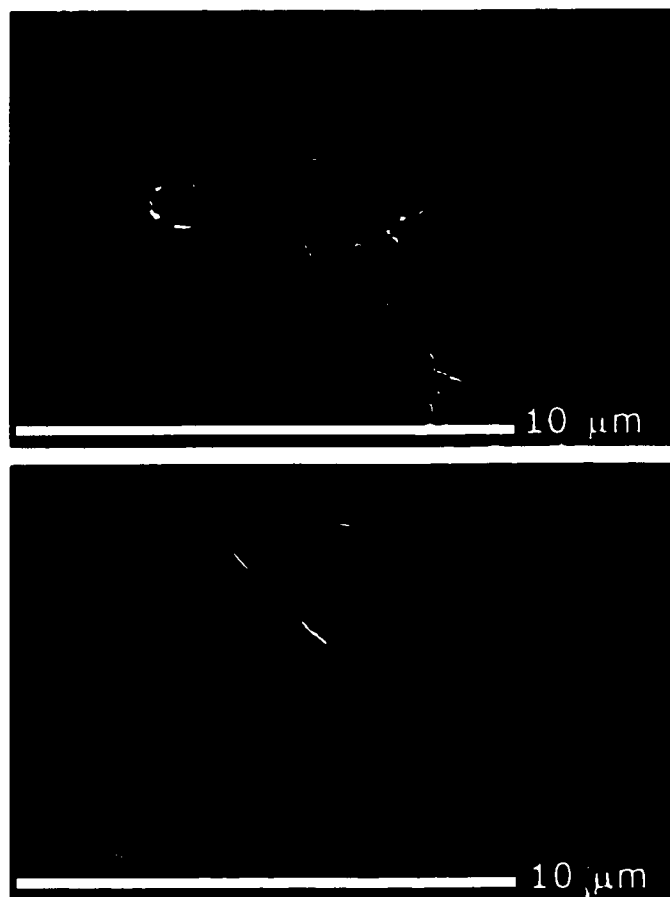


Figure 4.3 : 5 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

Nous avons bien évidemment cherché à vérifier l'affirmation émanant des résultats RBS concernant le recouvrement du substrat.

La Figure 4.3 est une micrographie électronique d'un échantillon de Kapton recouvert de 5 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ et gravé durant 5 minutes. On peut y voir un défaut linéaire qui apparaît blanc : les zones noires en son milieu sont les défauts initiaux dans la couche qui ont donné lieu à une gravure profonde. La présence de ce défaut certifie que cette couche de 5 nm est continue. Notons par ailleurs le phénomène de carré noir, volontairement provoqué dans ce cas et visible au centre de l'image : il résulte de la concentration des électrons lors d'une focalisation antérieure à plus fort grossissement. Cette concentration a tendance à provoquer un échauffement de la surface, qui initie des réactions d'oxydation et modifie ainsi le contraste surfacique.



Figures 4.4 : 2 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

Les Figures 4.4 sont la preuve qu'une couche de 2 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ est également continue, mais contient un nombre conséquent de défauts ponctuels micrométriques. Par ailleurs, comme l'illustrent les Figures 4.5, ce type de couche contient également des défauts de taille nanométrique, bien plus difficiles à micrographier. Ces défauts sont du même type que ceux trouvés dans les cas suivants, pour des épaisseurs équivalentes.

Notons enfin que pour des épaisseurs inférieures à 2 nm, les polymères revêtus se sont comportés comme des polymères vierges lors de la gravure. Aucune structure n'a pu être observée.

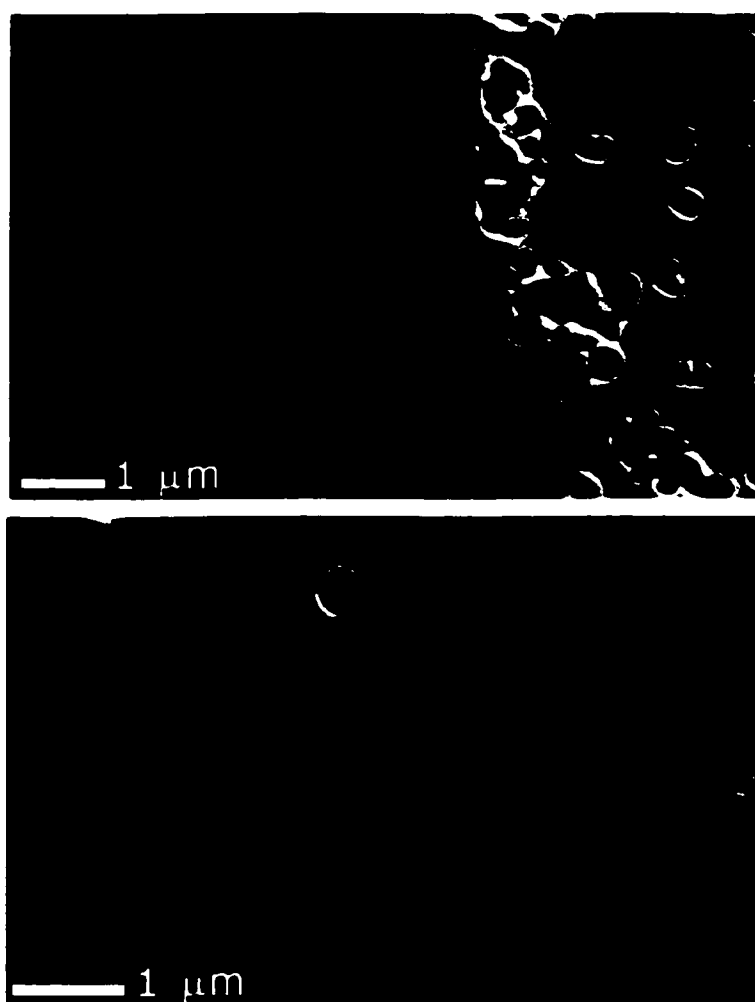


Figure 4.5 : 2 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ sur Kapton, gravé durant 5 minutes : mise en évidence des défauts micro et nanométriques.

4.3 RF PECVD de SiO_2 sur Kapton.

4.3.1 Résultats RBS.

La Figure 4.6 illustre l'évolution de la concentration surfacique de silicium sur Kapton en fonction du temps de dépôt, dans notre réacteur RF. Dans cette représentation log-log, une droite de pente parfaitement égale à 1 a été trouvée : ce comportement en $y=a.x$ est confirmé par un coefficient de corrélation de 0,999 et une ordonnée à l'origine nulle en représentation linéaire. Ce graphique couvre 2,5 décades, s'étendant de 100 à 0,65 seconde.

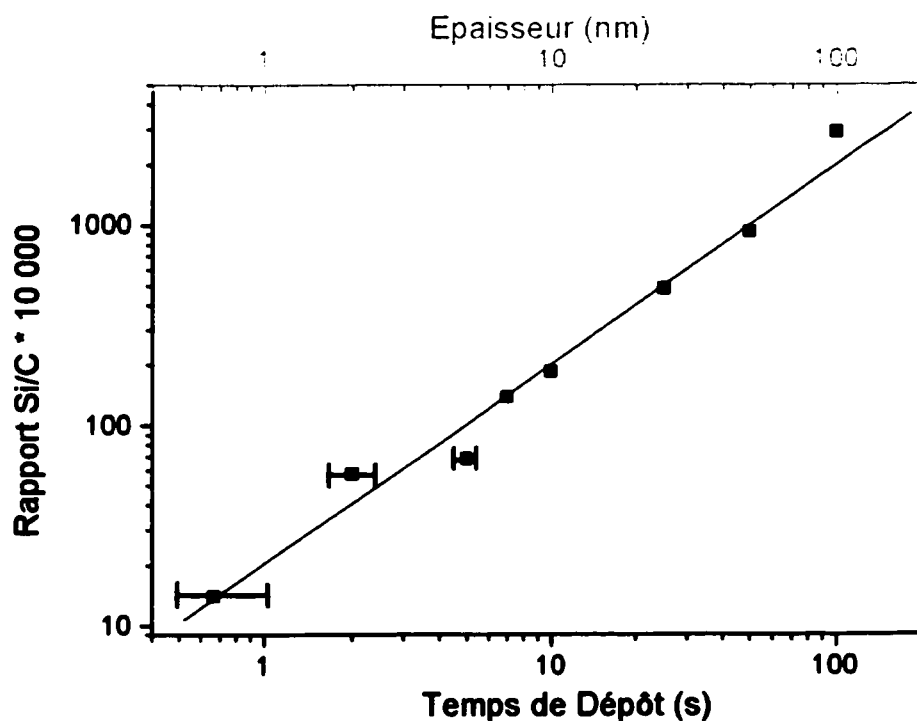


Figure 4.6 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RF PECVD de SiO_2 sur Kapton.

Cette dernière valeur est sujette à une incertitude estimée à 0,5 seconde dans la mesure où le déclenchement du plasma est ici manuel. Pour les temps supérieurs à 5 secondes, l'incertitude sur les temps est plus petite que les points utilisés dans la représentation. Mentionnons également que les incertitudes sur les mesure RBS sont extrêmement faibles. En effet, elles suivent une loi statistique et sont donc données par :

$$\frac{\delta N}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N}, \quad (4.1)$$

avec N : nombre de coups dans le pic considéré.

Pour l'ensemble des mesures présentées dans ce chapitre, nous avons attendu d'avoir une incertitude inférieure à 5%, qui donne des barres d'incertitude plus petites que les points du graphique. Bien entendu, cette faible valeur n'est obtenue que pour des valeurs importantes de N, ce qui explique que dans les cas de couches hyper-fines (quelques dixièmes de nm), les mesures peuvent durer une à deux heures. Le comportement linéaire de ces points s'oppose au comportement trouvé dans le cas de l'évaporation (Figure 4.2). Supposant que la phase plasma est stable durant tout le dépôt, il démontre que le coefficient de collage des espèces est constant durant toute la croissance. Dans la mesure où ce coefficient de collage a été trouvé plus faible en début de dépôt lors de l'évaporation, nous avons la preuve ici qu'un "traitement" (modification) de la surface du polymère intervient durant les premiers instants de la PECVD : ce traitement tend à augmenter le coefficient de collage, comme mentionné dans la section 1.3.4.

Notons par ailleurs qu'une correspondance temps de dépôt/épaisseur est également signalée sur la Figure 4.6. Elle n'est pas basée ici sur la valeur effective de la vitesse de dépôt contrôlée par une balance à quartz, car nous ne sommes pas arrivés à rendre compatible ce type d'appareil avec l'environnement électromagnétique du plasma : les valeurs d'épaisseurs physiques réelles sont issues d'une méthode de calibration précise détaillée ultérieurement dans la section 6.1.

4.3.2 Structure des couches.

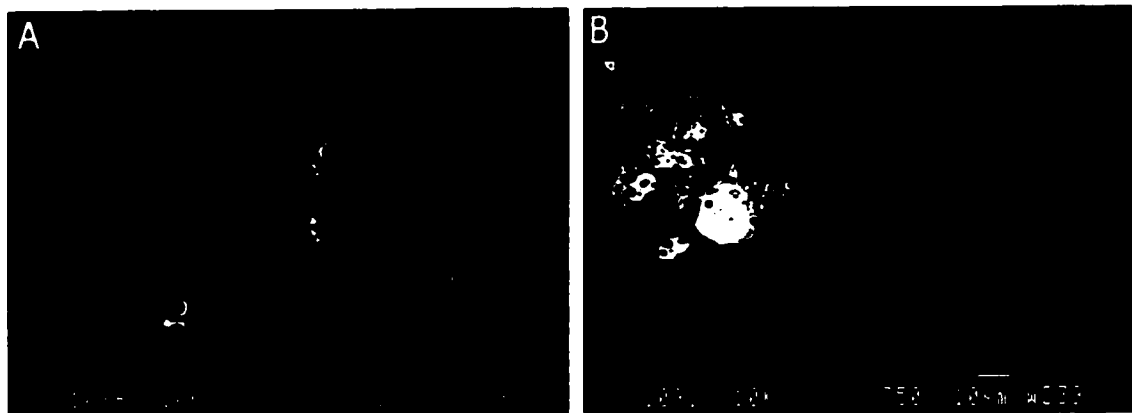


Figure 4.7 : 12 nm de SiO₂ déposés sur Kapton, gravé durant a) 90 minutes b) 60 minutes.

Les Figures 4.7 a et b représentent 12 nm de SiO₂ déposés sur Kapton et gravés durant deux temps différents. Cette épaisseur particulière correspond à la valeur de d_c trouvée pour ce couple polymère-couche [127]. On voit très bien ici que le revêtement est continu mais contient des défauts de taille micrométrique, qui apparaissent comme des points noirs au centre de disques. Ces derniers sont les films auto-supportés au-dessus de cavités creusées dans le polymère suite à la gravure (voir section 3.3). Par ailleurs, leur concavité résulte du bombardement électronique durant l'observation au MEB, mais aussi du bombardement ionique lors de la gravure. En effet, cette dernière a été effectuée en plasma RF sous -250V de polarisation (voir section 2.3), ce qui impose un moment cinétique non négligeable aux ions incidents.

L'intérêt de ces deux figures réside également dans la comparaison de leur texture surfacique : alors que la Figure 4.7b présente une surface parfaitement lisse, la Figure 4.7a montre une surface plus chaotique. Nous pensons que cette dernière résulte de défauts nanométriques initiés dans la couche de SiO₂ après une très longue exposition à l'environnement de gravure fortement hostile : le bombardement ionique mentionné plus

haut est soupçonné de pulvériser, c'est-à-dire de graver physiquement, très lentement la couche de silice, créant à terme et par endroit, des trous.

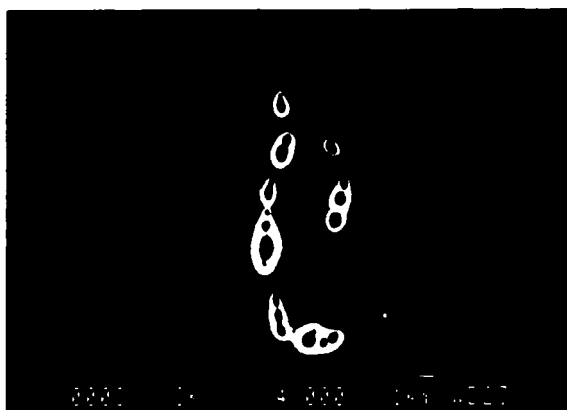


Figure 4.8 : 5 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 45 minutes.

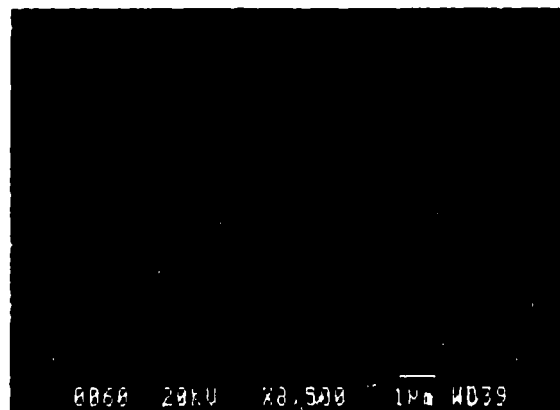


Figure 4.9 : 2 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.



Figure 4.10 : 2 nm de SiO_2 déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

Alors que la Figure 4.8 montre une couche parfaitement continue de 5 nm de SiO₂ sur Kapton qui contient néanmoins quelques défauts ponctuels microniques, la Figure 4.9 présente une structure totalement différente. Bien qu'il s'agisse toujours d'une couche continue, celle-ci contient un nombre très conséquent de défauts bien plus petits. La Figure 4.10 permet d'estimer le diamètre de ces défauts : il semble être compris entre quelques dizaines et environ 200 nanomètres.

Le bombardement ionique pourrait être invoqué pour expliquer l'origine de ces défauts. Cependant, nous pensons que le temps imparti à la gravure (5 minutes) n'est ici pas suffisant pour initier par pulvérisation des trous dans la couche. Par ailleurs, ce type de défauts nanométriques a également été identifié dans le cas des dépôts et gravure RCER, durant lesquels le bombardement ionique est négligeable. Leur origine potentielle sera discutée plus longuement dans le Chapitre VI.

4.3.3 XPS résolue en angle (ARXPS).

Dans le but de ne pas trop surcharger le texte, nous avons décidé de ne présenter les résultats d'ARXPS que pour le cas de la RF PECVD de SiO₂ sur Kapton. Cette méthode se trouve être complémentaire à l'imagerie MEB et à la quantification RBS pour la détermination de la structure des couches. Par ailleurs, le cas du substrat PI est le plus probant pour cette méthode, car le polymère possède un élément chimique différent de la couche de SiO₂, à savoir l'azote.

La Figure 4.11 représente les spectres XPS du carbone et de l'azote pour un Kapton vierge. Deux angles sont ici représentés, à savoir 0° et 80° : comme explicité dans le tableaux 3.3, ils correspondent respectivement à des profondeurs d'échappement de 9,8 et 1,7 nm pour les raies du carbone dans le Kapton.

Le spectre du carbone contient distinctement deux pics différents : un pic principal à 285 eV correspondant aux liaisons C-C et C-H du substrat (ainsi qu'à la couche de pollution d'hydrocarbure potentiellement présente) et un pic secondaire à 288,6 eV. Ce dernier

correspond à la liaisons carbonyl contenu dans la structure du Kapton [128]. Le spectre de l'azote, quand à lui, contient un pic unique à 400,6 eV.

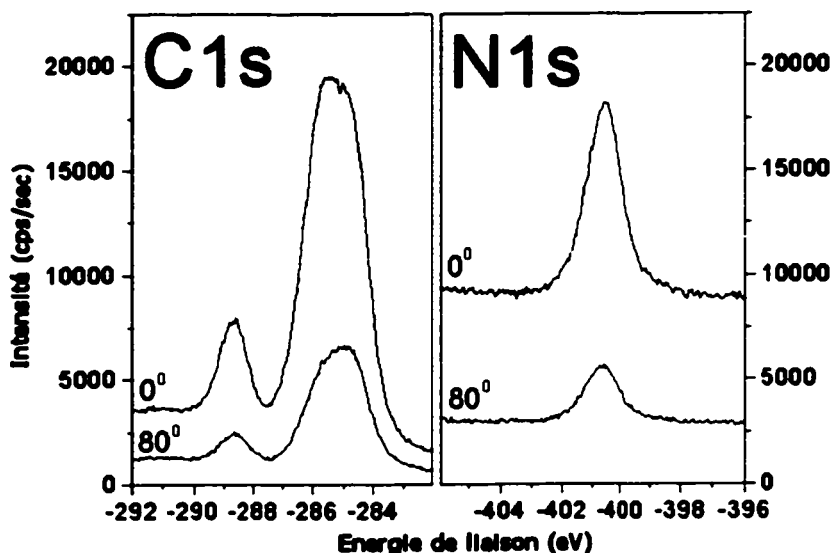


Figure 4.11 : Spectres haute résolution C1s et N1s d'un Kapton vierge, effectués à deux PEA différents.

La Figure 4.11 nous indique donc que la composition chimique du substrat semble être identique pour les deux profondeurs sondées. En outre, des analyses quantitatives ont révélé une composition de 14,5% d'O, 79,1% de C et 6,4% de N à PEA= 0° et une composition de 14,2% d'O, 80,0% de C et 5,8% de N à PEA=80°. La petite différence peut être expliquée par la présence d'une très fine couche de pollution à la surface du polymère.

La Figure 4.12 représente le pic haute résolution du silicium obtenu également à deux PEA différents, dans le cas d'une couche de 2 nm de SiO₂. Deux points sont remarquables ici. Tout d'abord, ce pic est situé à une énergie de liaison de 103,6 eV, ce qui indique que le silicium est quatre fois ionisé (Si⁴⁺) et lié à deux atomes d'oxygène, comme dans de la silice pure [129].

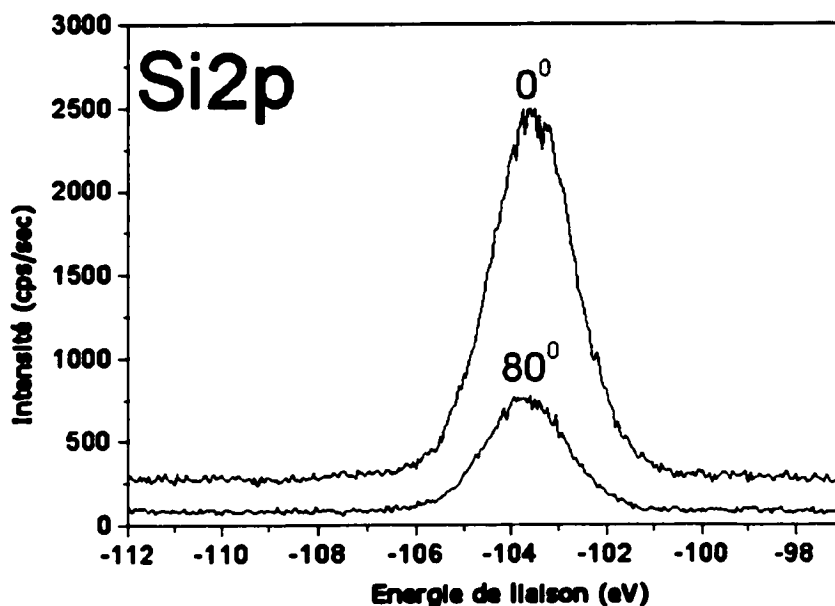


Figure 4.12 : Spectre haute résolution Si2p dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à deux PEA différents.

Par ailleurs, le silicium est encore très nettement visible pour un PEA de 80°, ce qui indique que la couche de pollution n'est pas suffisamment épaisse (<1,7nm) pour cacher la surface réelle de l'échantillon.

La Figure 4.13 est le spectre haute résolution C1s du même échantillon. On peut y constater que lorsque le PEA augmente, l'importance du pic carbonyl à 288,6eV, représentatif du substrat, diminue pour finalement totalement disparaître à PEA = 80°. Par contre, le pic à 285eV issu de la couche de pollution superficielle reste bien évidemment visible à tous les angles.

La même tendance est observée sur la Figure 4.14, spectre haute résolution N1s dans le cas d'une couche de 2 nm de SiO₂ : alors que le pic est très nettement visible à faible PEA, il disparaît totalement à PEA=80°.

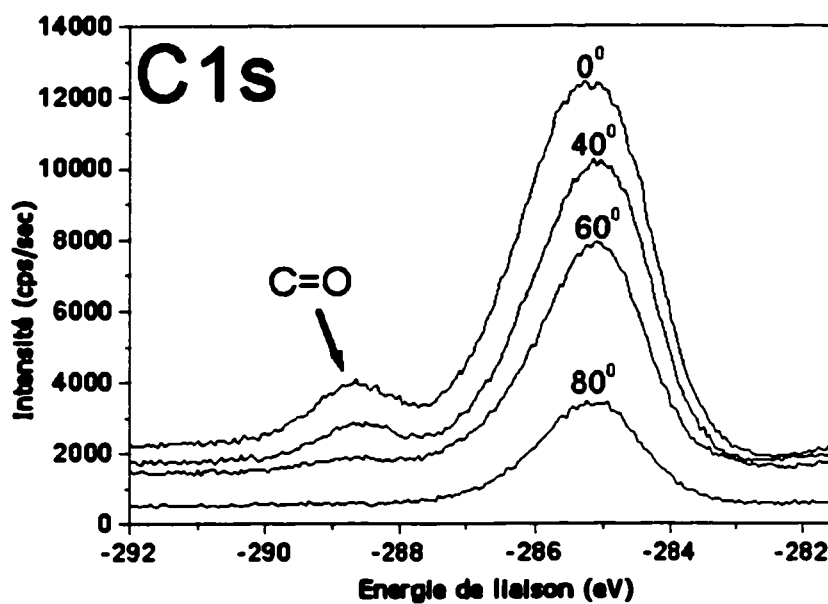


Figure 4.13 : Spectre haute résolution C1s dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à plusieurs PEA différents.

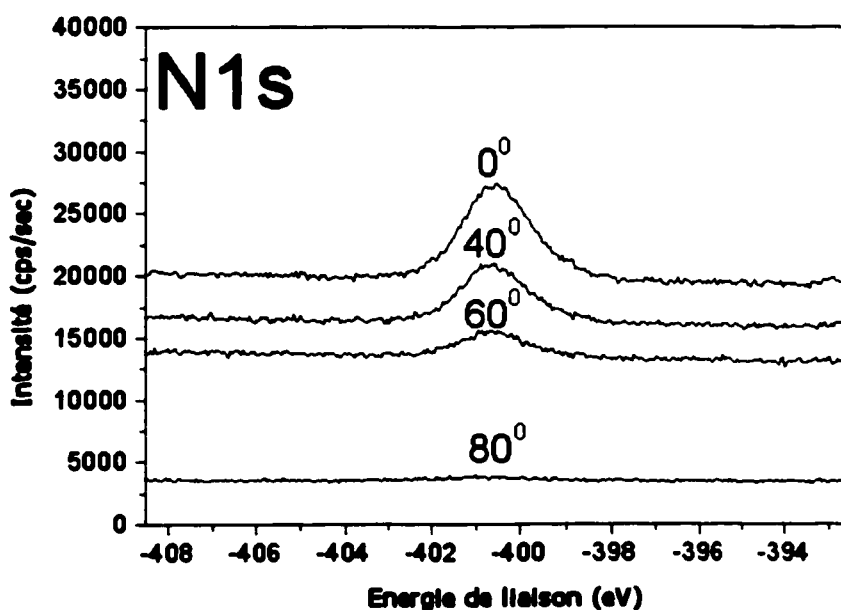


Figure 4.14 : Spectre haute résolution N1s dans le cas de 2 nm de SiO₂ déposés sur du Kapton, effectué à plusieurs PEA différents.

Un très faible signal se distinguant du bruit peut cependant être identifié dans le cas $\text{PEA}=80^\circ$: nous pensons qu'il est attribuable aux collisions électroniques élastiques qui modifient la trajectoire des photoélectrons, rendant visibles, même à de si grands PEA, des électrons provenant d'épaisseur importantes [130].

Quoiqu'il en soit, l'ensemble de ces figures permet de conclure qu'à $\text{PEA}=80^\circ$, l'XPS ne perçoit plus le substrat (groupe carbonyl et azote) dans le cas d'une couche de 2 nm de SiO_2 déposée sur un Kapton. Or, à ce PEA, l'épaisseur analysée est d'environ 1,7 nm. Si on suppose la présence d'une mono-couche (0,3nm) de pollution hydrocarbonée à la surface de notre échantillon, l'épaisseur analysée correspond exactement à l'épaisseur de la couche déposée. Ceci implique donc que cette couche de 2 nm de SiO_2 est continue et recouvre entièrement le substrat, invisible pour l'XPS.

Cette méthode infirme donc également la possibilité d'une structure en îlots.

4.4 RF PECVD de SiO_2 sur d'autres polymères.

L'étude des modes de croissance des dépôts RF PECVD sur PP et PET n'a pu être effectué par RBS (voir Annexe I). Par ailleurs, l'ARXPS n'a pu être concluant dans le cas du PP, car ce dernier ne contient que des liaisons C-C ou C-H, identiques à la couche de pollution que l'on trouve sur les surfaces de silice.

Cependant, comme nous allons le voir dans ce chapitre, l'étude à la gravure ionique réactive suivie d'observation MEB s'est avérée très riche d'enseignements.

4.4.1 SiO_x sur PET.

Nous irons ici relativement rapidement, ne montrant que quelques micrographies pertinentes de couches hyper-fines. Mentionnons tout de même que pour des films d'épaisseur supérieure à 3 nm, le comportement général est similaire à la structure

représentée sur la Figure 4.8 : une couche parfaitement continue qui contient cependant des défauts ponctuels de recouvrement, de taille micrométrique.

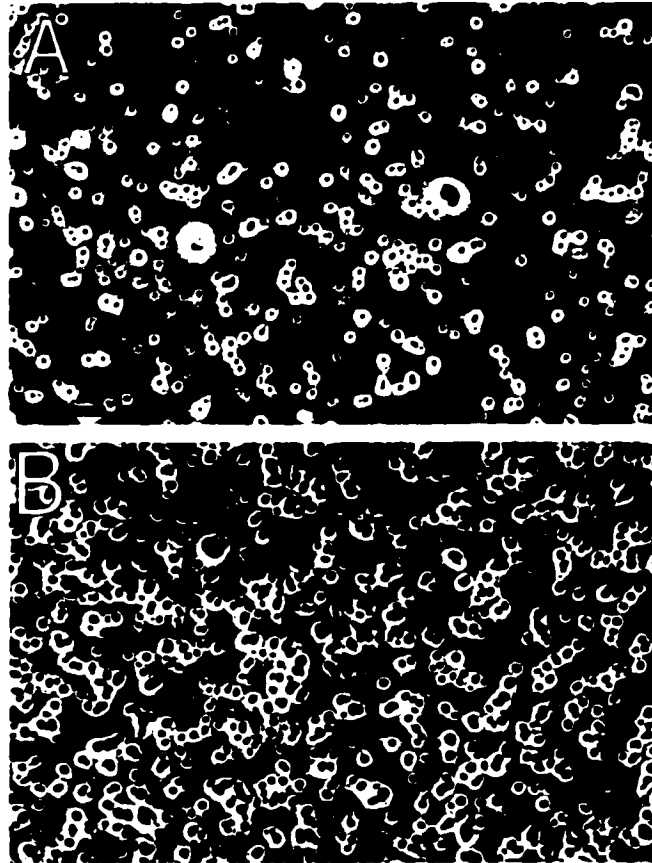


Figure 4.15 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PET, gravé durant a) 10 minutes b) 15 minutes.

Par contre, pour des couches de 2 nm de SiO₂, la situation s'apparente à celle illustrée sur la figure 4.10 : la Figure 4.15a présente une multitude de trous nanométriques qui sont autant de points noirs au centre de disques blancs. Ces derniers sont, comme nous le savons déjà, représentatifs de la couche de SiO₂ auto-supportée au-dessus d'une cavité creusée dans le polymère. La densité surfacique, n , de ces défauts a été évaluée égale à celle trouvée dans le cas d'une couche de 2 nm de SiO₂ déposée par RF PECVD sur Kapton, à savoir $n \approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

La Figure 4.15b, quant à elle, représente exactement la même situation que la Figure 4.15a, à la différence près que le temps de gravure est plus long. Il est intéressant de noter ici que les trous noirs marquant les défauts initiaux dans la couche sont élargis : nous avons donc la preuve qu'une certaine gravure physique existe, provoquée par le bombardement ionique. Celle-ci érode la silice autour des orifices par lesquels les ions peuvent pénétrer.

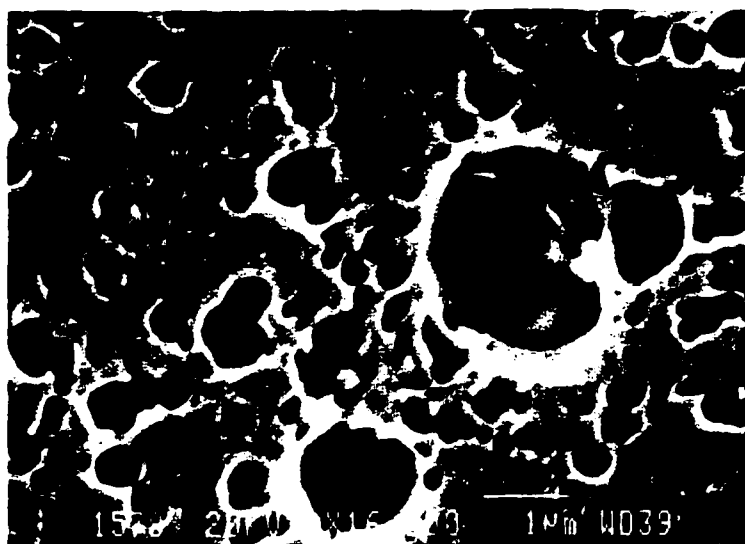


Figure 4.16 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PET, gravé durant 20 minutes.

La Figure 4.16 se trouve être le paroxysme de cette situation : la gravure a été tellement longue que toutes les couches auto-supportées au-dessus des cavités ont été physiquement érodées. Ces cavités sont donc parfaitement visibles, présentant inconditionnellement en leur fond un point noir : celui-ci est l'équivalent du pied du calice illustré sur la Figure 3.19, c'est-à-dire l'endroit qui se trouvait exactement sous le défaut initial de la couche. Cette partie de la cavité a subi une gravure plus rapide en raison de l'anisotropie de gravure imposée par l'autopolarisation du porte substrat.

Les couches auto-supportées observées sur les Figure 4.15 sont donc la preuve irréfutable qu'une couche de 2 nm de SiO₂ déposée par RF PECVD sur PET ne se

présente pas sous forme d'îlots mais bel et bien sous une forme continue, qui contient cependant un grand nombre de défauts nanométriques.

4.4.2 SiO_x sur PP.

Le polypropylène isotactique est le seul substrat que nous avons utilisé qui ne soit pas de qualité optique, c'est-à-dire dont la surface n'est pas parfaitement lisse. Alors que les PI, PET et PC ne présentent qu'une rugosité nanométrique, le PP possède en surface des aspérités qui peuvent jouer un rôle important, comme nous allons le voir.

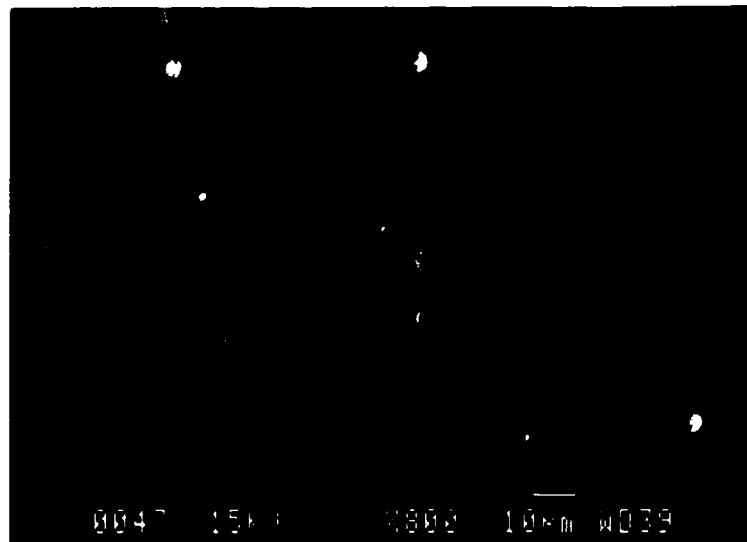


Figure 4.17 : Micrographie de la surface vierge du PP utilisé.

La Figure 4.17 représente cette surface rugueuse. On peut y noter des monts qui apparaissent blancs ainsi que des trous noirs. Mais ce qui paraît bien plus intéressant sont ces flocons relativement étendus qui présentent des angles très marqués. La littérature semble s'accorder à affirmer qu'il s'agit de la phase cristalline du polymère ayant migré en surface [131].

Comme dans le cas du PET, le comportement des couches d'épaisseur supérieure à 3 nm s'apparente à ce qui a été observé dans le cas du Kapton. Les couches sont continues, ne contiennent que quelques défauts ponctuels et résistent très bien à la gravure. Cependant, pour les couches de 2 nm, un comportement particulier est apparu, conséquence de la non-homogénéité de la surface.

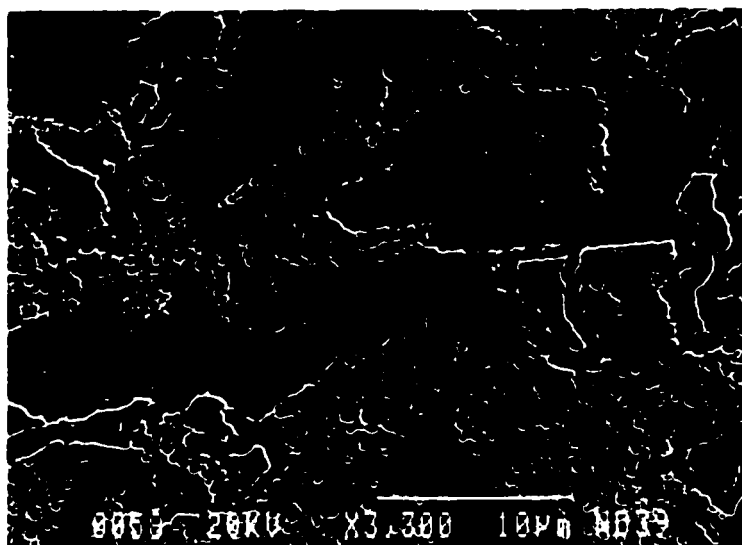


Figure 4.18 : 2 nm de SiO₂ déposé sur PP, gravé durant 5 minutes.

On peut en effet observer sur la Figure 4.18 deux types de zones différentes. Le premier type apparaît plus sombre que le deuxième, et présente une structure filandreuse : la couche de SiO₂ est ici manifestement absente (probablement arrachée par un phénomène de lift-off) et le polymère apparaît fortement gravé.

Le deuxième type est, quant à lui, illustré sur la Figure 4.19 : une couche parfaite protège le substrat de la gravure. Mais elle contient, comme dans le cas du PET et du Kapton, un nombre conséquent de défauts nanométriques. Nous n'avons pas étudié systématiquement la répartition des deux types de zones, mais il se dégage que le deuxième est essentiellement observé sur la matrice amorphe, alors que le premier est plus souvent présent sur les parties cristallines.

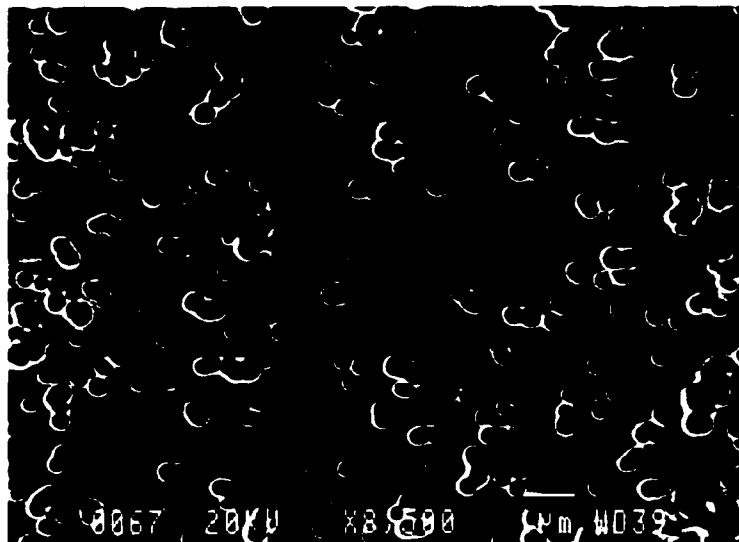


Figure 4.19 : 2 nm de SiO_2 déposé sur PP, gravé durant 5 minutes.

Ces constatations révèlent une différence d'adhésion manifeste entre partie cristalline et amorphe du polymère, point qui sera rediscuté dans la section 6.4.

4.5 RF PECVD de SiN sur Kapton.

4.5.1 Résultats RBS.

La Figure 4.20 illustre l'évolution de la concentration surfacique de silicium en fonction du temps de dépôt de SiN par RF PECVD sur Kapton. Comme dans le cas du SiO_2 , les points montrent un caractère parfaitement linéaire sur plus de deux décades, avec une pente de 1 dans la représentation log-log et un coefficient de corrélation de 0.999 dans une représentation linéaire. La correspondance entre temps de dépôt et épaisseur résulte ici également de notre technique de calibration expliquée dans la section 6.1.

Dans la mesure ou le déclenchement est toujours manuel, l'incertitude sur les deux premiers points est conséquente. Cependant le comportement est linéaire dès 0.6 nm, laissant supposer une couche continue dès les premiers instants de la croissance,

provoquée par un accroissement du coefficient de collage initié par un pré-traitement rapide de la surface du substrat.

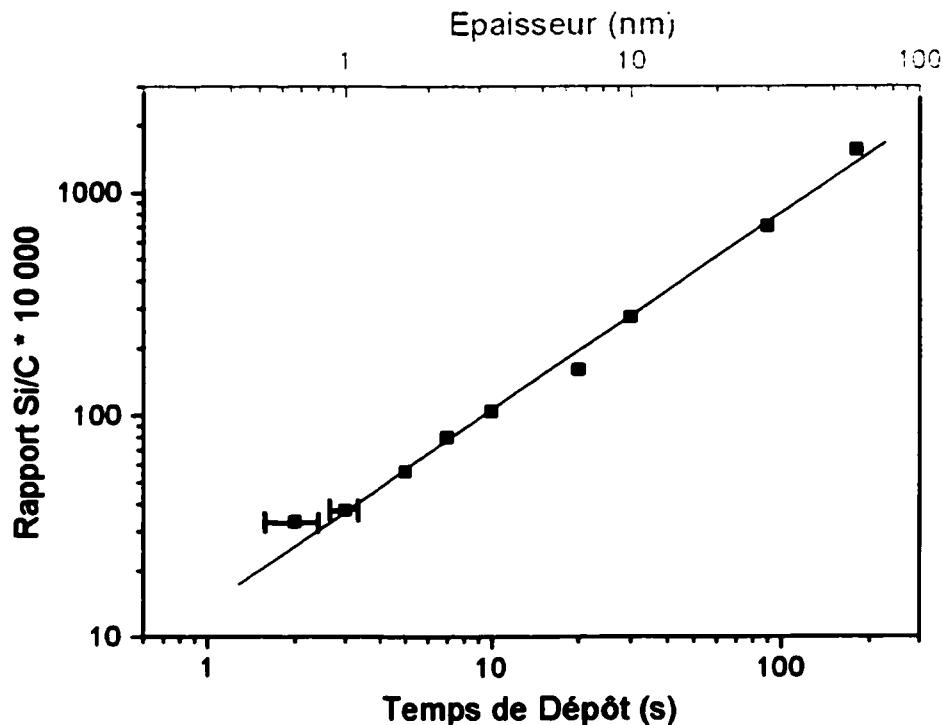


Figure 4.20 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RF PECVD de SiN sur Kapton.

4.5.2 Structure des couches.

Comme dans l'ensemble des situations précédentes, les couches de plus de 3 nm ont montré une structure parfaitement continue, avec quelques défauts ponctuels.

La vitesse de dépôt, dans le cas du SiN, étant trois fois plus lente que dans le cas du SiO₂, nous avons pu contrôler plus précisément l'épaisseur des couches, et investiguer la structure de films plus fins.

La Figure 4.21 représente 1,7 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes. Nous retrouvons ici le schéma typique décrit plus haut pour les couches plus épaisses :

ce revêtement est donc parfaitement continu et ne présente aucunement une structure en îlots.



Figure 4.21 : 1,7 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.



Figure 4.22 : 1 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.



Figure 4.23 : 1 nm de SiN déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

La Figure 4.22, quant à elle, montre une surface similaire à ce qui a pu être observé sur les Figures 4.19, 4.15 et 4.10 dans le cas de dépôts SiO_2 par RF PECVD. Un très grand nombre de trous nanométriques perforent la couche de SiN, laissant passer l'oxygène atomique qui vient graver le substrat. La Figure 4.23 est un agrandissement conséquent de la Figure 4.22. Nous tenons ici à attirer l'attention du lecteur sur le grossissement avec lequel cette micrographie a été saisie. Dans la mesure où le MEB utilisé possède une source électronique classique (filament de tungstène), nous sommes proches des limites de l'appareil. Notons par exemple les lignes horizontales qui apparaissent en raison des vibrations qui animent le bâtiment dans lequel se trouve le microscope. Par ailleurs, un œil attentif remarquera que les défauts semblent être alignés suivant des courbes fortement arrondies : ce phénomène est une conséquence des aberrations de sphéricité qui deviennent critiques à ce grossissement.

Néanmoins, nous pouvons retenir que ce film de 1 nm de SiN sur Kapton est parfaitement continu et ne présente pas d'îlots : cependant, il est perforé par un très grand nombre de trous dont le diamètre varie entre une centaine et quelques dizaines de nanomètres.

4.6 RCER PECVD de SiO_2 .

Dans la mesure où la Position I s'apparente en terme de présence d'espèces actives (voir section 2.4.2) à la situation RF PECVD, nous n'allons pas détailler les résultats obtenus. En effet, ces derniers sont similaires en tous points à ceux observés lorsque le substrat est placé dans la décharge radio-fréquentielle.

Par contre, les deux parties qui suivent résument les résultats des Positions II et III. Il est intéressant de noter ici que les vitesses de dépôts dans ces deux configurations sont tellement faibles, qu'il nous a été possible de contrôler très finement l'épaisseur des couches déposées. Ceci fut d'autant plus aisé que le générateur alimentant la décharge RCER est actionné par un minuteur électronique possédant une résolution de 0.01

seconde. Ainsi, les barres d'incertitude des deux graphiques présentant les résultats RBS sont plus petites que les points utilisés.

4.6.1 Position II.

Rappelons ici que dans cette position, le substrat n'est sensé être exposé qu'aux neutres réactifs et aux photons (y compris VUV) provenant de la décharge. En effet les ions ont une durée de vie trop courte pour pouvoir diffuser dans la zone "post-décharge".

Résultats RBS.

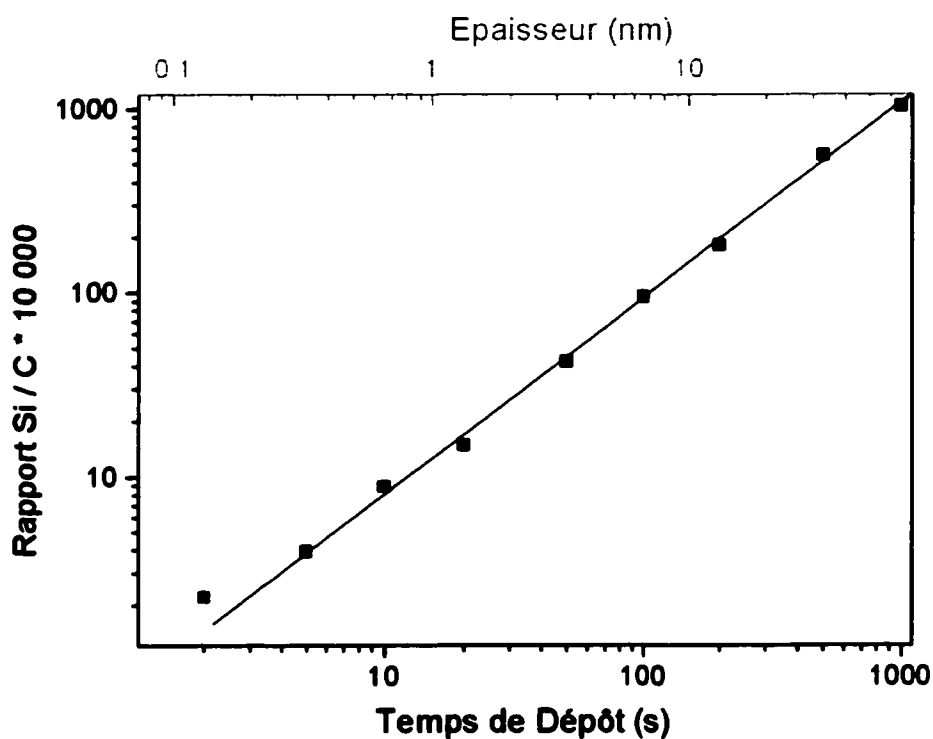


Figure 4.24 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RCER de SiO_2 en Position II sur Kapton.

La Figure 4.24, comme dans l'ensemble des cas de PECVD, montre un caractère parfaitement linéaire (pente 1 en log-log, coefficient de corrélation de 0,9989 en linéaire) sur l'ensemble de l'intervalle étudié, à savoir de 0,1 à 65 nm. Ceci prouve encore une fois que le coefficient de collage des espèces est constant tout au long de la croissance, ce qui tend à confirmer un mode de croissance couche-par-couche.

Structure des couches sur Kapton.

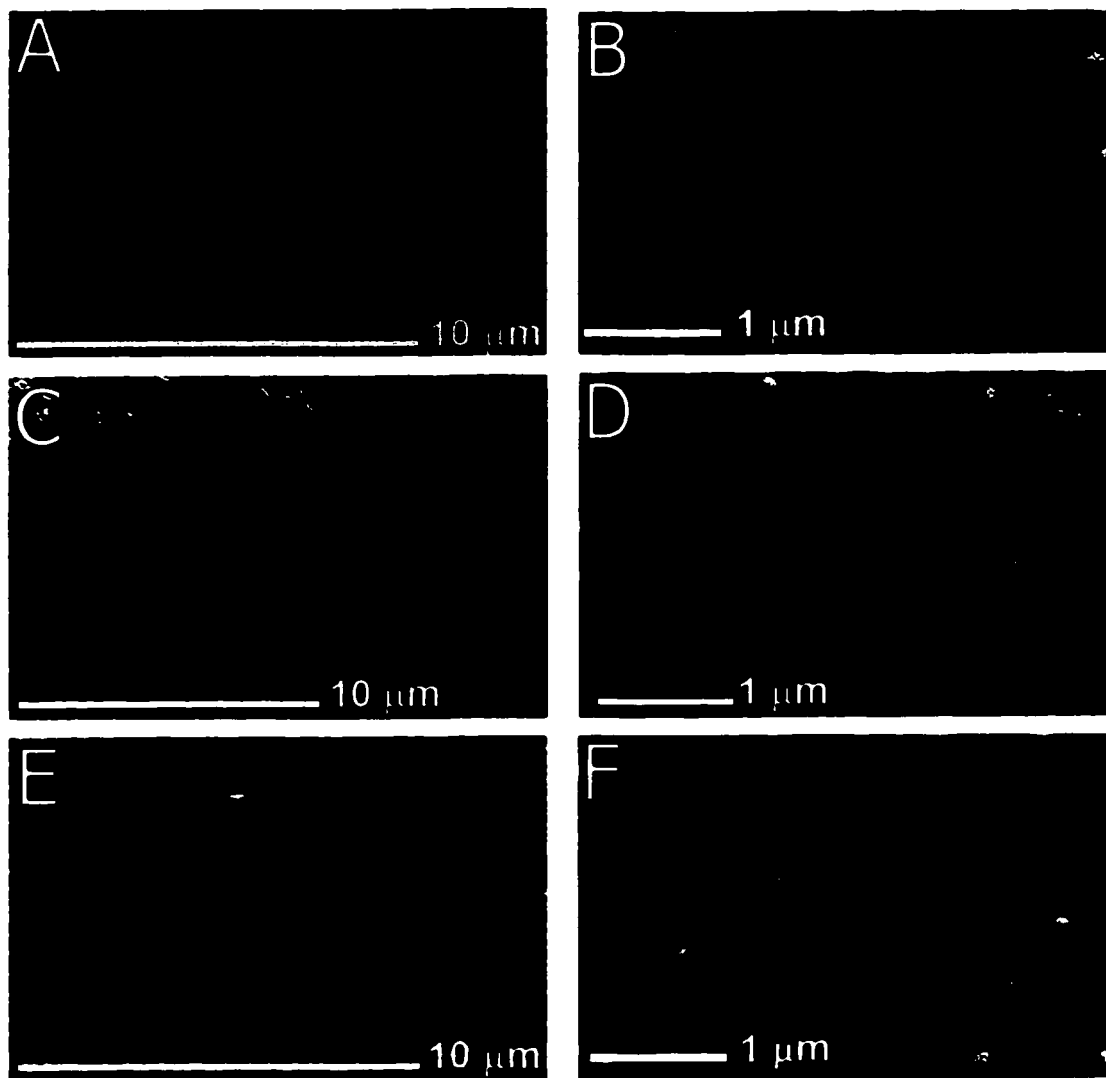


Figure 4.25 : 1,7 nm de SiO₂, déposé sur Kapton et gravé durant a-b) 5 minutes c-d) 10 minutes et e-f) 15 minutes.

Alors que des couches d'épaisseur supérieure à 2 nm montrent la structure déjà maintes fois observée (couche continue + défauts micrométriques), les Figures 4.25a et b ressemblent fortement à ce qui a été trouvé jusqu'alors pour les épaisseurs inférieures à 2 nm. Les défauts présents sont extrêmement petits, possédant des rayons de quelques dizaines de nanomètres seulement. Les Figures 4.25c et d illustrent l'élargissement de ces défauts avec un temps de gravure croissant. Enfin, lorsque ce dernier devient trop important (Figure 4.26e et f), la couche est totalement arrachée de la surface par un phénomène de "Lift-Off" déjà observé dans le cas du SiO_2 sur PP.

Nous avons choisi de montrer ces images pour appuyer le fait que les interprétations se doivent d'être très prudentes lors de ce genre d'étude. En effet, la Figure 4.25d, prise seule, pourrait rapidement conduire à la conclusion d'une croissance en îlots en fin de coalescence. Pire, la Figure 4.25e pourrait être utilisée pour justifier un "Lift-Off" complet d'îlots en formation, alors que les Figure 4.25a et b sont bien la preuve d'une couche parfaitement continue et donc d'une croissance couche-par-couche.

Structure des couches sur PC

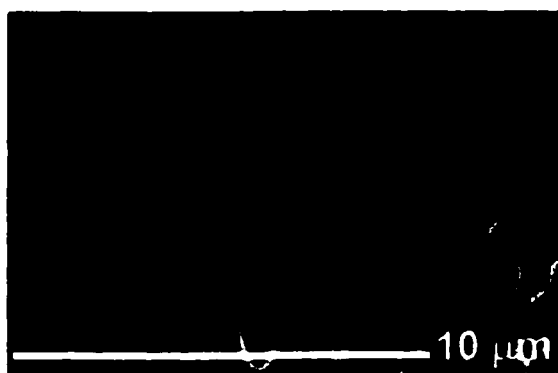


Figure 4.26 : 6,5 nm de SiO_2 déposé sur PC, gravé durant 10 minutes.

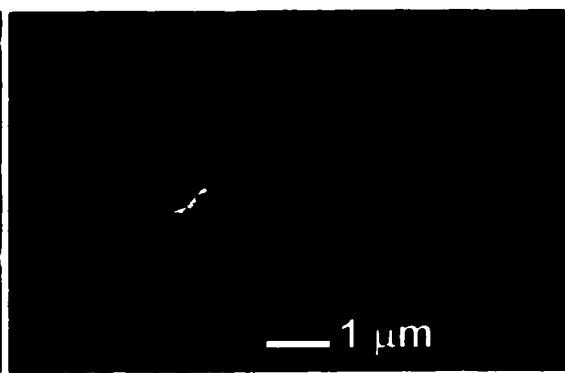


Figure 4.27 : 3,3 nm de SiO_2 déposé sur PC, gravé durant 5 minutes.

Un comportement habituel a été trouvé dans le cas des dépôts sur PC. Les Figures 4.26 et 4.27 sont simplement présentées afin d'attester que des couches de 6,5 et 3,3 nm de SiO_2 sur PC sont belles et bien continues et ne contiennent que des défauts de taille micrométrique.

Une étude systématique sur ce même substrat pour des couches plus fines n'a pas pu être réalisée. En effet, le SiO_2 connaît quelques difficultés à adhérer sur le PC [35], à plus forte raison lorsque le dépôt est effectué sans bombardement ionique comme c'est le cas en RCER. Ainsi, pour des épaisseurs inférieures à 3 nm, les couches subissent un "Lift-Off" bien avant que le contraste topologique créé ne soit suffisant pour des observations MEB.

4.6.2 Position III.

Résultats RBS.

Finalement, même dans cette Position III, où le substrat n'est exposé qu'aux neutres réactifs, l'évolution de la concentration surfacique de silicium en fonction du temps de dépôt est trouvée parfaitement linéaire, contrairement au cas du dépôt par évaporation. L'intervalle de linéarité s'étend de 0,1 à 30 nm, indiquant que le coefficient de collage est constant durant tout le dépôt (Figure 4.28).

Cependant, on peut remarquer qu'à l'image de la Figure 4.24, le premier point situé autour de 0,1 nm n'est pas parfaitement sur la droite, contrairement au point à 0,3 nm. Les incertitudes sur le temps de dépôt et sur l'intensité du pic RBS du silicium étant petites, cette déviation nous conduit à émettre l'hypothèse suivante : le coefficient de collage n'est réellement constant que lorsque le substrat est entièrement recouvert. Cet état semble être atteint dès 0,3 nm, c'est-à-dire lorsque la première monocouche est formée, confirmant une croissance couche-par-couche. Dans le cas de l'évaporation, la transition se fait à 1,2 nm, ce qui appuie la théorie de la croissance par îlots.

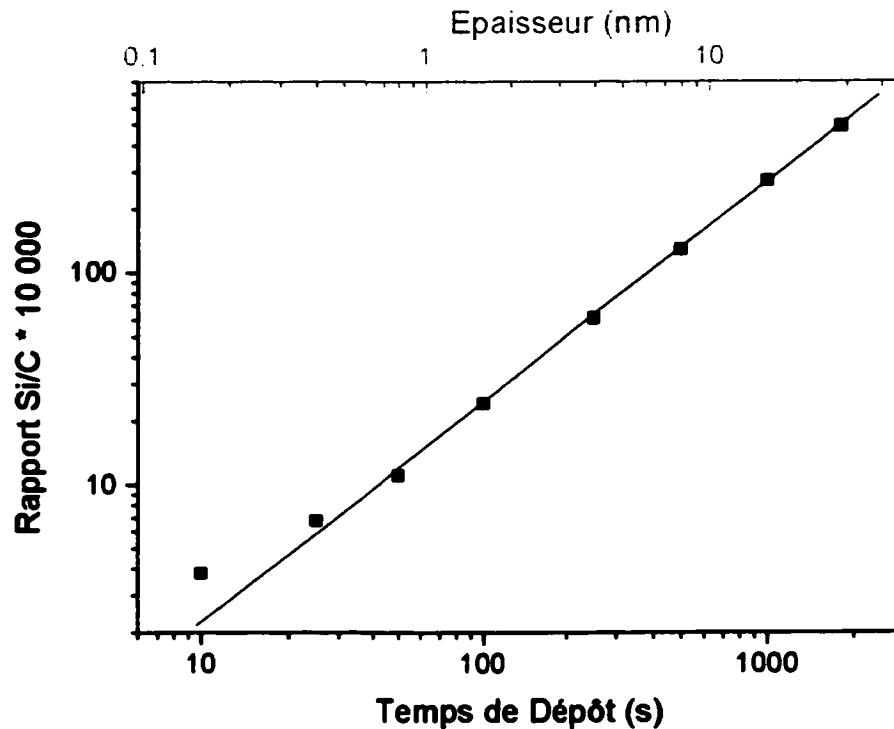


Figure 4.28 : Evolution de la concentration surfacique de silicium lors d'un dépôt RCER de SiO_2 en Position III sur Kapton.

Structure des couches sur Kapton.

Ici encore, le comportement a été trouvé similaire à tout ce qu'on a pu montrer jusqu'à présent. Dès 2 nm, la couche présente des défauts nanométriques en grand nombre, comme l'illustre la Figure 4.29, défauts par ailleurs absents pour des couches plus épaisses.

Par contre, nous avons également essayé de caractériser des films de 0.8 nm, ce qui n'a pas été trivial : une gravure de 5 minutes détruit le film en élargissant conséquemment les défauts (Figure 4.30), rendant toute interprétation dangereuse. En outre, une gravure moins longue n'est pas suffisante pour révéler assez de contraste topographique observable au MEB. Néanmoins, la structure visible sur la Figure 4.30 est identique à celle de la Figure 4.31, qui n'est autre que celle de la Figure 4.29 gravée 5 minutes

supplémentaires. Nous pouvons donc légitimement soupçonner une couche complète contenant des défauts nanométriques, mais gravée trop longtemps : Certains de ces défauts sont d'ailleurs visibles entre les larges canaux noir creusés.

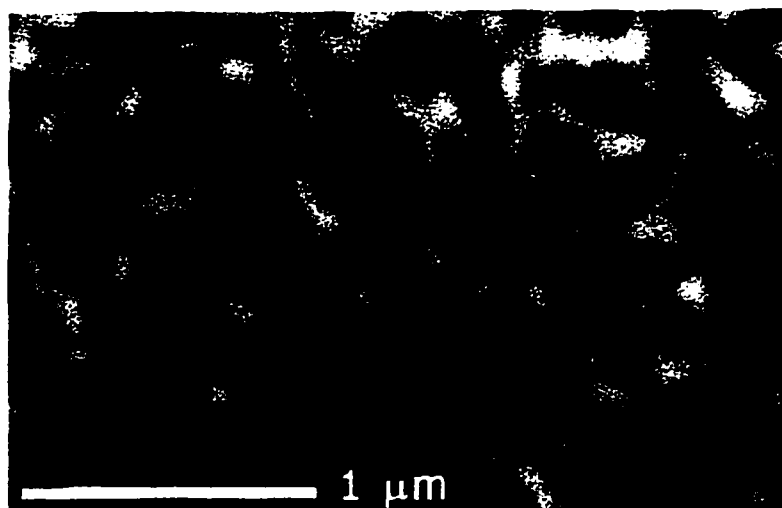


Figure 4.29 : 2 nm de SiO₂, déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

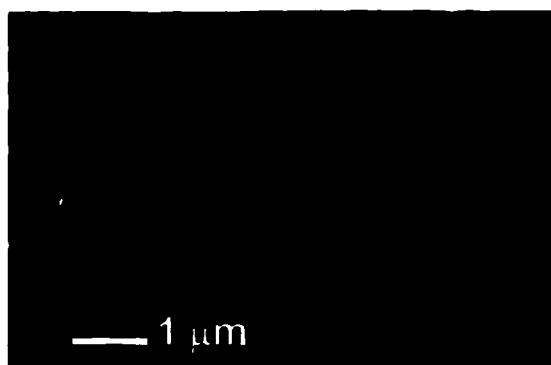


Figure 4.30 : 0,8 nm de SiO₂ déposé sur Kapton, gravé durant 5 minutes.

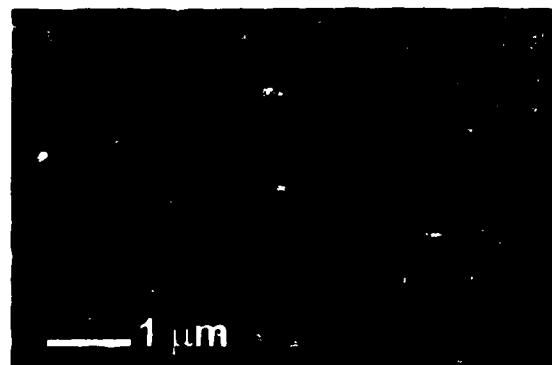


Figure 4.31 : 2 nm de SiO₂ déposé sur Kapton, gravé durant 10 minutes.

4.7 Conclusion.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre nous permet de conclure sur le type de mode de croissance pour des couches de composés de silicium sur différents substrats polymériques.

La RBS a suggéré que l'évaporation de SiO_x sur le Kapton se déroule dans le mode Volmer-Weber, avec une coalescence des îlots qui semble se dérouler autour de 1,2 nm. Pour des épaisseurs plus importantes, la microscopie électronique précédée d'une gravure ionique réactive ("RIE") confirme l'existence d'une couche parfaitement continue, qui contient un grand nombre de défauts de taille micrométrique.

Dans le cas de dépôts PECVD, qu'ils soient RF ou RCER, l'évolution de la concentration surfacique de silicium a été trouvée parfaitement linéaire dès la première monocouche déposée. Le coefficient de collage des espèces est donc constant durant toute la croissance, suggérant un "prétraitement" de la surface lors des premiers instants (fractions de seconde) suivant l'allumage du plasma, prétraitement qui augmente sensiblement l'énergie de surface du substrats et donc leur "mouillabilité". Par ailleurs, deux types de structures de couche ont été observés :

- Pour des épaisseurs supérieures à 2 nm, les films présentent une structure continue qui contient cependant des défauts de taille micrométrique.
- Pour des épaisseurs égales ou inférieures à 2 nm, les films sont toujours continus mais montrent une très forte concentration, n , de défauts nanométriques ($n \approx 10^9 \text{ cm}^{-2}$), ayant un rayon de quelques dizaines de nanomètres.

Le fait que les même types de défauts soient observés en PVD ou en PECVD semble indiquer qu'ils sont directement liés à la nature même des substrats (voire Discussion, page 169).

CHAPITRE V

CHAPITRE V : L'INTERPHASE.

5.1 Introduction.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la nature, l'étendue et l'origine de l'"interphase" potentiellement présente entre un substrat et une couche de SiO_x . Nous avons principalement approfondi le cas du polyimide conjugué avec l'ensemble des méthodes de dépôt utilisées jusqu'ici.

Des résultats quantitatifs sont obtenus à l'aide de l'XPS et de la technique RBS à angles rasants, technique faisant l'objet d'une brève description. Par ailleurs, une observation des échantillons au MEB révèle des images fort surprenantes, suggérant sans équivoque l'origine de cette interphase.

5.2 RBS à angles rasants.

5.2.1 Utilisation de logiciels de calcul.

Cette section 5.2 contient intrinsèquement une partie importante de simulations et de calculs indispensables à l'interprétation des spectres RBS acquis. Nous ne détaillerons pas ici le formalisme mathématique sous-jacent, expliqué longuement dans les références bibliographiques citées ci-après. Nous nous contenterons de mentionner en quelques lignes les deux logiciels implémentant ces formalismes, logiciels de notoriété mondiale dans la profession. Ceux-ci présentent l'avantage conséquent d'être aisément accessibles pour un utilisateur non spécialiste, fournissant des résultats pertinents basés sur des calculs lourds et complexes.

Le logiciel SRIM-2000 ("Stopping and Range of Ions in Matter") est la dernière version du légendaire TRIM, né en 1985 et connaissant une évolution constante depuis. Elaboré

par J. F. Ziegler et J. P. Biersack [132][133], il permet notamment la détermination des dE/dx électronique et nucléaire et du libre parcours moyen de particules diverses dans toutes sortes de cibles (simples ou composées) et sur une très large plage d'énergie. Basé sur un formalisme Monte-Carlo, il fournit également de nombreux renseignements sur les types de défauts engendrés dans un échantillon bombardé, sur la répartition des ions implantés, etc... Précisons également que ce programme est disponible gratuitement sur le site internet d'IBM [134].

Le logiciel RUMP, quant à lui, est une série de routines FORTRAN destinés à l'analyse et à la simulation de données RBS. Il a été initialement développé à l'université Cornell dans le groupe du Professeur J. W. Mayer, co-auteur des principaux ouvrages de référence sur la technique RBS [98][135]. Ses principaux créateurs sont M. O. Thompson et L. R. Doolittle, qui est à l'origine des algorithmes de calculs [136][137]. RUMP utilise les tables de dE/dx de TRIM et contient en outre deux sous programmes appelés SIM et PERT. Le premier permet de définir la composition de la cible, qu'elle soit simple (couche sur substrat) ou complexe (multicouche, tout type de profil de diffusion d'espèces, etc...). Le deuxième a pour objectif d'analyser des données par "lissage" successifs.

Ce programme prend en compte l'ensemble des données expérimentales fournies par l'utilisateur afin de recréer au mieux des spectres expérimentaux, à savoir la géométrie du montage, le type et l'énergie des ions incidents, mais aussi le courant du faisceau incident, la charge totale déposée dans la cible et les caractéristiques du détecteur. Il est capable en outre de simuler le "pile-up" et le "straggling" de Bohr.

Nous avons grandement utilisé ce programme pour déterminer les conditions optimales de mesure, comme nous allons le voir plus loin, à force de simulations qui permettent un gain de temps conséquent. Mais il nous a également été indispensable pour l'analyse subséquente des spectres et l'extraction de l'ensemble des renseignements qu'ils contiennent.

Mentionnons en outre que RUMP, tout comme SRIM, est disponible gratuitement en version bêta [138].

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement le Dr. M. O. Thompson pour sa précieuse assistance et sa promptitude à répondre à nos questions techniques.

5.2.2 Optimisation de la mesure.

Comme expliqué dans la partie théorique consacrée à cette méthode, la technique RBS fournit non seulement des informations sur la composition chimique des échantillons, mais possède également la capacité de renseigner sur la répartition des espèces en profondeur. En effet, les particules incidentes sont rétrodiffusées de la cible avec une énergie dépendante du facteur cinématique de collision et de la perte d'énergie subite entre cette collision et la surface libératrice. Dans le cas d'une couche mince superficielle recouvrant un substrat, l'information accessible sur cette couche sera d'autant plus importante que le trajet des particules à travers cette couche sera long : à même dE/dx , plus x est grand, plus dE est grand, donc plus le pic représentant l'élément concerné est large.

La profondeur de pénétration ("range") des particules α de 1,5 MeV dans le PI, calculée par le logiciel de simulation SRIM-2000 s'élève à environ 5 μm , ce qui veut dire que l'épaisseur de la couche totale analysée est d'environ 2 μm pour le carbone dans le cas $\theta = 180^\circ$ ($\phi = 180 - \theta = 0$). En d'autres termes, une couche de SiO_2 de 20 nm sur PI, par exemple, résultera dans ce cas en un pic de largeur très réduite par rapport à l'ensemble du spectre consacré au total à 2 μm . Cependant, si l'angle ϕ entre la normale à l'échantillon et le détecteur augmente, le trajet des particules dans la couche après collision s'accroît d'un facteur $1/\cos\phi$ par rapport à la situation précédente : le pic du silicium, par exemple, subit un élargissement conséquent et l'"interphase" entre couche et substrat peut devenir visible (Figure 5.1). Evidemment, pour obtenir une précision de l'ordre du nanomètre, ϕ se doit d'être très grand (proche de 90°): on appelle donc cette technique RBS à angles rasants.

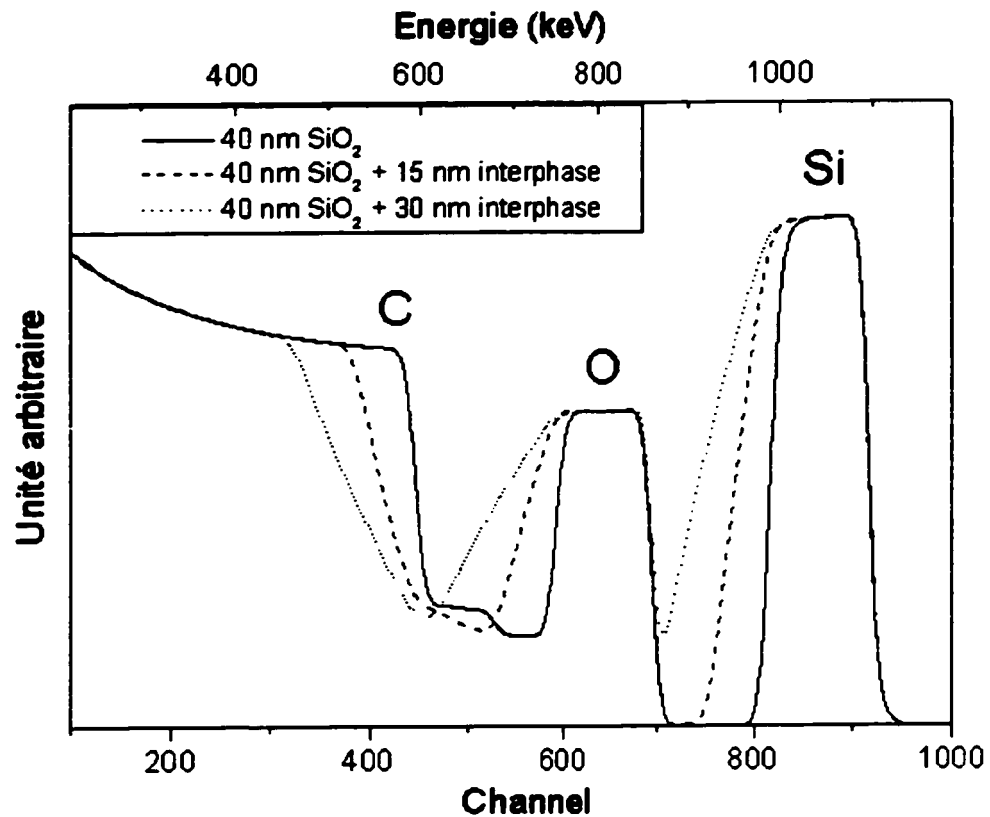


Figure 5.1 : Simulation de la sensibilité de la RBS dans le cas de couches de SiO_2 sur PI : $\phi = 85^\circ$, $E(\text{He}^{2+}) = 1,5 \text{ MeV}$.

La Figure 5.1, obtenue à l'aide du code RUMP, illustre la sensibilité de cette méthode dans le cas de dépôts de SiO_2 sur PI, pour des particules He^{2+} accélérées à 1,5 MeV et collectées à un angle $\phi = 85^\circ$. Elle représente trois cas distincts : une couche de 40 nm simple ; une couche de 40 nm plus une interphase de 15 nm ; une couche de 40 nm plus une interphase de 30 nm. Précisons que l'interphase est ici modélisée comme une couche de composition chimique variant linéairement entre celle du substrat et celle de la silice.

On perçoit clairement que l'information de la présence de l'interphase est contenue dans le flanc aux faibles énergies des pics de Si et O et dans le flanc aux hautes énergies du pic de C. Par ailleurs, il est évident que la présence d'une interphase de 15 nm change

drastiquement l'allure du spectre : malgré sa faible épaisseur, elle devrait être détectée par cette technique.

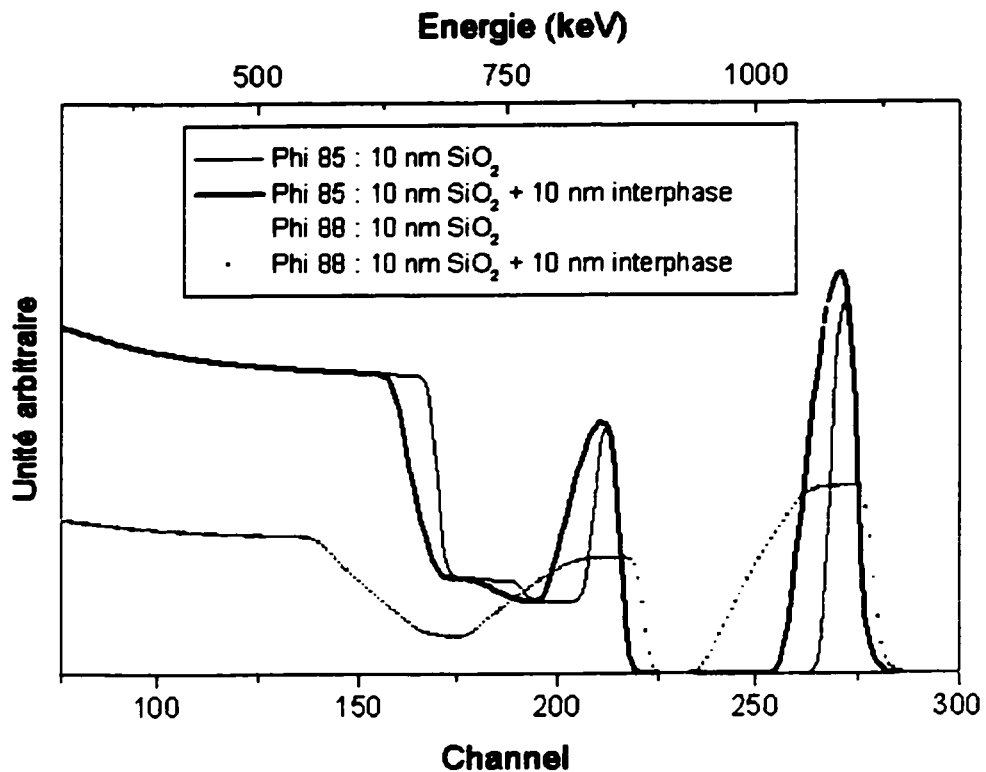


Figure 5.2 : Simulation de la différence de sensibilité pour deux angles ϕ (85 et 88°) dans le cas d'ions He^{2+} de 1,5 MeV frappant un PI revêtu.

Cependant, cette configuration, bien que satisfaisante, n'est pas optimale. Il est possible d'améliorer encore conséquemment la sensibilité de la technique. La solution la plus simple consiste bien évidemment à augmenter l'angle de collection des particules. La Figure 5.2 regroupe les simulations pour deux angles différents (85 et 88°) et deux types de revêtement : 10 nm de SiO_2 sur PI sans interphase ; 10 nm de SiO_2 sur PI avec 10 nm d'interphase.

L'utilisation d'un angle $\phi = 88^\circ$ permet de distinguer très clairement l'interphase alors que pour un angle de 85° les pentes des flancs de pic (contenant l'information pertinente) sont quasiment identiques. Par ailleurs, la marge existante entre les situations

avec et sans interphase pour $\phi = 88^\circ$ laisse présager qu'une interphase de quelques nanomètres seulement devrait être visible dans cette géométrie. Notons enfin que les pics à 88° degrés, par rapport à ceux à 85° , sont légèrement décalés vers les hautes énergies : ceci est une conséquence du fait que le facteur cinématique K augmente avec ϕ (diminue quand θ augmente : voir figure 3.8).

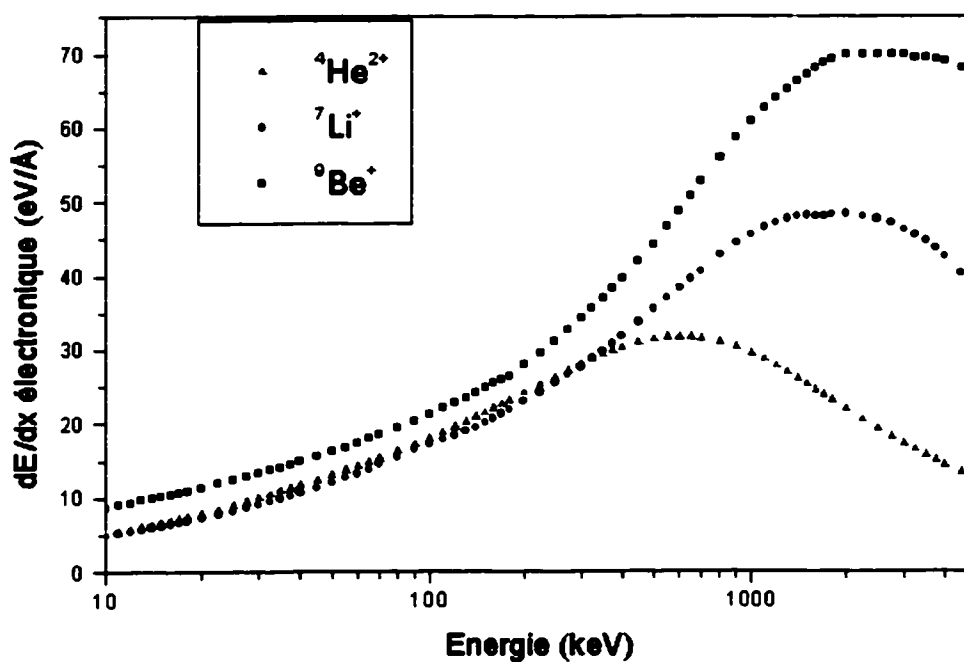


Figure 5.3 : dE/dx électroniques calculés pour les ions He^{2+} , Li^+ et Be^+ dans le PI.

Mais il existe un autre moyen d'améliorer la sensibilité de cette technique, moyen suggéré par la Figure 5.3. Cette dernière illustre les dE/dx électroniques des ions He^{2+} , Li^+ et Be^+ dans le PI. On y voit très clairement que plus les ions sont massiques, plus le freinage par collision est important en raison de la masse de la particule. En considérant les maxima respectifs des dE/dx , si les ions He^{2+} sont remplacés par des ions Li^+ , la sensibilité en profondeur est améliorée d'un facteur 1,56. Ce dernier passe à 2,2 pour

des ions Be^+ : on comprend donc l'intérêt de travailler avec des ions plus lourds [139][140]. De plus, comme illustré sur la Figure 3.9, l'usage d'ions incidents massiques augmente la section efficace de diffusion Rutherford. En d'autres termes, les temps de mesure sont diminués. Cependant, la résolution du détecteur est sévèrement altérée lorsque la masse des ions détectés augmente, ce qui limite conséquemment les avantages théoriques de la méthode (voir section 5.2.3).

La dernière figure théorique illustre la différence de sensibilité de détection d'une interphase de 10 nm dans le cas d'une couche de SiO_2 déposée sur du PI pour des ions Li^+ (3 MeV) et He^{2+} (1,5 MeV) avec $\phi=88^\circ$.

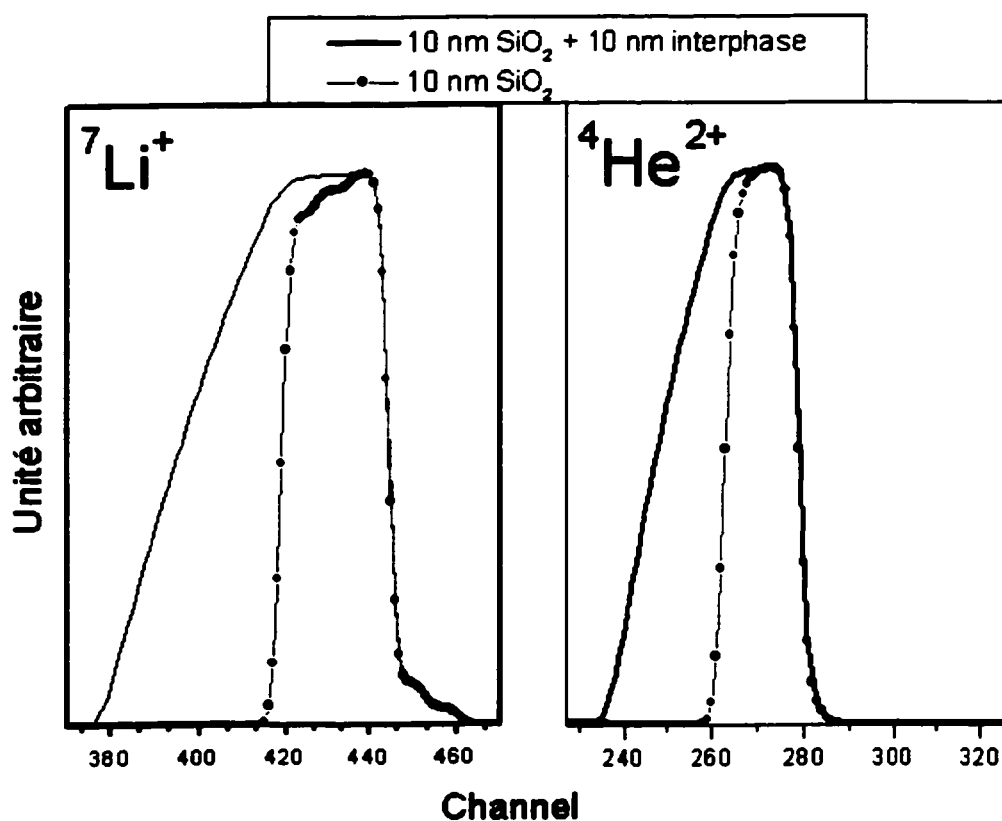


Figure 5.4 : Simulation de pic de silicium détecté par des ions Li^+ (3 MeV) ou des ions He^{2+} (1,5 MeV) avec $\phi=88^\circ$: couches de SiO_2 sur Kapton avec et sans interphase.

Ces agrandissements de pic de silicium montrent que dans le cas des ions lithium, l'interphase occupe 160 keV (à raison de 4 keV/channel) contrairement aux 100 keV dans le cas de l'hélium. Ce facteur 1,6 diverge quelque peu du facteur 1,56 annoncé plus haut : ceci s'explique par le fait que nous avons simulé (et travaillé) avec des particules α de 1,5 MeV, énergie pour laquelle le dE/dx est d'environ 25 eV/Å donc inférieur au maximum théorique. Bien que ce choix limite la sensibilité de détection, nous y avons été contraints afin de séparer convenablement les pics Si et O et d'éviter ainsi des convolutions difficiles à interpréter. Il aurait été évidemment préférable de travailler avec des α de 600 keV pour lesquels le dE/dx s'élève à 32 eV/Å. Précisons tout de même que cette optimisation a été réalisée dans le cas des ions lithium et béryllium, dont les énergies respectives ont été fixées à 3 et 3,5 MeV lors des mesures.

5.2.3 Montage expérimental.

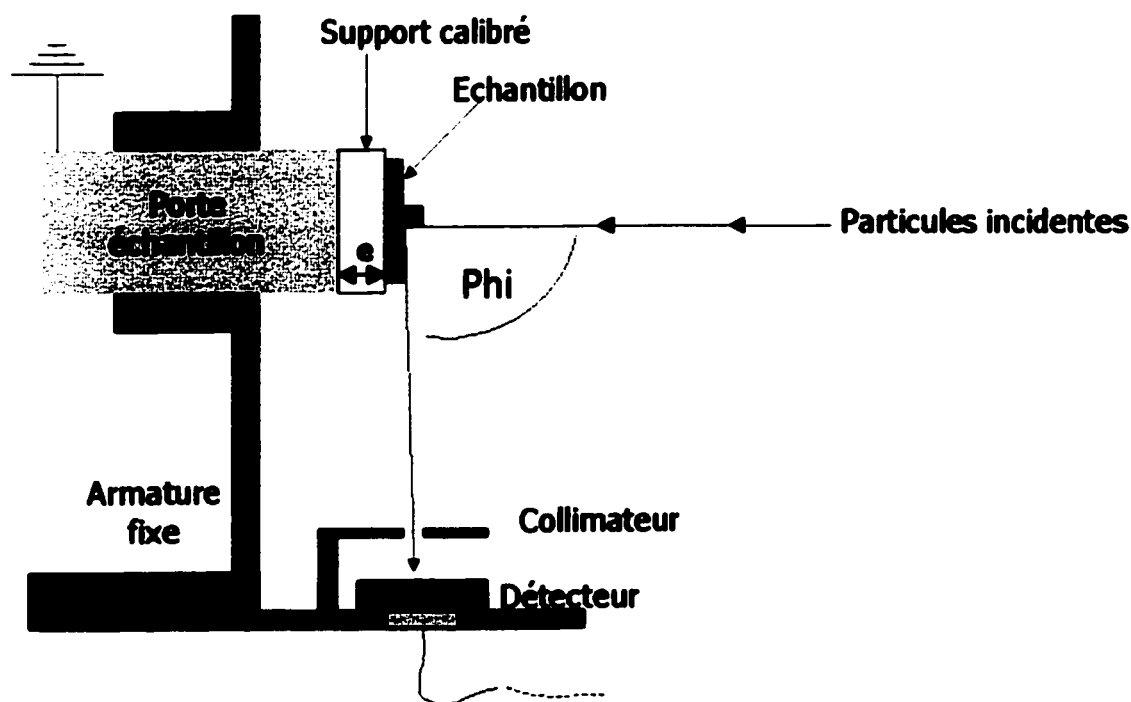


Figure 5.5 : Schéma du montage de mesure RBS à angles rasants.

La Figure 5.5 illustre le montage utilisé pour les mesures à angles rasants. Les ions incidents viennent frapper l'échantillon perpendiculairement à sa surface. Le détecteur, modèle PD50-12-100Am X (Passivated Implanted Planar Silicon) de Canberra possède une résolution de 12 keV pour la raie α de ^{241}Am que nous avons estimée à 25 keV pour les ions lourds (Li^+ et Be^+) dans les gammes d'énergie concernées. Il est situé derrière un collimateur qui limite l'angle solide de collection à 0,8 mSr. Lorsque la cible est placée sur le porte échantillon standard, l'angle ϕ s'élève à 85° . Dans la mesure où l'emplacement du détecteur et les mensurations du porte échantillon sont figés, nous avons élaborés des supports calibrés à insérer entre le porte échantillon et l'échantillon, afin de modifier l'angle de collection. Nous avons pu ainsi travailler précisément à 85° et 88° . Mentionnons enfin que ces mesures n'ont été effectuées que sur PI, pour les raisons énumérées dans les articles 3 et 9 de l'Annexe I.

Par ailleurs, de nombreux essais réalisés sur notre substrat Kapton habituel (film de 50 μm) ont montré qu'il ne permettait pas des mesures objectives. En effet, l'échauffement provoqué par le bombardement ionique (durant parfois quelques heures) engendre une légère déformation de l'échantillon : la valeur critique des angles rasants n'est plus assurée. Nous avons donc choisi de travailler sur un substrat plus stable, à savoir un polyimide (PMDA-ODA, 2 μm) déposé sur une plaque de silicium (500 μm). Ce polymère se présente initialement sous forme de résine (PI-2545 de HD-Microsystems), déposée à la tournette sur des gaufres après que ces dernières aient été traitées avec un promoteur d'adhérence (VM 652 de HD-Microsystems).

Finalement, il est important de préciser que cette étude RBS s'est étalée sur de nombreux mois en raison de la complexité des mesures et de la disponibilité de l'accélérateur. A chaque session de mesure, de nouvelles idées d'optimisation de paramètres sont nées. Ceci explique que malgré le fait que les paramètres idéaux soient maintenant connus ($^9\text{Be}^+$ à 3,5 MeV à $\phi=88^\circ$), les résultats qui sont présentés ici ont pour la majorité été obtenus avec d'autres paramètres, ce qui n'altère en rien leur crédibilité.

5.2.4 Evaporation et dépôt RF PECVD de SiO_x sur PI.

La Figure 5.6 est un spectre RBS (He^{2+} à 1,5 MeV, $\phi=85^\circ$) d'une couche de 51 nm nominaux de SiO_2 déposée par RF PECVD sur du PI : les points représentent les valeurs expérimentales alors que la ligne pleine correspond au spectre simulé.

La meilleure simulation a été trouvée pour une couche de 40 nm de SiO_2 et une interphase de 5 nm. La largeur de cette dernière est soumise à de nombreuses incertitudes, vu que les paramètres utilisés pour cette mesure ne sont pas optimisés. Nous pouvons cependant affirmer que l'interphase, si présente, est ici de l'ordre de grandeur de la résolution de la méthode, c'est-à-dire bien inférieure à 10 nm.

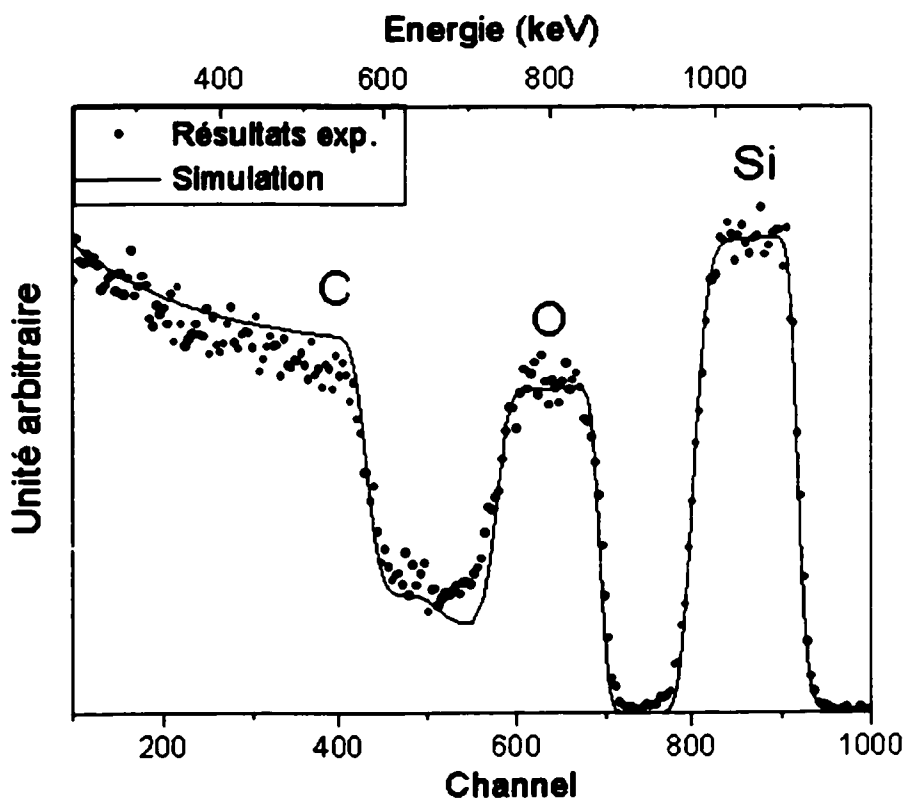


Figure 5.6 : Spectre RBS d'une couche de 51 nm nominaux de SiO_2 déposée par RF PECVD sur PI et analysée par RUMP (He^{2+} à 1,5 MeV, $\phi=85^\circ$).

La Figure 5.7, quant à elle, est un spectre RBS (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$) d'une couche de 10 nm nominaux de $\text{SiO}_{1,45}$ déposée par évaporation sur du PI : nous avons par ailleurs effectué ici deux simulations, illustrant deux couples couche-interphase. Il est clair qu'ici, les spectres mesuré et calculé ne sont pas aussi proches que dans le cas précédent. Ceci est dû principalement au pic qui apparaît autour de 630 keV. Ce pic a été analysé comme étant une couche de 0,8 nm de carbone présente sur l'extrême surface de l'échantillon. Nous pensons qu'il est dû à la forte section efficace de collision entre les ions massiques incidents et le carbone résiduel présent dans la chambre de mesure. En d'autres termes, les ions propulsent des atomes de carbone sur la surface, initiant un dépôt d'autant plus important que le temps de mesure est long. Ce phénomène a été observé sur tous les spectres acquis avec des ions lithium et béryllium.

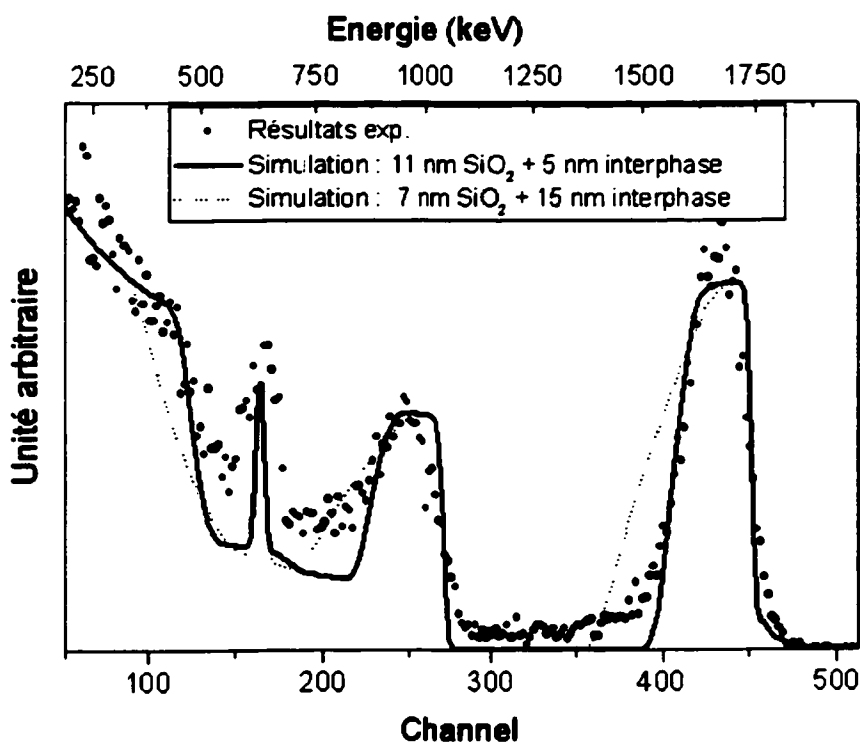


Figure 5.7 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de $\text{SiO}_{1,45}$ déposée par évaporation sur PI et analysée par RUMP (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$).

Nous pouvons cependant observer que l'épaisseur de l'interphase trouvée est très inférieure à 15 nm. La meilleure simulation est obtenue pour une couche de 11 nm de $\text{SiO}_{1,45}$ et une interphase de 5 nm. Nous pensons qu'ici également, cette valeur est surestimée, étant très proche de la limite de résolution de la technique.

Il apparaît donc que dans le cas de l'évaporation et de la RF PECVD de SiO_x , l'interphase, si présente, est d'une épaisseur maximale de 5 nm.

5.2.5 Dépôts RCER de SiO_2 sur PI.

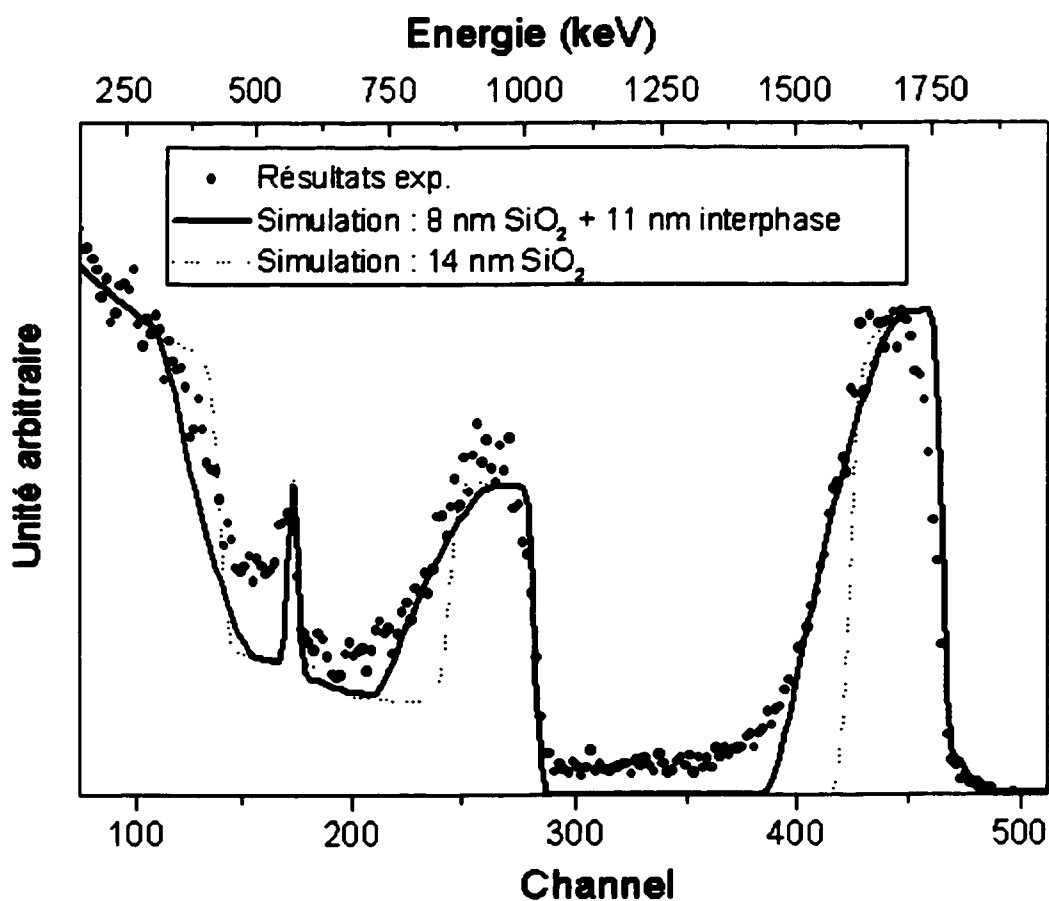


Figure 5.8 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position I sur PI et analysée par RUMP (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$).

La Figure 5.8 est un spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position I sur PI et analysé par RUMP (Li^+ à 3 MeV, $\phi=88^\circ$). Nous pouvons observer ici un comportement contraire aux cas précédents. La présence d'une interphase est manifeste : le spectre simulé sans cette couche est très éloigné des données expérimentales. La meilleure simulation a été réalisée pour une couche de 8 nm de SiO_2 surplombant une interphase de 11 nm. Notons en outre la présence d'un revêtement de 0,6 nm de carbone en surface, qui explique que les pics de silicium et d'oxygène ne sont pas parfaitement modélisés sur leur flanc haute énergie.

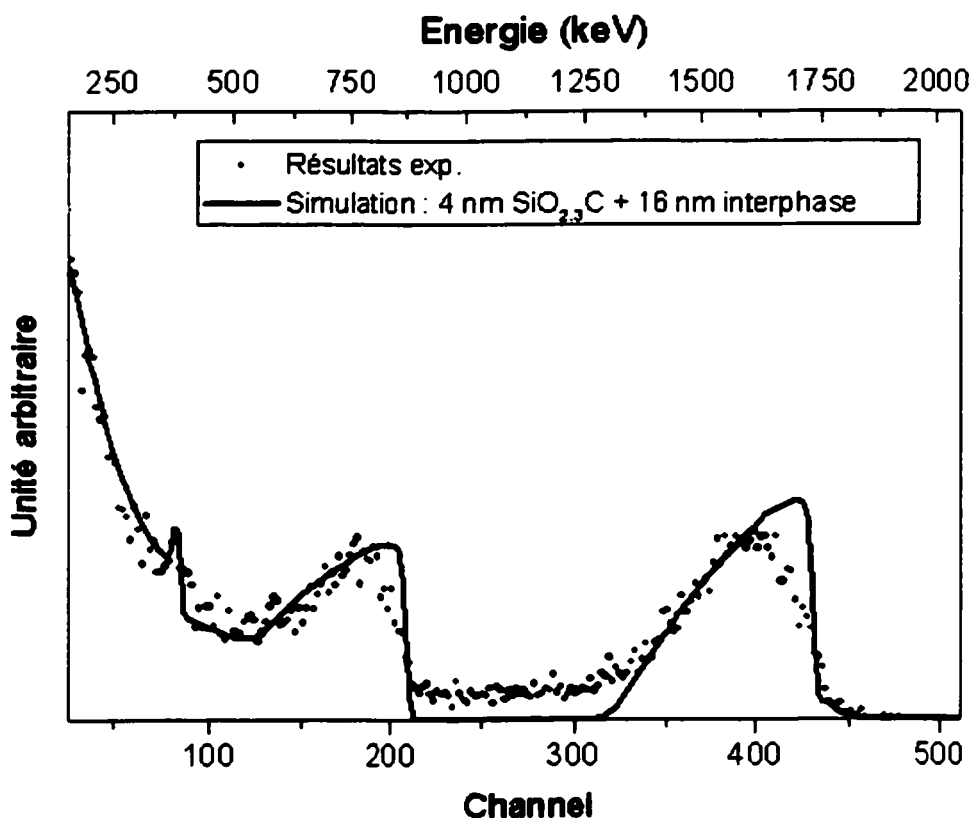


Figure 5.9 : Spectre RBS d'une couche de 10 nm nominaux de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position III sur PI et analysée par RUMP (Be^+ à 3,5 MeV, $\phi=88^\circ$).

Enfin, la Figure 5.9 est un spectre RBS d'une couche de 10 nm de SiO_2 déposée par RCER PECVD en Position III sur PI et analysé avec RUMP. Les paramètres de mesure sont ici optimum : Be^+ à 3,5 MeV et $\phi=88^\circ$. Comme dans le cas précédent, la présence d'une interphase est manifeste, interphase qui semble s'étendre sur 16 nm. Par ailleurs, la meilleure simulation a été réalisée en considérant une couche non pas de SiO_2 , mais de $\text{SiO}_{2,3}\text{C}$, indiquant que la couche superficielle est riche en carbone et oxygène. Cependant, les pics de silicium et d'oxygène sont relativement mal simulés aux hautes énergies. La présence d'une couche de 0,3 nm de carbone n'est pas suffisante pour expliquer ce phénomène. Nous pensons que les ions de béryllium incidents sont tellement lourds et énergétiques qu'ils peuvent induire non seulement un dépôt, mais également une implantation d'atomes de carbone. Celle-ci créerait un appauvrissement en Si et O en surface qui expliquerait la divergence des spectres expérimental et réel.

Quoiqu'il en soit, les deux dernières figures tendent à démontrer qu'une interphase conséquente (11 et 16 nm) est présente entre la couche de SiO_2 et le substrat dans le cas des dépôts RCER PECVD en Position I et III. Le spectre obtenu pour la position II est très similaire à la Figure 5.7, suggérant une interphase d'épaisseur minime.

5.3 Evolution du signal XPS en fonction de l'épaisseur du dépôt.

5.3.1 Généralités.

L'XPS est couramment utilisée pour étudier l'étendue et la composition chimique d'une "interphase" entre substrat et couche. Cependant, comme nous avons pu le voir dans la section 3.4, cet appareil ne permet d'analyser que l'extrême surface des échantillons.

Afin de pénétrer dans la matière, la méthode classique consiste à graver l'échantillon avec un faisceau ionique énergétique qui se trouve être généralement composé d'ions Ar^+ accélérés à quelques keV. Cette technique ne pose aucun problème majeur dans le

cas d'analyse de matériaux lourds comme les métaux. Cependant, lorsqu'elle est appliquée sur des échantillons organiques, un certain nombre d'artéfacts vient entacher d'erreurs conséquentes les résultats. Ces artéfacts sont principalement dûs à deux phénomènes :

- La gravure sélective : elle est issue de la variation de section efficace de pulvérisation en fonction de la masse de l'atome cible [141]. En d'autres termes, les atomes de carbone, par exemple, sont gravés deux fois plus vite que l'oxygène par des ions Ar^+ de 3keV. Il est certes vrai qu'un équilibre cinétique s'installe après une certaine période de gravure, assurant l'égalité des vitesses d'érosion [142]. Cependant, cet équilibre est atteint pour des temps de gravure conséquents. Or, la technique mentionnée ici alterne régulièrement gravure et mesure XPS, ne laissant pas le temps à cet équilibre de s'installer.
- Le phénomène de "knock-on" : il s'agit d'un déplacement en profondeur des atomes cibles sous l'impulsion mécanique des ions incidents [143].

De ce fait, les profils XPS acquis selon cette méthode souffrent généralement d'un élargissement de l'interface et d'une composition erronée de cette dernière.

Nous avons choisi d'utiliser l'XPS pour investiguer la présence de l'interphase, tout en essayant d'éviter la création d'artéfacts substantiels. Il est cependant important ici de préciser et de garder en mémoire tout au long de cette section, que la crédibilité de cette analyse repose sur les observations MEB de la structure 2D des couches. En effet, dans le chapitre IV, nous avons montré que l'ensemble des films d'épaisseur supérieure à 1,2 nm (minimum imposé par l'évaporation) recouvre parfaitement l'ensemble des substrats. En outre, les défauts ponctuels qu'ils contiennent ne représentent qu'un pourcentage inférieur à 1% de la surface totale des substrats. Nous pouvons donc considérer que la surface de nos échantillons est parfaitement homogène au sens chimique du terme.

Notre méthode d'investigation est extrêmement simple et repose sur les profondeurs d'analyse à $PEA=0^\circ$ présentées dans le tableau 3.1. Nous considérerons par la suite que, en première approximation correspondant aux incertitudes de nos mesures, les profondeurs d'échappement des photoélectrons C, Si et N sont identiques dans la silice et s'élèvent à 10 nm (voir tableau 3.1).

La Figure 5.10 illustre l'esprit de la méthode. Comme représenté dans le cas a, tant qu'une couche de SiO_2 ne dépasse pas 10 nm, l'XPS perçoit non seulement le film déposé, mais aussi le polymère qui se trouve en dessous. Les intensités de pics provenant du substrat ($I_{K,s}$) et de la couche déposée ($I_{K,c}$) varient de manière exponentielle (équation 5.1 et 5.2) avec l'épaisseur de la couche.

Si l'interface est abrupte, la stœchiométrie détectée est stable dès 10 nm, et ceci jusqu'à des couches infiniment épaisses. Cependant, si une interface large est présente entre le substrat et le film (cas c), l'épaisseur à partir de laquelle la stœchiométrie est constante est décalée vers les épaisseurs plus importantes (situation c, Figure 5.10).

$$I_{K,s} = I_{K,0} \cdot \exp\left(-d \cdot \frac{\lambda}{\cos\theta}\right) \quad I_{K,c} = I_{K,0'} \cdot \left[1 - \exp\left(-d \cdot \frac{\lambda}{\cos\theta}\right)\right] \quad (5.1 \text{ et } 5.2)$$

avec $I_{K,0}$: Intensité d'un pic K provenant d'un substrat infini et vierge.

$I_{K,0'}$: Intensité d'un pic K provenant d'une couche d'épaisseur infinie.

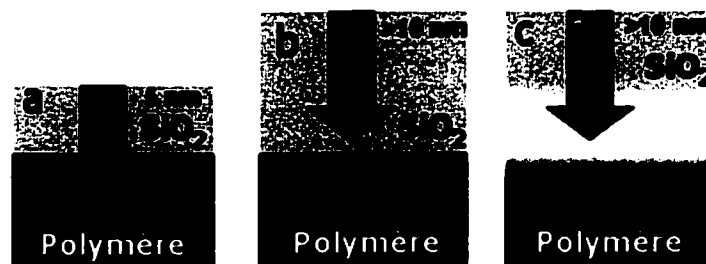


Figure 5.10 : Illustration du principe de la mesure XPS en fonction du temps de dépôt.

Ce raisonnement peut paraître un peu simpliste, dans la mesure où il ne prend pas en compte la densité des couches successives et où il considère que l'interphase n'est pas créée par un phénomène de diffusion. Mais ces résultats seront discutés plus finement dans le chapitre suivant.

5.3.2 Evaporation et dépôt RF PECVD de SiO_x sur Kapton.

Les Figures 5.11 et 5.12 illustrent la variation de la composition chimique de la couche analysée par XPS en fonction de l'épaisseur du dépôt, pour les cas respectifs de l'évaporation et de la RF PECVD. Les valeurs des épaisseurs sont obtenues grâce à notre méthode de mesure décrite dans la section 6.1, et donc les incertitudes sont plus petites que les points utilisés dans les graphes.

Dans ces deux situations, la stœchiométrie est trouvée constante dès 10 nm, ce qui sous-entend que si une interphase est présente, elle est extrêmement fine (au maximum quelques nanomètres). Cette constatation est en parfait accord avec les résultats RBS présentés précédemment.

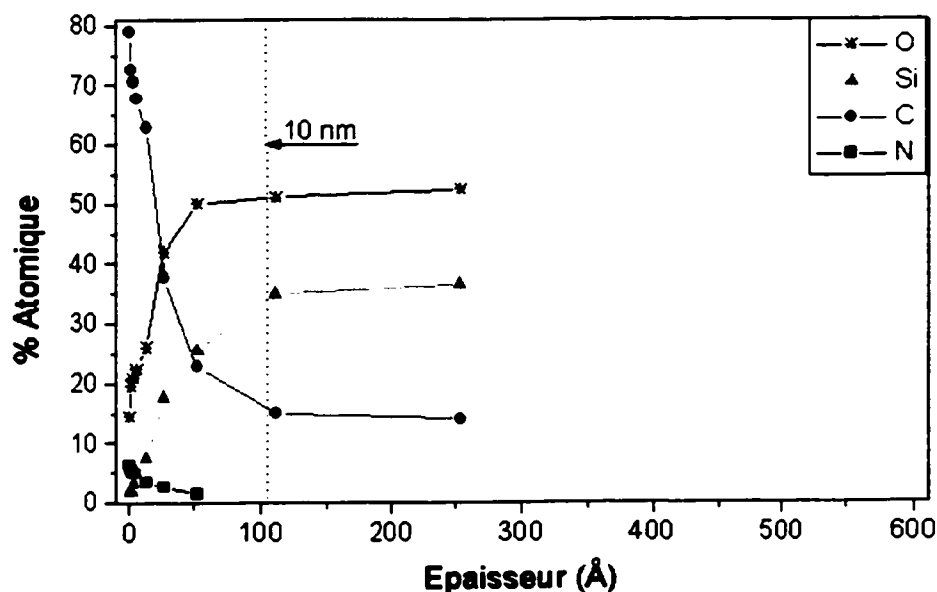


Figure 5.11 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur d'un dépôt de $\text{SiO}_{1,45}$ évaporé sur Kapton.

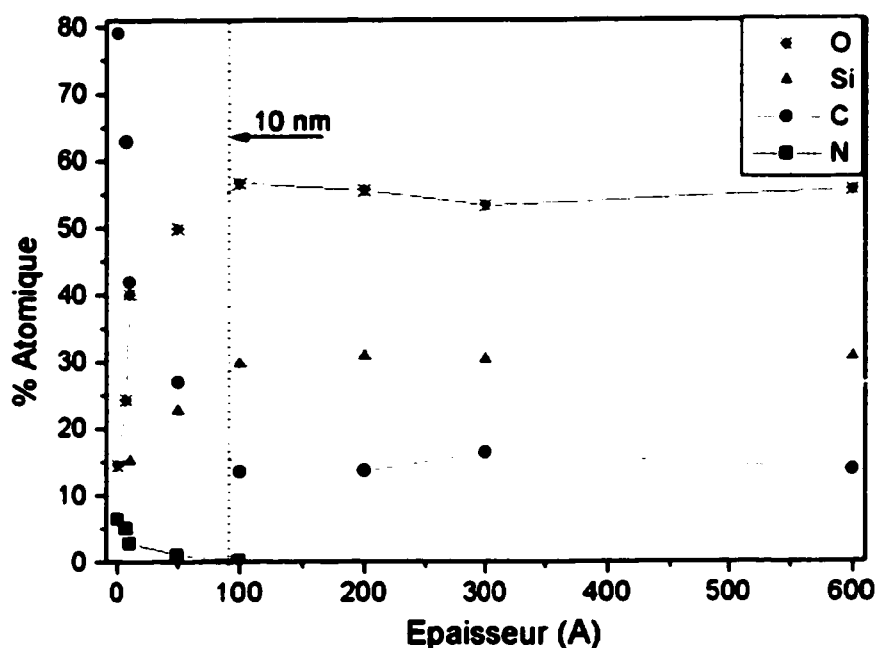


Figure 5.12 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RF PECVD de SiO₂ sur Kapton.

Notons également que dans les deux cas, la concentration de carbone dans la couche est assez importante. Comme mentionné plus haut, ceci est dû principalement à la contamination des murs des réacteurs, sans oublier bien sur la très certaine contribution au signal d'une couche de pollution hydrocarbonée présente à la surface de l'échantillon.

Par ailleurs, nous pouvons observer que la tendance exponentielle est effectivement marquée dans la région des épaisseurs inférieures à 10 nm. Cependant, une légère dérive à ce comportement est notable dans le cas de l'évaporation. En effet, à l'extrême origine du graphe, le silicium et l'oxygène sont moins présents qu'escompté alors que le carbone émet un signal plus important que dans le cas d'une évolution exponentielle normale : nous pensons que cette tendance est une preuve supplémentaire de la croissance par îlots de la couche évaporée sur le Kapton.

5.3.3 Dépôts RCER de SiO_2 sur Kapton.

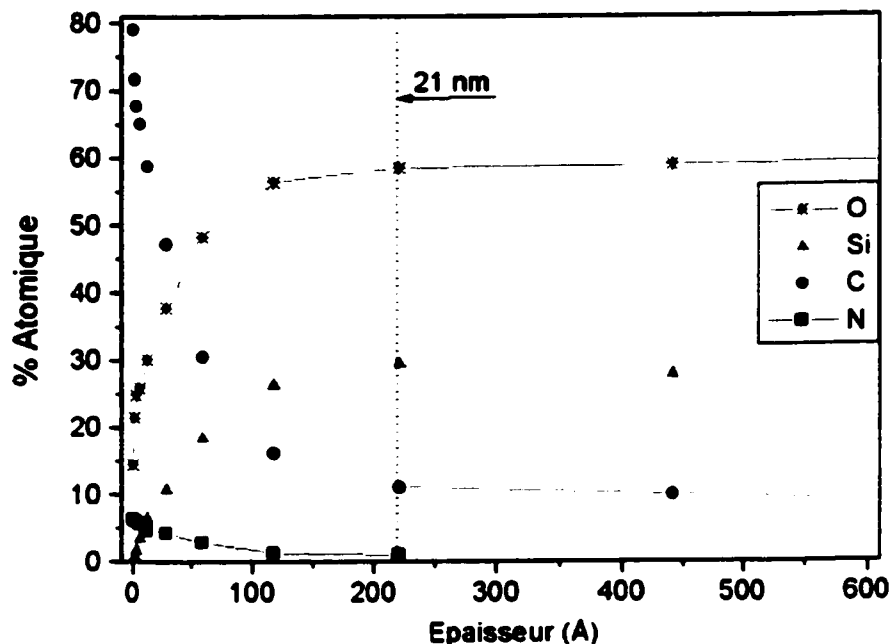


Figure 5.13 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS ($\text{PEA}=0^\circ$) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO_2 en Position I.

Il est important ici de préciser que ces dépôts à basse pression (≈ 2 mTorr) ont été effectués avec des vitesses d'élaboration de couche d'au moins un ordre de grandeur inférieures à celle accessibles en RF PECVD.

La Figure 5.13 illustre la variation du signal XPS dans le cas d'un dépôt de SiO_2 sur Kapton en Position I. On peut remarquer que la stœchiométrie se stabilise non pas après 10 nm mais bien après 21 nm, épaisseur à laquelle l'azote du substrat disparaît enfin. Dans ce cas précis, l'interphase semble avoir une épaisseur minimale de 11 nm, soit exactement l'épaisseur d'interphase trouvée en RBS. Retenons également que la concentration de carbone, bien que moins importante que dans le cas RF, est mesurée autour de 10%.

La Figure 5.14 montre les résultats obtenus dans le cas d'une couche de SiO_2 élaborée sur Kapton en Position II. Bien que la vitesse de dépôt soit ici presque identique à celle observée en Position I, l'interphase semble être moins importante, vu que la composition est stable à partir de 13 nm. Cependant, le taux de carbone est inférieur au cas considéré précédemment, avec un minimum autour de 4%, explicable notamment par le fait que le réacteur RCER utilisé possède un sas d'entrée, ce qui limite fortement la pollution de sa paroi interne.

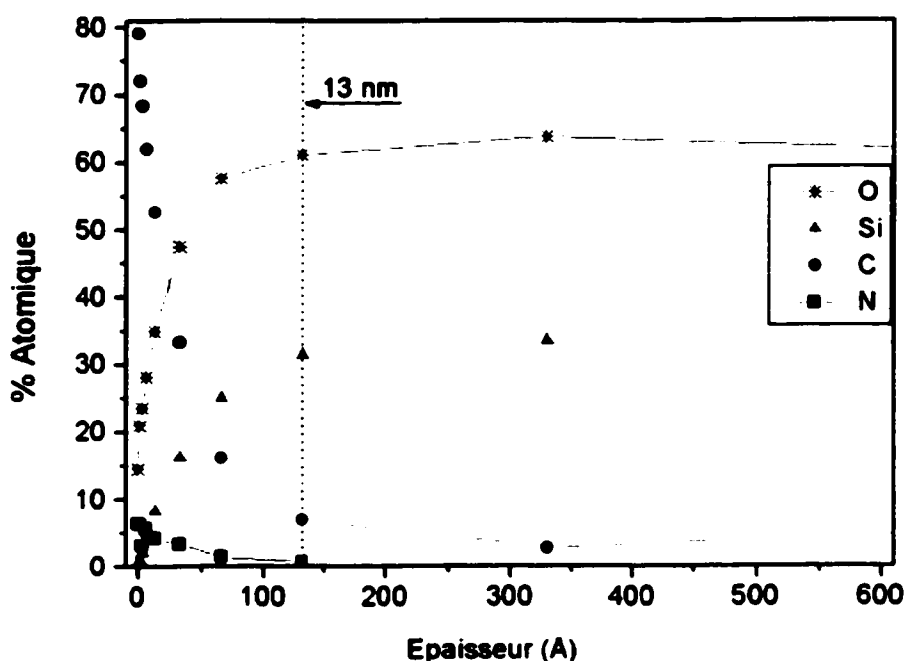


Figure 5.14 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO_2 en Position II sur Kapton.

Enfin, la Figure 5.15 illustre l'évolution de la composition chimique obtenue dans le cas d'un dépôt de SiO_2 sur Kapton effectué en Position III. L'interphase détectée ici est la plus grande des cinq graphes présentés : elle s'étend au minimum sur 19 nm, dans la mesure où la stœchiométrie de la couche atteint enfin une certaine stabilité après 29 nm de dépôt. Ici encore, les résultats RBS et XPS sont en parfait accord.

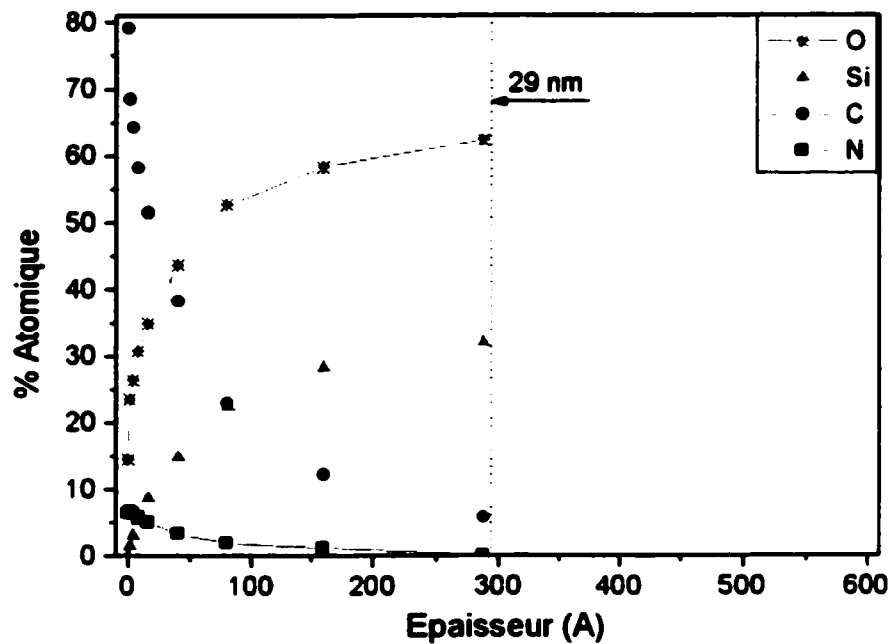


Figure 5.15 : Evolution de la composition chimique de la couche analysée par XPS (PEA=0°) en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas RCER PECVD de SiO₂ en Position III.

Sans rentrer dans les détails d'interprétation de ces résultats, tâche allouée à la partie discussion de ce mémoire (Chapitre VI), il nous semble important de résumer ici les faits marquants de ces mesures XPS et RBS :

- L'interphase, si présente, semble posséder une épaisseur infime dans le cas des dépôts par évaporation et RF PECVD sur PI.
- Dans le cas RCER PECVD en Position I, une interphase d'au moins 11 nm est détectée pour un dépôt effectué sur du PI.
- En Position II, cette interphase semble être minime.
- Par contre, en Position III, position pour laquelle la vitesse de dépôt est la plus faible (0.016 nm/s), la largeur de l'interphase semble s'étendre sur 15 à 20 nm.

5.4 Evidences de l'origine de l'interphase.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la littérature s'accorde à attribuer à l'interphase une origine basée sur un phénomène de compétition entre dépôt de SiO_2 et ablation/redépôt. Selon cette hypothèse, des groupements volatils carbonés sont arrachés au substrat durant les premières étapes de la croissance et sont redéposés en même temps que les précurseurs de la couche de céramique.

La vérification de cette hypothèse est loin d'être triviale. On sait par exemple que les polymères sont érodés par certaines espèces chimiques tels que l'oxygène atomique fortement présent dans les plasmas de dépôt utilisés dans notre projet. Mais jamais encore une preuve tangible de la simultanéité de l'ablation et du dépôt n'a été publiée, à notre connaissance.

Les dépôts RCER nous ont offert cette preuve. En effet, les vitesses d'élaboration de couche obtenues dans cette configuration sont exceptionnellement faibles. Par ailleurs, ce type de décharge, fortement ionisée, contient un grand nombre d'espèces actives susceptibles d'altérer la surface de nos substrats polymériques. Si une compétition gravure/dépôt est effective, la partie gravure est potentiellement favorisée par rapport à la partie dépôt. C'est effectivement ce que nous avons pu observer, en effectuant de simples images MEB de couches déposées dans ces conditions extrêmes.

Position I.

La Position I de notre réacteur RCER peut intrinsèquement être qualifiée d'extrême : la vitesse de dépôt est très faible (0.075nm/s) et les échantillons sont directement placés dans la décharge, c'est-à-dire exposés à un environnement potentiellement agressif pour leur surface. A notre grande surprise, des substrats de Kapton et de PC ayant subi des temps de dépôts supérieurs à 500 secondes ont montré une surface particulièrement mate. Il est à préciser ici que l'échauffement que connaît l'échantillon lors d'une telle opération est estimée à moins de 75°C.

Les Figures 5.16a et b montrent la structure de la surface d'un Kapton recouvert de 88 nm de SiO_2 (1175 secondes de dépôt). On peut y noter des formes rectilignes qui s'étendent sur de longues distances (plusieurs millimètres). Sur la Figure 5.16b, qui représente exactement la même zone que son homologue, nous avons focalisé préalablement le faisceau électronique sur une de ces lignes, afin de lui faire subir un bombardement massif : la ligne s'est affaissée, suggérant qu'il s'agit en fait de plis dans la couche de SiO_2 .

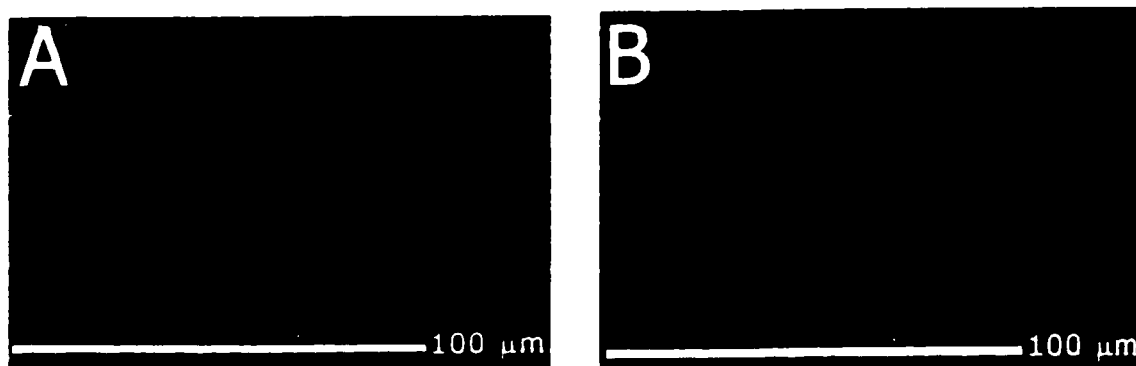


Figure 5.16 : Micrographies électroniques d'un Kapton recouvert de 88 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position I.

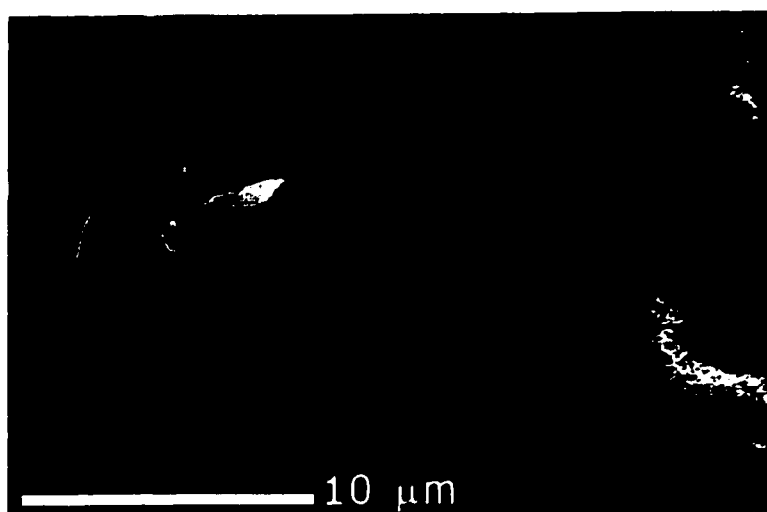


Figure 5.17 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 88 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position I.

Mais à certains endroits discrets de l'échantillon, la couche est totalement décollée de l'échantillon, comme l'indique la Figure 5.17. Le substrat se trouve donc à nu, comme nous l'ont confirmé des analyses EDX certifiant l'absence de silicium en ces zones, montrant une structure fortement altérée.

Le même phénomène a été observé pour les mêmes dépôts effectués sur PC. La Figure 5.18a révèle des plis très nombreux dans la couche et la Figure 5.18b montre une partie de substrat ayant perdu la couche qui le recouvrait à l'extrémité d'un de ces plis.

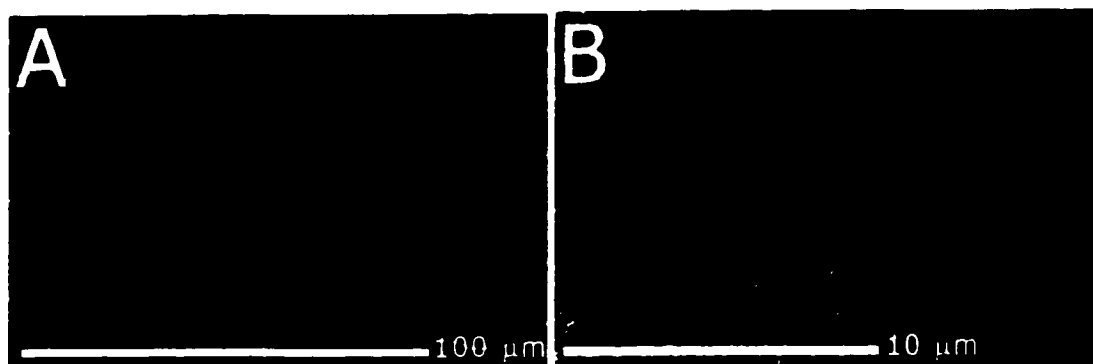


Figure 5.18 : Micrographies électroniques d'un PC recouvert de 88 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position I.

La Figure 5.19 qui est un grossissement de la structure du polymère mis à nu, fournit de nouveaux renseignements : on peut y remarquer des trous de taille nanométrique relativement profonds (noirs) qui se démarquent de la structure torturée de la surface. Selon nos observations préliminaires (chapitre IV), nous pouvons affirmer que ces orifices sont fort probablement des cavités creusées sous la couche lors de son élaboration. Nous pensons en effet que les films de SiO_2 contiennent des défauts de quelques nanomètres de large, à travers lesquels les atomes d'oxygène peuvent diffuser. Ils atteignent ainsi le polymère qu'ils gravent chimiquement. Lorsque l'adhérence de la couche est conséquemment altérée, les contraintes de compression qu'elles abritent se relaxent, donnant naissance aux plis observés. Enfin, lorsque la gravure devient trop

importante, un phénomène de "Lift-Off" finit par totalement décaper la couche et rend visible le polymère initialement recouvert.

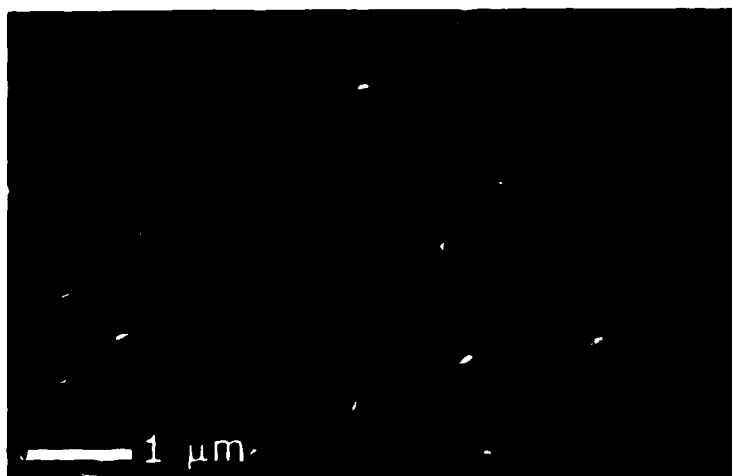


Figure 5.19 : Micrographie électronique de la partie "décapée" d'un PC recouvert de 88 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position I.

Ce comportement très particulier n'a été observé sur Kapton et PC que dans le cas précis des dépôts en Position I. En effet, cette position semble être la seule à pouvoir présenter à la surface de l'échantillon assez d'espèces actives pour attaquer ces polymères relativement résistants.

Précisons enfin que ce phénomène explique également pourquoi le taux de carbone a été trouvé plus important dans le cas des dépôts en Position I (Figure 5.13) qu'en Position II et III : les zones dépourvues de couche SiO₂ ont contribué au signal C1s, alors que les couches n'ont pas subi de décapage dans les autres positions.

Position II.

Il aurait été très intéressant d'exposer le polypropylène à l'environnement corrosif de la Position I. Malheureusement, ce polymère ne supporte pas l'exposition directe aux micro-ondes : il subit un échauffement destructif après 30 secondes d'exposition.

Cependant, des dépôts de longues durées en Position II ont donné, dans le cas de ce polymère très fragile, des résultats impressionnants. Bien qu'ici l'échauffement du substrat soit quasi nul, ce dernier a subi une attaque très marquée durant l'élaboration de couches de SiO_2 .

Les Figures 5.20a et b illustrent l'état de surface d'un PP après 1500 secondes (66 nm) de dépôt en Position II (sans gravure volontaire ultérieure). On y voit très clairement des trous profonds creusés dans le polymère, donnant naissance à des taches noires. La Figure 5.20b possède même ces auréoles blanches qui nous sont familières et qui signalent, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, l'existence de cavités creusées sous la couche de SiO_2 . Mentionnons également que l'analyse XPS de cet échantillon révèle une composition presque exempte de carbone (SiO_2 avec environ 5% de C) : les cavités sont tellement profondes, que les photoélectrons potentiellement émis en leur sein n'arrivent pas à s'en extraire.

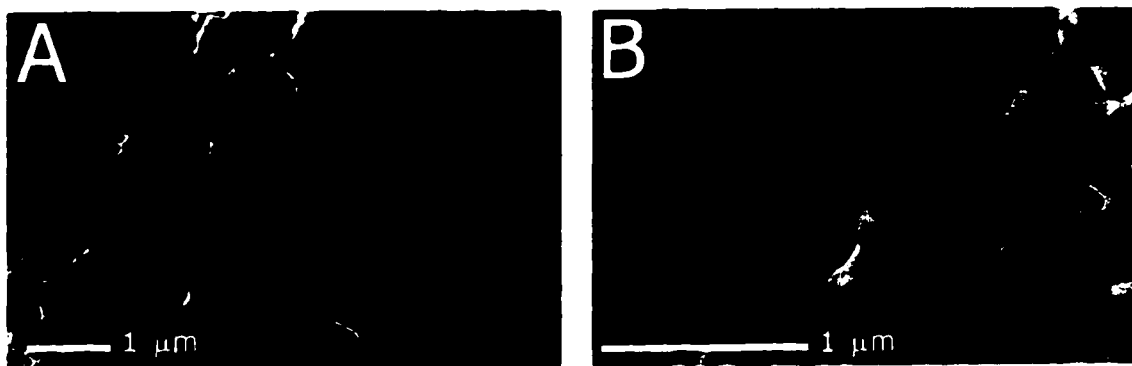


Figure 5.20 : Micrographies électroniques d'un PP recouvert de 66 nm de SiO_2 élaboré par RCER PECVD en Position II.

Enfin, la Figure 5.21 est un agrandissement de la Figure 5.20b. Bien qu'elle ne présente pas d'intérêt particulier pour l'interprétation du phénomène étudié ici, nous avons choisi de l'inclure dans le texte afin d'illustrer les capacités de l'appareillage utilisé. Il s'agit en effet d'un grossissement $\times 150.000$ relativement net, ce qui est très rare dans le cas précis d'observations de matériaux polymériques avec un MEB à filament de tungstène classique.

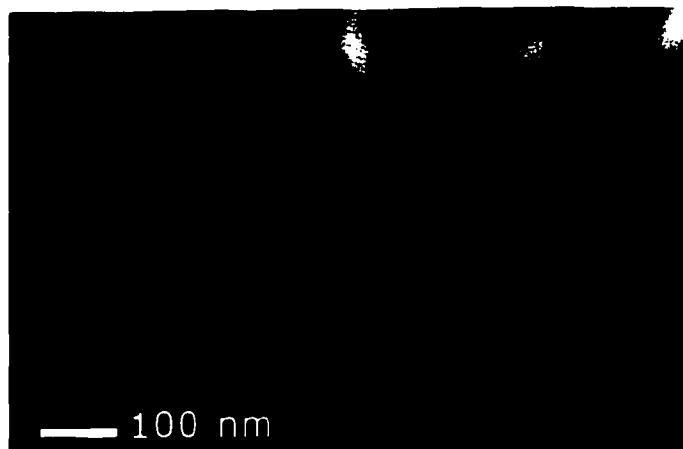


Figure 5.21 : Micrographie électronique d'un PP recouvert de 66 nm de SiO₂ élaboré par RCER PECVD en Position II.

Il est donc apparu très clairement dans cette section que le PP subit une gravure drastique en même temps qu'une couche de SiO₂ se dépose à sa surface, preuve irréfutable de la concurrence directe entre gravure et dépôt.

Position III.

Les polymères tels que le Kapton ou le PC, qui supportent bien les conditions de la Position II, n'ont évidemment pas subi d'altération de leur surface en même temps que le dépôt. Il apparaît même que le PP reste intact et montre une surface parfaitement lisse après l'élaboration de la couche. Ceci provient probablement du fait que les espèces actives se retrouvent en nombre trop faible sous le masque VUV pour pouvoir directement concurrencer le dépôt. Cependant, leur nombre est manifestement suffisant pour engendrer une interphase importante, comme révélé par les résultats XPS et RBS.

Pulvérisation réactive de silicium.

Bien que l'usage de cette méthode ne soit que marginale dans notre étude, nous pensons important de mentionner ici les résultats obtenus.

Nous avons en effet procédé à quelques dépôts de SiO_2 sur Kapton en utilisant une pulvérisation réactive radio-fréquentielle magnétronique de silicium [72]. Le plasma de pulvérisation est un mélange d'argon et d'oxygène dans une proportion respective 2/3, opérant à une pression de 50 mTorr et une puissance de 200W. Par ailleurs, le substrat polymérique est toujours placé à la masse afin d'éviter un bombardement ionique trop important. Enfin, en raison de la forte pression d'opération, l'oxydation du silicium est complète, et la stœchiométrie des couches avoisine celle de la silice, avec moins de 10% de carbone. Cependant, cette pression limite la vitesse de dépôt, que nous avons trouvée égale à 0,03 nm/s.

L'avantage de cette méthode, dans le cadre de notre étude, est que la source de précurseur (gaufre de Si) est clairement séparée du plasma dans lequel baigne le substrat. Les phénomènes de gravure par oxygène atomique et de dépôt physique de silicium oxydé sont donc directement concurrents dans le cas de substrats polymériques.

La Figure 5.22 représente la surface d'un Kapton revêtu de 15 nm de SiO_2 . La structure de cette surface est très semblable à ce que nous avons obtenu dans le cas de dépôts en Position II sur le PP : la couche contient un très grand nombre de cavités très profondes, creusées en même temps que la couche se dépose sur les autres régions de la surface. Par ailleurs, la Figure 5.23 pour laquelle l'épaisseur de la couche déposée est de 53 nm, présente des trous bien plus larges : il apparaît donc que cette gravure perdure durant tout le temps du dépôt. Il est facilement imaginable que si la vitesse de dépôt physique était plus importante, les cavités n'auraient pas l'occasion de se former : l'ensemble de la surface du polymère serait protégé de la gravure dès les premiers instants du dépôt.

Nous pensons que l'observation de ce phénomène dans le cas de la pulvérisation réactive est une preuve manifeste de la compétition entre gravure du substrat par plasma d'oxygène (et d'argon) et dépôt de la couche de SiO_2 . La similitude avec ce qui a été observé dans le cas de dépôt plasma appuie donc la thèse de l'origine de l'interface induite par une compétition gravure/dépôt.



Figure 5.22 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 15 nm de SiO₂ élaboré par pulvérisation réactive magnétron.

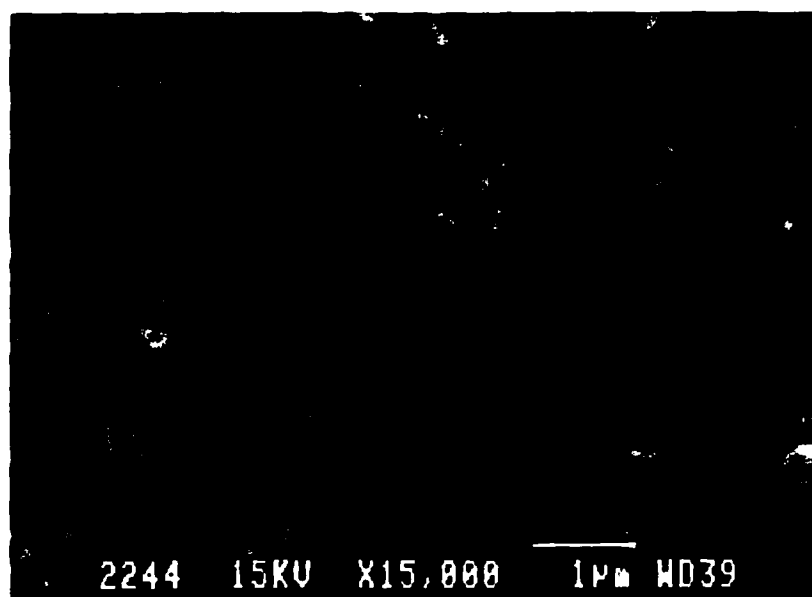


Figure 5.23 : Micrographie électronique d'un Kapton recouvert de 53 nm de SiO₂ élaboré par pulvérisation réactive magnétron.

5.5 Conclusion.

L'étendue de l'interphase dans la cas de dépôts de SiO_x sur PI a été intensivement étudiée à l'aide de l'XPS et de la RBS à angles rasants. De cette investigation, il se dégage que ces deux techniques ont donné des résultats tout à fait concordants, et ce avec une résolution de quelques nanomètres. De plus, il est important de repreciser qu'elles sont presque exemptes d'artefacts. En effet, l'XPS a été utilisé de manière tout à fait conventionnelle, sans aucune gravure destructive. Par ailleurs, la RBS ne semble pas altérer le PI qui possède une haute température de transition vitreuse (voir Annexe I). En outre, les ions incidents sur l'échantillon ne déplacent des atomes de la cible qu'essentiellement en fin de trajectoire, soit bien plus profondément que la couche analysée qui reste donc intacte.

Il est ainsi apparu que les dépôts effectués en RF PECVD, en évaporation et en RCER PECVD Position II n'impliquent qu'une interphase extrêmement fine. Cependant, les dépôts RCER PECVD en Position I et III créent des interphases conséquentes, qui peuvent s'étendre jusqu'à une vingtaine de nanomètres.

Enfin, des observations aux MEB ont confirmé une gravure du substrat simultanée au dépôt, dévoilant une correspondance marquée entre les phénomènes observés dans le cas des dépôts par RCER PECVD et par pulvérisation réactive magnétronique.

CHAPITRE VI

CHAPITRE VI : DISCUSSION.

6.1 Mesure d'épaisseurs.

L'ensemble des épaisseurs citées dans ce mémoire ont été déterminées à l'aide de notre méthode de mesure développée au cours de ce travail. Celle-ci est basée sur la conjonction des performances de trois différentes techniques, à savoir la RBS, la XRF et l'ellipsométrie VASE.

Comme expliqué dans le chapitre III, chacune d'entre-elles possède ses avantages et ses inconvénients. L'ellipsométrie renseigne sur l'épaisseur physique des couches, d , déposées sur polymères commerciaux, si d est supérieure à environ 10 nm. Lorsque la densité des films est connue, la XRF peut être utilisée aisément jusqu'à 5 nm. Quant à la RBS, elle permet la détermination absolue de d moyennant la connaissance de la densité (prise égale à 2.2 g/cm^3 pour les simulations RUMP concernant l'interphase) et du courant total d'ions primaires utilisé pour la mesure.

Afin de nous affranchir du maximum d'incertitudes, nous avons procédé à une calibration du signal RBS à l'aide des deux autres techniques. La Figure 6.1 regroupe les trois types de signaux pour des couches de SiO_2 déposées par RF PECVD sur Kapton. Chaque échantillon est spécifié par le temps de dépôt dont il a fait l'objet. On peut y noter que les trois séries de mesures s'alignent parfaitement jusqu'à des épaisseurs inférieures à 1 nm (les erreurs associées aux points RBS étant inférieures à la dimension des points).

En considérant la densité des couches constante durant toute la croissance, la calibration nous a permis de convertir les mesures de densités surfaciques relatives de silicium déterminées par RBS, en épaisseur physique absolue. Ainsi, une limite de détection de 0.1 nm a pu être atteinte en raison de la forte sensibilité de cette technique nucléaire (voir Chapitre IV).

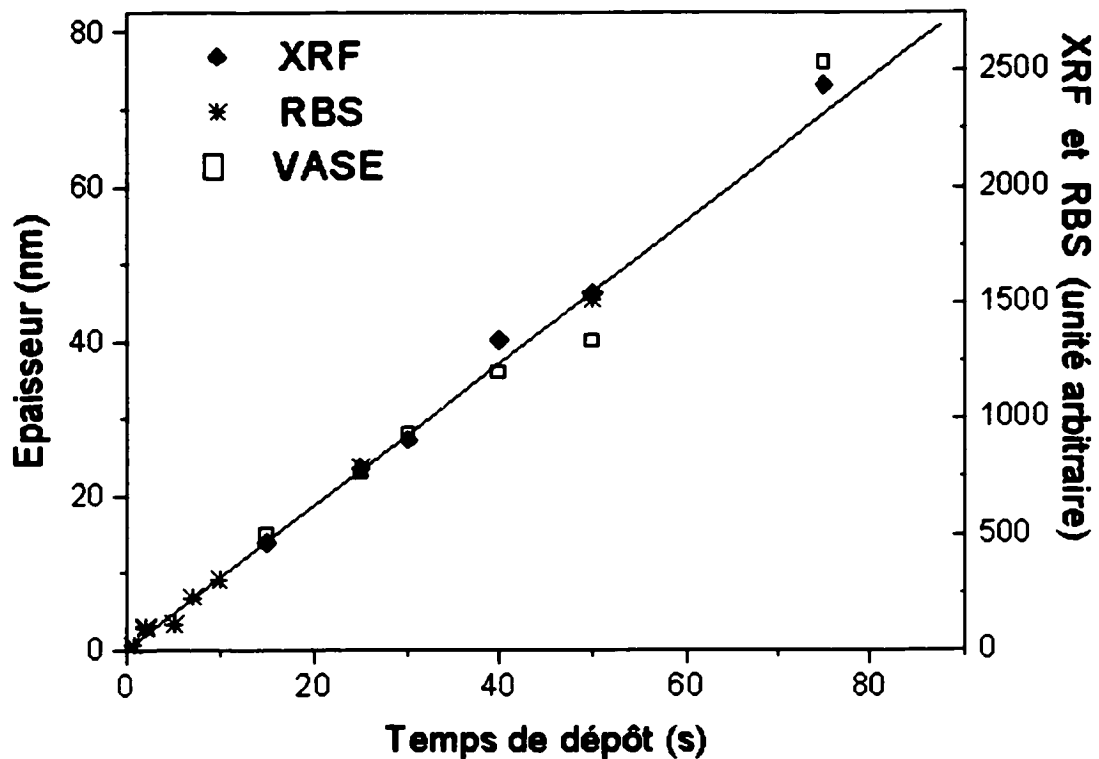


Figure 6.1 : Superposition des mesures (♦) XRF (*) RBS (A_{Si} / A_C), et (□) épaisseurs évaluées par VASE directement sur le Kapton, en fonction du temps de dépôt de SiO_2 RF PECVD (en secondes).

Dans le cas de dépôts RF PECVD et évaporation pour lesquels l'interphase a été trouvée minime, cette technique semble très objective : l'ellipsométrie VASE réalisée sur ces couches épaisses permet la quantification précise de l'indice optique et de l'épaisseur. Aucune donnée empirique n'est donc utilisée pour ces mesures. Le passage de l'ellipsométrie à la RBS par l'intermédiaire de la Figure 6.1 s'affranchit donc de la valeur de la densité des couches.

Par contre, dans le cas des dépôts RCER PECVD (Positions I et III) pour lesquels l'interphase est conséquente, cette méthode peut être critiquée. En effet, la constance de la densité des couches s'avère injustifiée dans la mesure où l'interphase est considérée

comme un mélange de SiO_2 et de polymère. Sa densité varie donc, dans le cas du Kapton, respectivement entre 2.2 et 1.58 g/cm^3 . L'épaisseur réelle subit ainsi une incertitude de près de 40 % pour les couches extrêmement fines.

Cependant, ceci n'altère en rien l'objectivité des résultats présentés dans le Chapitre IV : l'évolution des densités surfaciques de silicium en fonction du temps de dépôt ne souffre pas de cette incertitude. De plus, l'épaisseur de coalescence déterminée dans le cas de l'évaporation est elle aussi fiable, dans la mesure où l'interphase dans ce cas précis est minime.

L'évaluation d'épaisseurs extrêmement faibles de SiO_2 est aujourd'hui un sujet principal d'actualité imposé par les oxydes de grille utilisés en microélectronique, dont les mensurations ne cessent de se réduire. Des études comparatives de différentes techniques sont arrivées à la conclusion que la seule véritable objectivité provient des images réalisés par microscopie électronique à transmission [144]. Cependant, cet appareil n'est d'aucune utilité lorsque l'épaisseur des couches est inférieure à 1 nm.

L'ARXPS est de plus en plus usité pour ce type de mesure [145], mais elle nécessite la connaissance parfaite du PEA, des densités du film et du substrat, des libres parcours moyens inélastiques et des sections efficaces de collision élastique des photoélectrons. La littérature mentionne une résolution de 0.1 nm, sur une plage allant de 0.1 à 5 nm : cette méthode est en effet incapable de sonder des épaisseurs plus importantes en raison des faibles capacités d'extraction des photoélectrons.

Par ailleurs, la RBS gagne doucement ses lettres de noblesse dans ce secteur [146]. Bien qu'elle nécessite également, en théorie, la connaissance de la densité de la couche et des dE/dx des éléments analysés, nous avons montré que nous pouvons nous affranchir de ces valeurs. La détermination de densité surfacique relative et l'élaboration d'une courbe de calibration nous a donné accès à une résolution de 0.1 nm, sur une plage allant de 0.1 à plusieurs centaines de nanomètres, et ceci pour des mesures directes sur Kapton.

Il est cependant à déplorer que nous n'avons pas été capables d'appliquer cette technique sur les autres polymères étudiés dans ce travail (voir Annexe I), bien qu'il semblerait qu'un refroidissement drastique des cibles ($\leq 10K$) puisse pallier ce problème. Mentionnons simplement que toutes les épaisseurs indiquées sur ces polymères sont issues d'une calibration des vitesses de dépôts effectués sur Kapton à l'aide de la RBS.

6.2 Modes de croissance.

Les modes de croissance observés dans les cas de l'évaporation et des dépôts PECVD sont diamétralement opposés. Dans la première situation, les résultats RBS indiquent, pour un substrat de Kapton, une croissance Volmer-Weber avec une coalescence des îlots autour de 1.2 nm. Le coefficient de collage des espèces précurseurs est nettement moins important avant qu'après cette coalescence. De plus, les images MEB confirment que pour des épaisseurs supérieures à 1.2 nm, les couches sont continues et recouvrent toute la surface du polymère.

Par contre, dans le cas des dépôts par plasma, pour des couches de SiO_2 et de SiN , le coefficient de collage est parfaitement constant dès les premiers angströms déposés. Le mode de croissance observé, pour les dépôts RF et RCER en Position II, est de type couche-par-couche (quoiqu'il serait difficile de distinguer dans notre cas un mode Frank-van der Merwe d'un mode Stranski-Krastanov), indiquant que la première monocouche formée dès 0.3 nm recouvre entièrement le substrat. Dans le cas des Position I et III, par contre, conclure à un mode couche-par-couche serait quelque peu erroné. En effet, nous avons vu que les interphases pour ces deux situations ont une largeur conséquente. La première monocouche déposée contient une grande partie de carbone : il ne s'agit donc pas de 0.3 nm de SiO_2 pur.

Il se dégage ainsi qu'un "traitement" (modification) de la surface du polymère intervient dès la première fraction de seconde du dépôt PECVD. Ce traitement tend à augmenter drastiquement la très faible énergie de surface du substrat et donc à accroître

l'accrochage des espèces incidentes : cette situation est comparable à ce qui a été exposé dans les sections 1.3.2 et 1.4. La rapidité de ce phénomène peut paraître surprenante, mais des antécédents dans la littérature font état, par exemple, de la modification d'un PP par plasma d'oxygène [148] dont l'énergie de surface augmente drastiquement après seulement 150 ms.

Par ailleurs, l'étude dans notre réacteur RCER nous a permis de distinguer l'espèce énergétique plus probablement responsable de ce traitement. En effet, l'évolution linéaire de la densité surfacique de silicium a été observée pour les trois positions différentes. Or, en Position III, seuls les neutres réactifs de longues durées de vie sont susceptibles de pouvoir atteindre la surface du substrat. Il semblerait donc que ces espèces (oxygène atomique dans le cas de dépôts de SiO_2 et azote excité pour les dépôts SiN) modifient suffisamment cette dernière pour induire un nouveau type de croissance. En outre, bien que l'étude RBS n'ait été effectuée que dans le cas du Kapton, les observations MEB nous permettent de conclure que pour l'ensemble des substrats utilisés, une couche continue est présente à la surface dès 1 à 2 nm. Ces observations s'apparentent à celle faite par P. Fayet et al. [149], qui ont démontré une croissance couche-par-couche dans le cas de dépôt PECVD sur PET.

Enfin, nous tenons à mentionner un dernier aspect concernant cette étude des modes de croissance. Un lecteur averti pourrait se demander pourquoi nous n'avons pas utilisé l'ARXPS pour distinguer une structure en îlots d'une structure continue. La technique décrite par Fadley [150][151] possède en effet cette capacité fort intéressante. Cependant, elle est basée sur la détermination des intensités absolues de pics [152]. Or, l'appareil XPS que nous avons à notre disposition n'est pas adéquat pour ce type de mesure. Tout d'abord, nous avons observé que la source RX n'est pas parfaitement stable. Le signal perçu pour un même échantillon peut donc varier avec le temps. De plus, le porte échantillon souffre d'un jeu non négligeable en rotation qui induit inévitablement une incertitude d'environ 10 % sur le PEA, intolérable pour ce genre

d'étude. Enfin, la modification du PEA provoque un déplacement vertical léger de l'échantillon qui le défocalise par rapport au détecteur, réduisant ainsi l'intensité théoriquement perceptible.

Pour l'ensemble de ces raisons, tous nos essais sont restés vains et nous avons optés pour d'autres méthodes qui, comme nous l'avons vu, se sont parfaitement prêtées à l'exercice.

6.3 Formation de l'interphase.

Cette discussion est construite autour de l'hypothèse confirmée par les résultats exposés dans le Chapitre V. Cette hypothèse, rappelons-le, est basée sur un phénomène d'ablation/redéposition de groupements carbonés provenant du substrat polymérique. Cette ablation semble être simultanée à l'élaboration de la couche : une véritable compétition entre gravure et dépôt existe donc, comme l'ont montré des micrographies MEB (section 5.4).

Nous avons observé que dans le cas de l'évaporation sur Kapton, la largeur de l'interphase est de l'ordre de grandeur de la résolution des techniques de détection utilisées. Nous pensons que les 5 nm indiqués surestiment largement l'étendue de cette zone. En effet, aucune espèce autre que les précurseurs neutres (très faiblement énergétiques) n'est présente lors de l'évaporation. De plus, l'échauffement du substrat lors d'un dépôt de 10 nm ($< 70^\circ$) n'est pas suffisant pour initier une diffusion thermique du silicium ou de l'oxygène dans un polymère.

La fine interphase découverte dans le cas de la RF PECVD de SiO_2 sur Kapton (< 5 nm) est explicable, selon nous, par le fait que la vitesse de dépôt est ici relativement importante (1 nm/s). La gravure concurrentielle n'est pas en mesure d'altérer le substrat assez rapidement : le dépôt domine la cinétique.

La même tendance est trouvée pour les dépôts RCER PECVD en Position II, pour laquelle la vitesse de croissance est faible (0.047 nm/s). Dans la mesure où l'échantillon est placé en post-décharge, les espèces actives susceptibles d'initier une gravure ne sont probablement pas assez nombreuses pour altérer le substrat (dans le cas du Kapton).

Les interphases les plus larges sur Kapton ont été trouvées pour les Positions I et III du réacteur RCER. Dans le premier cas, bien que la vitesse de dépôt (0.075nm/s) soit comparable à celle obtenue en Position II, l'attaque chimique est conséquente. En effet, l'échantillon est placé directement dans la décharge, dont l'activité est bien plus importante que celle du plasma RF (voir tableau 2.1). En outre, en Position III, la vitesse de dépôt est tellement lente (0.016 nm/s) que malgré la faible concentration d'espèces corrosives incidentes, la gravure revêt une importance non négligeable.

Le fait que cette dernière interphase (Position III) soit très étendue confirme que les espèces actives responsables de sa formation sont principalement les neutres réactifs. Le traitement de la surface, évoqué dans la section précédente, est donc à rapprocher de la formation de cette zone de transition entre couche et substrat. Cependant, les ions présents dans la décharge [153] et les VUV [36][154] émis participent fort probablement à cette gravure drastique du polymère, ce qui explique notamment que l'interphase en Position I soit large.

Il apparaît donc qu'il existe explicitement une compétition entre gravure du substrat et dépôt de la couche. Lorsque le dépôt est effectué à haute vitesse, l'interphase est mince, voire nulle [155]. Au contraire, lorsque la formation de ce dépôt est lente, l'interphase peut prendre des proportions importantes. Evidemment, cette constatation manichéenne est quelque peu simpliste. La chimie des plasmas étant tellement complexe, il en est difficile de faire la distinction claire entre espèces participant au dépôt et espèces induisant uniquement une gravure. Néanmoins, la tendance générale est crédible et devient importante pour ce que nous pourrions appeler le "design de l'interphase". En

effet, il est connu que cette interphase est nécessaire pour garantir une adhésion optimale entre couche et substrat [156]. Contrôler la largeur de l'interphase revient donc à contrôler la tenue mécanique du revêtement.

Pour d'autres applications par contre [157], ce phénomène d'ablation/redépôt peut avoir des conséquences extrêmement néfastes. Pensons à des couches conductrices déposées sur polymères par PECVD : les groupements carbonés potentiellement présents dans l'interphase seraient autant de pièges pour les porteurs de charge. Il serait nécessaire dans ce cas de déposer soit à haute vitesse, soit de déposer préalablement sur le polymère une couche de SiO_2 ou de SiN qui protégerait la surface du substrat lors de l'élaboration de la couche conductrice ou semi-conductrice.

Il est enfin indispensable de spécifier que les largeurs des interphases trouvées sur Kapton sont très inférieures à celles mentionnées dans la littérature pour le PET [34] et le PC [37]. Nous pensons qu'au delà des artéfacts de détection, cette différence est due au fait que le Kapton résiste bien mieux que ces autres polymères à la gravure chimique [153] [158]. Ces derniers ont donc tendance à favoriser l'ablation concurrentielle au dépôt, et donc à être le siège de larges interphases.

6.4 OTR et défauts dans les couches.

L'hypothèse émise par J. T. Felts [33] visant à expliquer la non-efficacité des couches barrières d'épaisseur inférieure à d_c s'est donc vu complètement infirmée par nos résultats. En effet, contrairement à ce que prédit cette théorie, les films ont été trouvés continus dès 1 à 2 nm dans les cas de la PECVD et de l'évaporation. Cependant, ces films contiennent un nombre conséquent de défauts qui altèrent bien évidemment les performances des barrières.

Il est utile ici de procéder à quelques calculs afin de quantifier les méfaits de ces défauts. A.S. da Silva et al. [31] ont trouvé une corrélation intéressante entre la densité

surfacique, n , de ces défauts et la variation de l'OTR jusqu'à des épaisseurs de couches quelque peu inférieures à d_c (voir Figure 1.3) dans le cas du PET. Pour des couches de 8 nm, soit 4 nm sous d_c , la concentration de défauts a été trouvée égale à $2,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. En outre, leur rayon moyen a été déterminé égal à 0,5 μm , environ.

Utilisons tout d'abord le formalisme simple de G. Rossi et M. Nulman [28], établissant la diffusion d'un perméant à travers un trou de rayon R_t dans une couche barrière déposée sur un polymère d'épaisseur L . Soient D le coefficient de diffusion du perméant (ici l'oxygène) dans le PET, ϕ_0 la concentration surfacique du perméant et $Q(L, R_t)$ la quantité totale de perméant traversant le trou en question.

L'expression de $Q(L, R_t)$ est donnée par :

$$Q(L, R_t) = D \cdot \frac{\pi \cdot R_t^2}{L} \cdot \phi_0 \quad \text{pour } L \ll R_t \quad 6.1$$

$$Q(L, R_t) = 4 \cdot D \cdot R_t \cdot \phi_0 \quad \text{pour } L \gg R_t \quad 6.2$$

L'épaisseur du PET avec lequel A.S. da Silva et al. ont travaillé est de 13 μm . Dans le cas de défauts de 0,5 μm de rayon, bien sûr, $L \gg R_t$. Cependant, pour calculer la perméation à travers un trou, nous devons déterminer préalablement ϕ_0 . Ceci est possible en considérant la valeur de $Q(L, R_t)$ pour le polymère vierge ($250 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{jour}$). En effet, l'appareil de mesure (MOCON "OXTRAN® 2/20"), utilise une surface utile qui peut être assimilée à un trou de 50 cm^2 (soit $R=3,989 \text{ cm}$).

Ainsi :

$$\phi_0 = \frac{Q \cdot L}{\pi \cdot R_t^2 \cdot D} = 1,70 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-2} \quad 6.3$$

avec $D = 4,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [25].

De ce fait, la perméation à travers un trou "classique" peut être quantifiée par :

$$Q(L, R_t) = 4.D.R_t.\phi_0 = 1,53 \times 10^{-15} \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = 1,32 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{jour}} \quad 6.4$$

En considérant un nombre de défauts égal à $2,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, soit $1,1 \times 10^7$ pour une surface de 50 cm^2 , l'OTR pour un tel film s'élève à $14,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{jour}$.

Ce calcul peut être affiné en considérant le formalisme de A.S. da Silva et al.[31]. Ceux-ci ont établi que la diffusion latérale sous un trou prédomine lorsque ce trou est petit par rapport à l'épaisseur du substrat. Ce fait est exprimé par l'équation suivante :

$$Q(L, R_t) = n \left(\frac{\pi.R_t^2.D.\phi_0}{L} + 2.\pi.R_t.D.\phi_0 \right) \quad 6.5$$

Le premier terme dans la parenthèse correspond à la diffusion perpendiculaire au trou, alors que le deuxième exprime la diffusion latérale. En appliquant cette formule au cas étudié plus haut, nous trouvons une nouvelle perméation du film contenant $1,1 \times 10^7$ défauts égale à $23,7 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{jour}$ (à comparer au $250 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{jour}$ du polymère vierge).

Bien que ce calcul n'explique pas entièrement la perte de l'effet barrière en dessous de d_c , nous pensons qu'il montre une tendance indéniable. Ces défauts, dont nous avons observé qualitativement un nombre croissant lorsque l'épaisseur diminue jusqu'à 2 nm , sont tenus responsables de la perte de performance des couches. Par ailleurs, comme nous avons pu le voir, un nouveau type de défauts apparaît pour les couches de 2 nm et moins. Ces derniers, comptés à plus de 10^9 cm^{-2} , ont un rayon de quelques dizaines de nanomètres. Un calcul rapide nous permet de montrer que leur présence altère à plus de $99,999 \%$ l'effet barrière bien que leur surface totale ne représente pas plus de 1% de celle du substrat : ce phénomène est expliqué par la prédominance de la diffusion latérale pour de si petites mensurations.

Il est également essentiel de discuter ici l'origine possible de ces défauts. Dans le cas des défauts de taille micrométrique, nous pensons que des problèmes de recouvrement sont principalement responsables. Ceux-ci peuvent être initiés par des poussières ou des agents anti-bloquants présents sur la surface avant le dépôt [30].

Par contre, dans les cas des défauts de taille nanométrique, l'explication est plus incertaine. Le fait qu'ils aient été observés dans tous les cas étudiés, dont l'évaporation, écarte la possibilité de charges de surface [159] altérant par effet électrostatique l'élaboration de la couche. En outre, il aurait été possible que le phénomène d'ablation/redéposition crée par endroit des zones plus carbonées que d'autres. Ces zones seraient donc plus favorablement gravées lors de la compétition gravure dépôt. Cependant, ici encore, cette hypothèse n'est pas recevable dans la mesure où ces défauts ont été détectés dans le cas de l'évaporation, méthode pour laquelle l'interphase est potentiellement nulle.

Il se dégage donc que ces défauts semblent être intrinsèquement relatifs aux substrats. Nous pensons qu'ils sont soit initiés par des problèmes de recouvrement de la rugosité nanométrique des polymères, soit dûs aux éventuelles cristallites présentes en surface et sur lesquelles l'adhésion de la couche serait moins efficace que sur la partie amorphe du substrat. L'éclaircissement de ceci demeure un important défi à relever.

CHAPITRE VII

CHAPITRE VII : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

7.1 Conclusions.

L'étude systématique des premiers instants de dépôts RF PECVD, RCER PECVD et évaporation de SiO_x sur quatre différents polymères (PI, PET, PC, PP) s'est avérée riche de résultats surprenants.

La croissance de couches de $\text{SiO}_{1.45}$ par évaporation se déroule dans un mode Volmer-Weber, comme le prévoit la théorie. En effet, les énergies de surface des substrats polymériques sont tellement faibles que les premiers précurseurs arrivant sur la surface s'organisent sous forme d'îlots dont la coalescence finale s'opère autour de 1.2 nm. Le coefficient de collage des espèces précurseurs est ainsi plus faible avant cette épaisseur que durant le reste du dépôt.

Par contre, dans le cas de l'ensemble des dépôts par plasma, le coefficient de collage s'est avéré constant durant toute la croissance (de 1 angström à plusieurs dizaines de nanomètres), indiquant qu'un traitement de la surface du substrat s'opère simultanément aux premières phases du dépôt. Ce traitement, induit essentiellement par les neutres réactifs de longue durée de vie, accroît drastiquement l'énergie de surface des polymères. L'adhésion des espèces incidentes est donc nettement favorisée : le mode de croissance des films PECVD est du type couche-par-couche (Frank-van der Merwe) malgré la nature des substrats. En d'autres termes, la première monocouche revêt l'ensemble de la surface des polymères.

Par ailleurs, nous avons observé à l'aide du MEB que contrairement à ce qui est proposé dans la littérature, toutes nos couches (PVD et PECVD) sont parfaitement continues dès 2 nm, et ceci sur l'ensemble des substrats étudiés. Cependant, elles contiennent un nombre conséquent de défauts, micrométriques pour les épaisseurs supérieures à 2 nm,

et nanométriques pour les épaisseurs inférieures ou égales à 2 nm. La présence de ces défauts explique pourquoi aucun effet barrière n'est observé pour des couches d'épaisseur inférieure à d_c .

En outre, nous avons investigué la présence d'une interphase entre les couches de SiO_x et un substrat de PI. Celle-ci est quasiment absente dans le cas de l'évaporation, mais s'élève à 20 nm dans certaines conditions plasma. Grâce à nos observations MEB, son origine est aujourd'hui établie sans équivoque : elle résulte d'une compétition sévère entre dépôt de la couche et gravure/redéposition de groupements volatiles carbonés provenant du substrat. La largeur de cette interphase dépend donc directement de la pondération respective de chacun de ces deux phénomènes distincts : elle peut donc être contrôlée par l'intermédiaire des paramètres du plasma. De plus, elle dépend de la sensibilité du substrat à la gravure : ceci explique qu'elle soit bien moins étendue dans le cas du Kapton que dans le cas du PET, par exemple.

Enfin, mentionnons que nous avons développé une technique de mesure d'épaisseur de couche de SiO_x sur Kapton, dont la plage d'utilisation s'étend de 1 angström à plusieurs centaines de nanomètres, ce qu'aucune autre technique n'est capable de réaliser.

7.2 Perspectives.

Bien que cette étude ait fourni quelques réponses à des questions importantes, le sujet traité contient encore nombre de points obscurs.

Il serait tout d'abord très important de rendre la RBS utilisable sur des polymères à faible T_g . Ceci est potentiellement réalisable en refroidissant les cibles à l'hélium liquide afin de réduire la détérioration des macromolécules. Il serait ainsi possible de déterminer l'étendue de l'interphase pour d'autres substrats à l'aide de cette technique qui ne présente aucun artefact de détection.

Il serait, en outre, intéressant de confirmer que T_g est bien le paramètre clé pour la validité de la RBS : ceci pourrait se faire à l'aide des trois polymères à haute valeur de T_g fournis par Promerus (PNB, PES, PA).

Par ailleurs, il pourrait être instructif de suivre l'évolution de la rugosité de surface en fonction du temps de dépôt à l'aide d'un AFM, et ceci pour plusieurs polymères. Cette opération renseignerait sur l'altération du substrat par la compétition gravure/dépôt et permettrait probablement une interprétation plus approfondie des résultats présentés en Annexe II.

Par ailleurs, l'utilisation d'un MEB équipé d'un FEG (Field Emission Gun) rendrait plus aisée l'observation de la structure des couches après la gravure. Ceci permettrait de graver moins longtemps, donc de moins détériorer les échantillons et ainsi d'étudier des couches d'épaisseur inférieure à 2 nm.

Enfin, il serait nécessaire de certifier l'origine des défauts nanométriques observés pour les couches de 2 nm et moins. Ceci pourrait par exemple être réalisé en modifiant la rugosité des substrats et en suivant l'évolution du nombre de défauts, et/ou en déposant sur surfaces polymères refroidies ($77K \leq T_s \leq 300K$) afin de contrôler la volatilité des fragments "organiques".

RÉFÉRENCES

- [1] U. Moosheimer, and H-C. Langowski, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 42nd Annu. Tech. Conf.*, 408 (1999).
- [2] J. Comyn, *Polymer Permeability*, J. Comyn Ed., Elsevier Applied Science, New York, 1988.
- [3] I. F. Gavitt, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 445 (1993).
- [4] W. Prins, and J. J. Hermans, *J. Phys.Chem.* **63**, 716 (1959).
- [5] R. M. Marsh, *Pap. Film Foil Converter*, February, 37 (1994).
- [6] www.dupont.com/packaging/
- [7] T. G. Krug, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 163 (1993).
- [8] J. E. Klemberg-Sapieha, O. M. Küttel, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, *Thin Solid Films 193-194*, 965 (1990).
- [9] M. Izu, B. Dotter, and S. R. Ovshinsky, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 36 (1993).
- [10] R. J. Nelson, and H. Chatham, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 33rd Annu. Tech. Conf.*, 113 (1991).
- [11] G. Hoffmann, R. Ludwig, J. Meinel, and G. Steiniger, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 37th Annu. Tech. Conf.*, 155 (1994).
- [12] P. Fayet, C. Holland, B. Jaccoud, and A. Roulin, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 38th Annu. Tech. Conf.*, 15 (1995).
- [13] E. Budke, and K. Mickael, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 44th Annu. Tech. Conf.*, 120 (2001).

- [14] E. M. Maser, R. Urech, E. Hack, H. Künzli, and E. Müller, *Thin Solid Films* **317**, 388 (1998).
- [15] www.sidel.com.
- [16] H. Chatham, *Surf. Coat. Technol.* **78**, 1 (1996).
- [17] R. Friend, J. Burroughes, and T. Shimoda, *Physics World*, June 1999, 35.
- [18] B.R. Hsieh, and Y. Wei, *Semiconducting Polymers*, American Chemical Society, Washington, 1999.
- [19] W.R. Salaneck, and J-J. Brédas, *Conjugated polymer surfaces and interfaces*, Cambridge University Press, 1996.
- [20] R. Maixner, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 45th Annu. Tech. Conf.* (2002) in press.
- [21] J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell, and P. M. Martin, *Thin Solid Films* **290-291**, 63 (1996).
- [22] R. A. Barrer, *Diffusion In and Through Solids*, Cambridge University Press, New York, 1941.
- [23] W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New York, 1960.
- [24] J. A. Slee, G. A. J. Orchard, D. I. Bower, and I. M. Ward, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* **27**, 71 (1989).
- [25] H. Yasuda, and V. Stannet, *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [26] J. T. Felts, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 324 (1993).
- [27] A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3190 (1998).

- [28] G. Rossi, and M. Nulman, *J. Appl. Phys.* **74**, 5471 (1993).
- [29] A.S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, and M.R. Wertheimer, *Appl. Phys. A* **68**, 103 (1999).
- [30] A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, G. Dennler, and M.R. Wertheimer, *Surf. Coat. Technol.* **116-119**, 1204 (1999).
- [31] A.S da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, and M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 149 (2000).
- [32] J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu , O. M. Küttel, and M. R. Wertheimer, , *Soc. Vac. Coaters, Proc. 36th Annu. Tech. Conf.*, 445 (1993).
- [33] J. T. Felts, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 34th Annu. Tech. Conf.*, 99 (1991).
- [34] A.S. da Silva Sobrinho, N. Schühler, J.E. Klemberg-Sapieha, M.R. Wertheimer, M. Andrews, and S. C. Gujrathi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2021 (1998).
- [35] S. Vallon, A. Hofrichter, L. Guyot, B. Drévillon, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, and F. Poncin-Epaillard, *J. Adhesion Sci. Technol.* **10**, 1287 (1996).
- [36] A. C. Fozza, J. E. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, *Plasmas and Polymers* **4**, 183 (1999).
- [37] A. Bergeron, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3227 (1998).
- [38] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, and R. Riedel, *Surf. Coat. Technol.* **116-119**, 1033 (1999).
- [39] A. S. da Silva Sobrinho, thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada (1999).
- [40] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, Boston, 2nd Edition (2001).

- [41] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [42] P. Bodö, and J.-E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 2396 (1988).
- [43] F. Faupel, R. Willecke, and A. Thran, *Materials Science and Engineering* **R22**, 1 (1998).
- [44] E. Sacher, J.-J. Pireaux, and S. P. Kowalczyk Eds., *Metallization of Polymers*, ACS Symposium Series No. 440, American Chem. Soc., Washington, 1990.
- [45] V. Zaporojtchenko, T. Strunkus, K. Behnke, C. V. Bechtolsheim, A. Thran, and F. Faupel, *Microelectronic Engineering* **50**, 465 (2000).
- [46] R. W. Cahn, P. Haasen Eds., *Physical Metallurgy*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [47] T. Strunkus, M. Grunze, G. Kochengoerfer, Ch. Wöll, *Langmuir* **12**, 2712 (1996).
- [48] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, T. Strunkus, and F. Faupel, *Surf. Interface Anal.* **30**, 439 (2000).
- [49] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunkus, and F. Faupel, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 355 (1999).
- [50] E. Dayss, G. Leps, and J. Meinhardt, *Surf. Coat. Technol* **116-119**, 986 (1999)
- [51] D.-Q. Yang, L. Martinu, E. Sacher, A. Sadough-Vanini, *Appl. Surf. Sci* **177**, 85 (2001).
- [52] L. J. Gerenser, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3682 (1990).
- [53] D.-Q. Yang, and E. Sacher, *Appl. Surf. Sci* **173**, 30 (2001).
- [54] D. L. Pappas, J. J. Cuomo, and K. G. Sachdev, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 2704 (1991).

- [55] P. Bertrand, P. Lambert, and Y. Travalay, *Nucl. Instr. and Meth. B* **131**, 71 (1997).
- [56] D.-Q. Yang, E. Sacher, E. M. Griswold, and G. Smith, *Appl. Surf. Sci* **180**, 200 (2001).
- [57] L. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci* **12**, 719 (1968).
- [58] L. H. Lee Ed., *Fundamentals of Adhesion*, Plenum Press, New York, 1991.
- [59] M. R. Wertheimer, L. Martinu, E. M. Liston, *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd., Bristol, 1996.
- [60] G. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surfaces – From Physics to Technology*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [61] M. Medard, C. Poleunis, X. van den Eynde, and P. Bertrand, *Surf. Interface Anal.*, in press.
- [62] R. A. L. Jones, and R. W. Richards, *Polymer at Surface and Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [63] E. M. Liston, *J. Adhesion* **30**, 199 (1989).
- [64] S. Nowak, and O. M. Küttel, *Materials Science Forum* **140**, 705 (1993).
- [65] F. D. Egitto, and L. J. Matienzo, *IBM J. Res. Devel.* **38**, 423 (1994).
- [66] L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, O. M. Küttel, A. Raveh, and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1360 (1998).
- [67] R. H. Hansen, and H. Schonhorn, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **B4**, 203 (1966).
- [68] M. Faraday, *Phil. Trans.* **147**, 145 (1857).

- [69] B. Chapman, *Glow Discharge Processes : Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley and Sons, New York (1980).
- [70] J.P. Holman, *Thermodynamics*, Mc Graw Hill Inc., New York (1980).
- [71] A. Barranco, J. A. Mejias, J.P. Espinos, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipé, and F. Yubero, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 136 (2001).
- [72] R. F. Bunshah, *Deposition Technologies of Thin Films and Coatings*, eds. R. F. Bunshah et al., Noyes Publication, Park Ridge (1982).
- [73]] P. Seserko, G. Lobig, R. Ludwig, R. Kukla, G. Hoffmann and G. Steiniger, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 41st Annu. Tech. Conf.*, 424 (1998).
- [74] A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, IEEE Press, Piscataway N. J., 1994.
- [75] I. Langmuir, *Phys. Rev.* **33**, 954 (1929).
- [76] M. A. Liebermann, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [77] F. F. Chen, *Plasma Diagnostics Techniques*, R. H. Hudlestone, and S. L. Leonard Eds., Academic Press, New York, 1965.
- [78] H. R. Koenig, and L. I. Meissel, *IBM J. Res. Dev.* **14**, 276 (1970).
- [79] P. Fayet, C. Hollenstein, C. Courteille, A. A. Howling, D. Magni, *Proc. IEEE Int. Conf. on Plasma Science*, 245 (1997).
- [80] M. Pichot, A. Durandet, Y. Arnal, L. Vallier, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1072 (1988).
- [81] A. Durandet, Thèse de Doctorat, Université des Sciences Médicales, Grenoble, France (1987).

- [82] M. Latrèche, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (1993).
- [83] D. T. Murley, R. A. G. Gibson, B. Dunnett, A. Goodyear, and I. D. French, *J. Non-Crystalline Solids* **187**, 324 (1995).
- [84] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer, P. Deudy, *Matériaux Polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presse Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- [85] C. D. Craver, and C. E. Carraher Eds., *Applied Polymer Science-21st Century*, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2000.
- [86] J. Batrel, *Les polymères : chimie et réglementation des emballages*, Masson, Paris, 1982.
- [87] J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1995.
- [88] L. V. Azaroff, *X-Ray Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [89] Manuel d'utilisation du Lab-X 3000 d'Oxford Instruments.
- [90] R. E. Kirby, D. Wherry, and M. Madden, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2687 (1993).
- [91] R. M. A. Azzam, and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier North-Holland, New York, 1977.
- [92] E. Born, and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford, 1980.
- [93] A. L. Cauchy, *Bulletin des Sciences Mathématiques* **14**, 6 (1830).
- [94] F. Urbach, *Phys. Rev.*, 1189 (1953).
- [95] H. Geiger, and E. Marsden, *Phil. Mag.* **25**, 606 (1913).
- [96] E. Rutherford, *Phil. Mag.* **21**, 669 (1911).

- [97] S. Rubin, and V. K. Rasmussen, *Phys. Rev.* **78**, 83 (1950).
- [98] W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1978.
- [99] F. D. Egitto, V. Vukanovic, and G. N. Taylor, *Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990.
- [100] B. Lamontagne, O. M. Küttel, and M. R. Wertheimer, *Can. J. Phys.* **69**, 202 (1991).
- [101] M. R. Wertheimer, G. Czeremuszkina, J. Cerny, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, and W. Kremers, *Proc. 7th Int. Symp. On "Materials in Space Environment"*, Toulouse, France, 393, 1997.
- [102] D. G. Zimcik, and C. R. Maag, *AIAA J. of Spacecraft and Rockets* **25**, 162 (1988).
- [103] B. A. Banks and S. K. Rutledge, *Proc. 4th Int. Conf. On Spacecraft Materials in Space Environment*, Toulouse, 371 (1988).
- [104] J. B. Pawley, *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum Press, New York, 1990.
- [105] A.S. da Silva Sobrinho, J. Chasle, G. Dennler, and M.R. Wertheimer, *Plasmas and Polymers* **3**, 239 (1998).
- [106] T. Sugano, "*Applications of Plasma Processes to VLSI Technology*", John Wiley & Sons, New York (1985).
- [107] C. Y. Kim, and D. A. I. Goring, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 1357 (1971).
- [108] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1981.

- [109] E. Rutherford, *Phil. Mag.* **28**, 305 (1914).
- [110] H. Robinson, *Phil. Mag.* **50**, 241 (1925).
- [111] P. Auger, *J. Phys. Radium.* **6**, 205 (1925).
- [112] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin,, J. Hedman, G. Johanson, T. Bermark, S. E. Karlson, I. Lindgren, and B. Lindberg, *ESCA : Atomic Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electrons Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).
- [113] D. Briggs and M. P. Seah Eds., *Practical Surface Analysis Vol 1*, John Wiley and Sons, Toronto, 1983.
- [114] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [115] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal* **11**, 453 (1988).
- [116] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal* **16**, 343 (1989).
- [117] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal* **26**, 567 (1992).
- [118] M. Repoux, *Surf. Interface Anal* **18**, 567 (1998).
- [119] B. D. Ratner, and D. G. Castner, *Surface Analysis-The Principal Techniques*, J. C. Vickermann Ed., John Wiley and Sons, New York, 1999.
- [120] A. Cohen-Simonsen, F. Yubero, and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* **56**, 1612 (1997).
- [121] C. J. Powell, and A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database-Version 1.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2000).
- [122] J. Jenkin, *J. Electronic Spectroscopy* **23**, 187 (1981).

- [123] C. S. Fadley, *Progress in Surface Science* **16**, 275 (1984).
- [124] P. J. Cumpson, *J. Electronic Spectroscopy* **73**, 25 (1995).
- [125] G. Gensterblum, K. Hevesi, B.-Y. Han, L.-A. Yu, J.-J. Prireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, A.-A. Lucas, D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, G. Bendele, T. Buslaps, R. L. Johnson, M. Foss, S. Feidenhans'l, and G. Le lay, *Phys. Rev. B* **50**, 11981 (1994).
- [126] C. Do Marco, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France (1997).
- [127] G. Dennler, A. Houdayer, Y. Ségui, and M.R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2320 (2001).
- [128] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organics Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1992).
- [129] T. L. Barr, *Appl. Surf. Sci.* **15**, 1 (1983).
- [130] A. Jablonski, and C. J. Powell, *NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database-Version 2.1*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2000).
- [131] A. E. Woodward, *Atlas of Polymer Morphology*, Oxford University Press, Oxford 1989.
- [132] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *Empirical Stopping Powers for Ions in Solids*, IBM Research Report RC9250 (1982).
- [133] J. F. Ziegler, *J. Appl. Phys.* **85**, 1249 (1999).
- [134] www.research.ibm.com/ionbeams/SRIM/SRIMLEGL.HTM
- [135] J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Ion Beam Handbook for Materials Analysis*, Academic press, New York, 1977.

- [136] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B* **9**, 334 (1985).
- [137] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth. B* **15**, 227 (1986).
- [138] www.genplot.com
- [139] M. Mayer, J. Roth, and K. Ertl, *Nucl. Instr. and Meth. B* **190**, 405 (2002).
- [140] G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, Y. Ségui, M. R. Wertheimer, *Nucl. Instr. and Meth. B en préparation (article IRaP 2002)*.
- [141] M. W. Thompson, *Physical Reports* **69**, 335 (1981).
- [142] R. Behrisch, and H. H. Andersen, *Sputtering by Particle Bombardment*, Springer-Verlag, New York, 1981.
- [143] G. Carter, *Ion Bombardment of Solids*, Heinemann Educational, London 1968.
- [144] J. R. Shallenberger, D. A. Cole, S. W. Nowak, R. L. Moore, M. J. Edgell, S. P. Smith, C. J. Hitzman, J. F. Kirchhoff, and E. Principe, *Surf. Interface Anal*, **31**, 521 (2002).
- [145] B. S. Semak, C. van der Marel, and S. Tougaard, *Surf. Interface Anal* **33**, 238 (2002).
- [146] T. Gustafsson, H. C. Lu, B. W. Busch, W. H. Schulte, and E. Garfunkel, *Nucl. Instr. and Meth. B* **151** (1999) 76.
- [147] M. P. de Jong, L. J. van Ijendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Nucl. Instr. and Meth. B* **161** 207 (2000).
- [148] C. Bichler, M. Bischoff, H.C. Langowsky, and U. Moosheimer, *Soc. Vac. Coaters, Proc. 39th Annu. Tech. Conf.*, 378 (1996).

- [149] Fayet, G. Chabanne, B. Jaccoud, E. Gat, F. Sommer, and Tran Minh Duc, *Proc. 14th Int. Conf. on Vacuum Web Coating*, R. Bakish Ed., Bakish Materials Corp., Englewood, N.J. (2000).
- [150] C. S. Fadley, *J. Electron. Spectrosc.* **5**, 725 (1974).
- [151] J. Brunner and H. Zogg, *J. Electron. Spectrosc.* **5**, 911 (1974).
- [152] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. A. L. Bergström, *J. Electron. Spectrosc.* **4**, 93 (1974).
- [153] J. Hong, F. Truica-Marasescu, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, *Plasmas and Polymers* **7**, 245 (2002).
- [154] A. Holländer, J. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, *Surface and Coatings Technol.* **74**, 55 (1995).
- [155] P. Fayet, communication privée.
- [156] D. Rats, D. Poitras, J. M. Soro, L. Martinu, and J. von Stebut, *Surface and Coatings Technol.* **111**, 220 (1999).
- [157] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, and Y. Poissant, *Thin Solid Films* **403**, 39 (2002).
- [158] M. R. Wrobel, B. Lamontagne, M. R. Wertheimer, *Plasma Chem. and Plasma Processing* **8**, 315 (1988).
- [159] W. H. Künstler, P. Frübing, R. Gerhard-Multhaupt, J. Cerny, J. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, M. R. Wertheimer, A. Holländer, and J. Behnisch, *1998 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, IEEE Proceedings, 609 (1998).

ANNEXE I

L'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire ont été publiés dans divers articles ou comptes rendus de conférences.

Le lecteur pourra notamment consulter les références 3 et 9 qui présentent de manière détaillée des limitations de l'usage de la RBS sur les polymères autres que le PI.

Publications dans des journaux internationaux :

1. G. Dennler, A. Houdayer, M. Latrèche, Y. Ségui, and M.R. Wertheimer, "Studies of the earliest stages of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO₂ on polymeric substrates", *Thin Solid Films (Letter)* **382**, 1 (2001).

Cet article présente rapidement, sous forme d'une lettre, nos premiers résultats concernant la croissance de couches RF PECVD de SiO₂ sur PET et PI.

2. G. Dennler, A. Houdayer, Y. Ségui, and M.R. Wertheimer, "Growth and Structure of Hyper-thin SiO₂ Coatings on Polymers", *J. Vac. Sci. Technol.A* **19**, 2320 (2001).

Cet article présente de manière exhaustive l'ensemble de nos résultats sur la croissance de couches RF PECVD de SiO₂

3. G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, Y. Ségui, and M.R. Wertheimer, "Characterization by RBS of hyper-thin SiO₂ layers on various polymers", *Nucl. Instr. and Meth.B* **192**, 420 (2002).

Cet article contient l'étude RBS des couches RF PECVD de SiO₂ déposées sur Kapton et analysées par He²⁺ à 1 et 1,5 MeV. Par ailleurs, il présente les méfaits de ces ions sur le PET, le PC et le PP, expliquant pourquoi la RBS n'est pas applicable sur ces polymères.

4. G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, I. Ségué, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, "Growth Modes of SiO_x Films Deposited by PVD and PECVD on Polymeric Substrates", *Plasmas and Polymers*, en impression.

Cet article confiné les résultats concernant l'évaporation et la RCER PECVD de couche de SiO₂ sur nos quatre polymères classiques (PI, PP, PET, PC).

5. G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, I. Ségué, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, "Investigations of SiO_x-Polymer "Interphases" by Glancing Angle RBS with Li⁺ and Be⁺ Ions", *Nucl. Instr. and Meth. B*, en impression.

Cet article discute de l'usage d'ions lourds (Li⁺ et Be⁺) pour l'analyse, à angles rasants (85 et 88°), de l'interphase entre le polyimide et nos couches (PECVD et PVD)

Comptes rendus de conférences :

6. G. Dennler, A. Houdayer, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, *Proc. of the 15th Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC 15)*, Orléans (France), 109 (2001).
7. G. Dennler, A. Houdayer, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, *44th Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters*, Philadelphia PA, 476 (2001).
8. G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, I. Ségué, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, *45th Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters*, Orlando FL, 31 (2002).
9. G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, Y. Ségué, and M.R. Wertheimer, *Metallization of Polymers 2*, E. Sacher Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, en impression.

ANNEXE II : EVOLUTION DE L'ANGLE DE CONTACT DE L'EAU DURANT LE DÉPÔT.

I. Introduction.

La mesure de l'angle de contact de l'eau est couramment utilisée dans la science des surfaces et plus particulièrement dans la science des modifications de surfaces de polymères [1]. Techniquement extrêmement simple, elle donne rapidement accès à une caractéristique importante des matériaux, à savoir leur mouillabilité. Cette dernière est par ailleurs significative de l'énergie de surface des échantillons concernés et renseigne donc sur la physicochimie de leurs premiers nanomètres [2].

Dans notre quête de renseignements sur l'état de surface des polymères durant le dépôt de couches de SiO_x , nous avons jugé intéressant de suivre l'évolution de cet angle de contact en fonction du temps de dépôt. Ce type d'analyse cinétique est très courant dans le cadre de traitements de polymères par plasma [3], mais à notre connaissance la littérature en est encore vierge dans le cas de dépôts sur polymères.

Cette étude n'ayant pas fait l'objet d'une recherche systématique approfondie, elle est restée à un stade préliminaire. Néanmoins, les quelques résultats collectés nous paraissent assez importants pour être présentés dans une annexe de ce mémoire.

II. Méthode expérimentale.

Les angles statiques de contact à l'eau (α) présentés ici ont été mesurés sur un appareil Digidrop de GBX. Ce dernier possède la particularité d'être entièrement automatisé : une goutte de 4 μl est déposée sur un film polymérique aplani et fixé par un ruban adhésif sur une plaque de verre ; une caméra prend une image numérique de la situation,

parallèlement à la surface de l'échantillon ; la mesure de α est effectuée informatiquement sur cette image.

Toutes les mesures ont été réalisées de manière statique et répétées trois à cinq fois sur le même échantillon. Une erreur systématique de 5% a été estimée.

Les angles ont été appréciés à différents temps après le dépôt :

- Directement après (Jour 0) : dans ce cas la mesure a été réalisée 5 minutes après que l'échantillon soit extrait du réacteur.
- Après une certaine période de vieillissement : ce dernier (Jour 0, 6, 21 et 100) ne fut malheureusement pas réalisé sous atmosphère contrôlée. Nous avons simplement stocké les échantillons dans des boîtes habituelles, placées dans une pièce climatisée (20°C), à l'obscurité, mais sans contrôle du taux d'humidité (40-70%).

Deux polymères ont été étudiés dans ce cadre, à savoir le PC et un PI. Ce dernier diffère du Kapton utilisé dans la mesure où il se trouve initialement sous forme de résine (PI-2545 de HD-Microsystems) qui est déposée à la tournette sur des gaufres de silicium après que ces dernières aient été traitées avec un promoteur d'adhérence (VM 652 de HD-Microsystems).

Mentionnons enfin que les dépôts traités dans cette Annexe ont été effectués en Position II ou III du réacteur RCER. La Position I n'a pas été utilisée en raison de la particularité des couches obtenues, montrée au chapitre 5.

III. Résultats

3.1. Traitement du PC par plasma d'oxygène.

La première manipulation effectuée concerne l'évolution de α sur du PC traité par plasma d'oxygène en Position II. Les conditions plasma choisies sont ici identiques à

celles utilisées lors d'un plasma de dépôt (voir section 2.4.3), hormis qu'évidemment l'HMDSO ne fait pas partie du gaz plasmagène, uniquement composé d'oxygène ici.

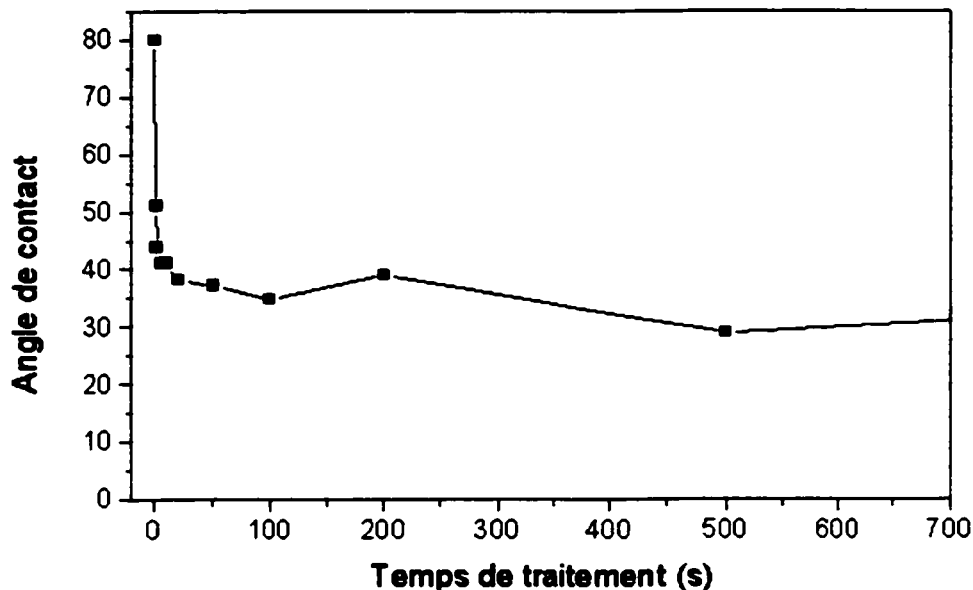


Figure AII.1 : Evolution de l'angle de contact de l'eau sur du PC en fonction du temps de traitement par plasma d'oxygène (RCER, Position II).

Une analyse fine de la Figure AII.1 montre que l'angle de contact passe des 80 degrés du polymère vierge à 45 degrés en moins de 2 secondes de traitement. Puis, il décroît lentement pour atteindre son minimum (29 degrés) à 500 secondes. Cette dernière valeur est importante, car elle marque le "meilleur" angle de contact obtenu avec un traitement généralement considéré comme étant très efficace pour augmenter la mouillabilité du PC.

3.2 Dépôt de SiO₂ sur Si.

A l'image de la section précédente, la Figure AII.2 est ici présentée pour servir de référence aux résultats ultérieurs. Elle illustre la variation de α en fonction du temps de

dépôts de SiO_2 en Position II sur du silicium préalablement nettoyé avec une solution d'attaque HF (diluée à 10% dans H_2O) et rincé à l'eau désionisée.

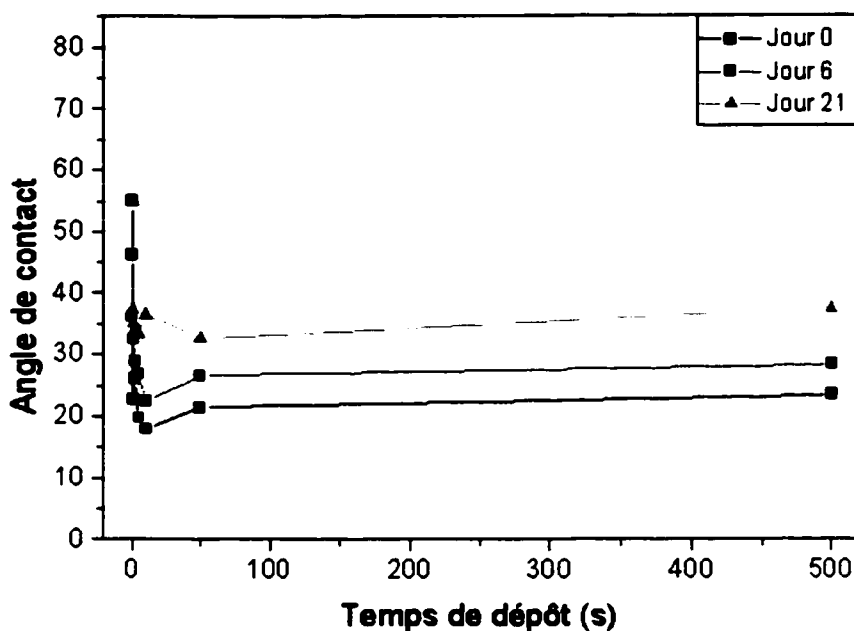


Figure AII.2 : Evolution et vieillissement de α en fonction du temps de dépôt de SiO_2 sur silicium dans le réacteur RCER en Position II.

Ici également, au Jour 0, α passe de 55 degrés (silicium vierge) à 30 degrés en moins de deux secondes. Puis, sa valeur se stabilise autour de 21 degrés. Cependant, cet angle évolue avec la durée de stockage et monte à 35 degrés après 21 jours. Cette valeur est proche de celle trouvée pour la silice massive (plaque de verre propre), à savoir 32 degrés.

3.3 Dépôts de SiO_2 sur PC.

Le traitement effectué ici diffère simplement de celui présenté dans la section 3.1 en ceci que 10% de HMDSO ont été rajoutés au mélange gazeux.

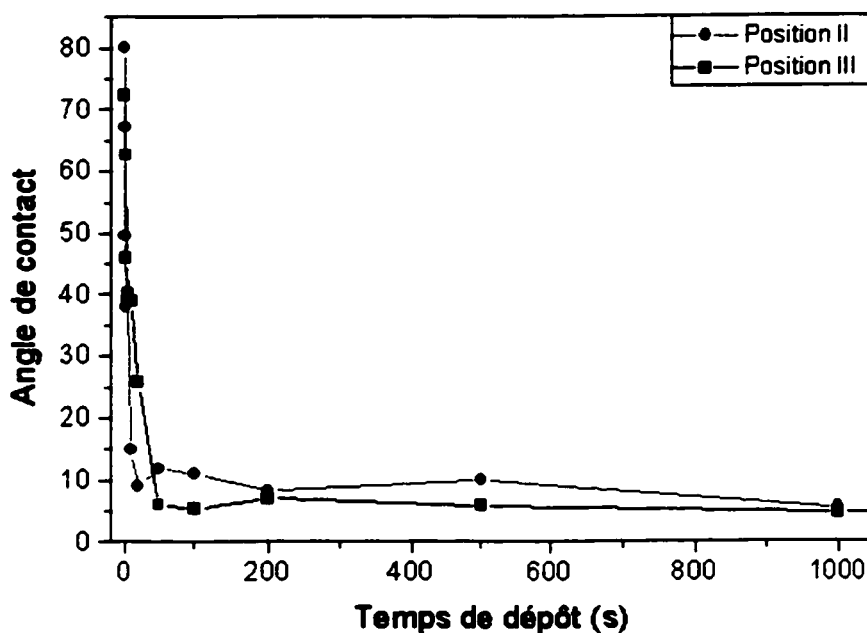


Figure AII.3 : Evolution de α en fonction du temps de dépôt de SiO_2 sur PC dans le réacteur RCER.

On peut tout de suite noter une très nette différence avec la Figure AII.1 : dans le cas de la Position II, le minimum de α ne se situe pas autour de 30 degrés, mais bien à 8 degrés, ce qui signifie que le dépôt de SiO_2 semble être bien plus efficace que le traitement oxygène en termes d'amélioration de la mouillabilité du PC.

Cependant, cette valeur est très inférieure à celle obtenue dans le cas d'un dépôt du même type sur silicium.

Par ailleurs, on peut remarquer que le minimum atteint en Position III est légèrement inférieur à celui obtenu en Position II, ce qui tend à montrer que le traitement dans cette position est plus efficace.

En outre, un léger décalage est identifiable en début de graphe entre les deux différentes familles de points.

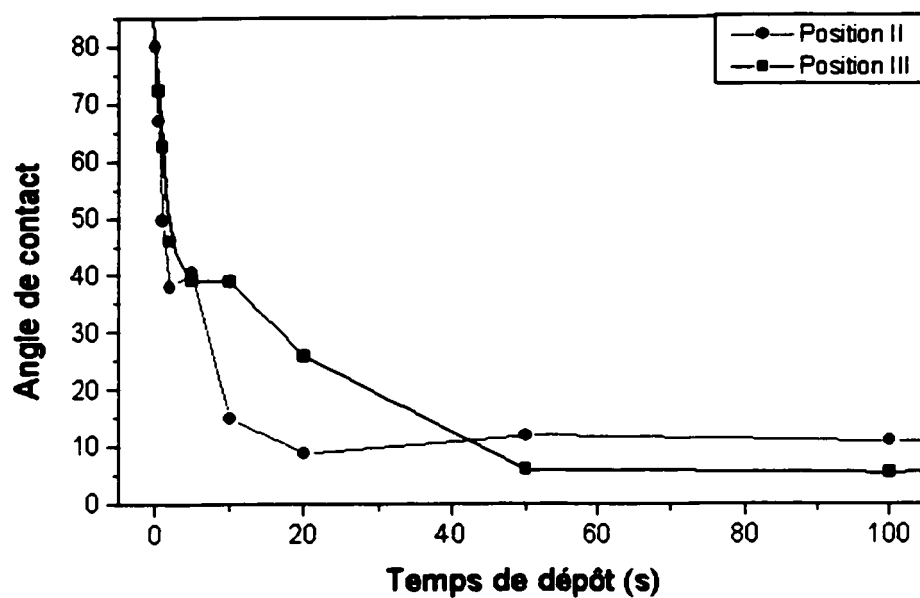


Figure AII.4 : Evolution de α en fonction du temps de dépôt de SiO_2 sur PC dans le réacteur RCER.

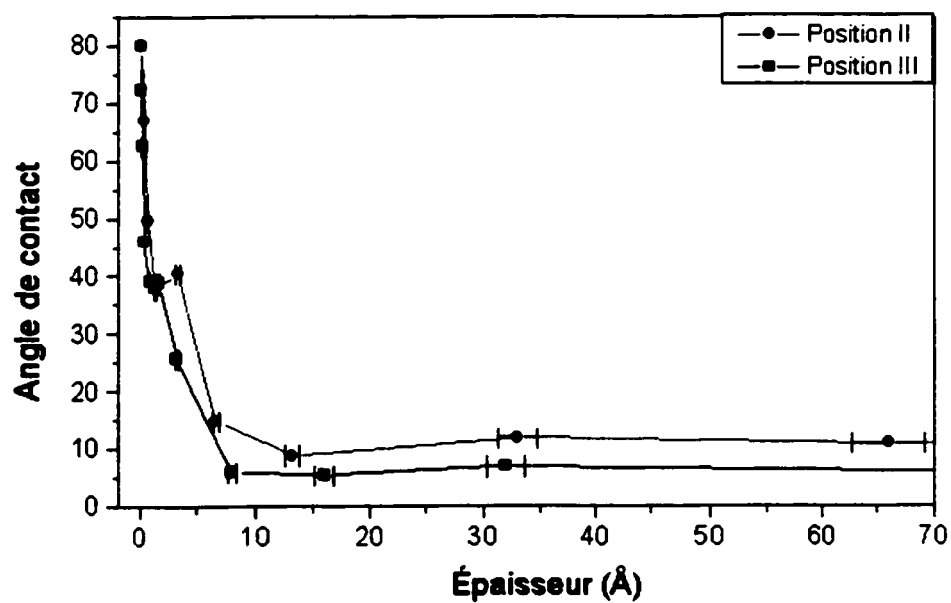


Figure AII.5 : Evolution de α en fonction de l'épaisseur de SiO_2 sur PC dans le réacteur RCER.

Les Figures AII.4 et AII.5 sont des agrandissements de la Figure AII.3, portant sur leur axe horizontal respectif le temps de dépôt et l'épaisseur du dépôt. Cette dernière valeur est obtenue par l'intermédiaire de la vitesse de dépôt préalablement calibrée grâce à la méthode décrite dans la section 6.2. Cependant, dans la mesure où chaque échantillon n'a pas fait l'objet d'une mesure d'épaisseur systématique, nous avons considéré une erreur de 10%.

Il est intéressant de noter ici que la superposition des deux courbes est presque parfaite dans le cas de la Figure AII.5 alors qu'un décalage important existe sur la Figure AII.4. Il semblerait donc que les valeurs de α soient conséquentes non pas seulement au temps du potentiel traitement de la surface du polymère effectué par les neutres réactifs, mais surtout à l'épaisseur du dépôt qui le recouvre. De plus, α montre une constance à partir de 1 nm de SiO₂ déposé.

Nous avons également étudié le vieillissement de cette série d'échantillons. La Figure AII.6 illustre ce vieillissement dans le cas des dépôts effectués en Position II. On y remarque que α varie rapidement avec le temps. Le minimum de 8 degrés du Jour 0 évolue autour de 40 degrés après 100 jours de stockage.

Par contre, dans le cas des dépôts effectués en Position III (Figure AII.6), le vieillissement est nettement moins marqué. Au jour 21, par exemple, α reste bien inférieur à 10 degré, alors qu'en Position II, il atteint déjà 25 degrés. Par ailleurs, au bout de 100 jours, des angles de 16.5 degrés sont encore observés pour des épaisseurs comprises entre 7 et 15 nm.

Il apparaît donc qu'en dépit du fait que les angles observés au Jour 0 soient les mêmes pour les Positions II et III, le vieillissement des deux types de couches est totalement différent.

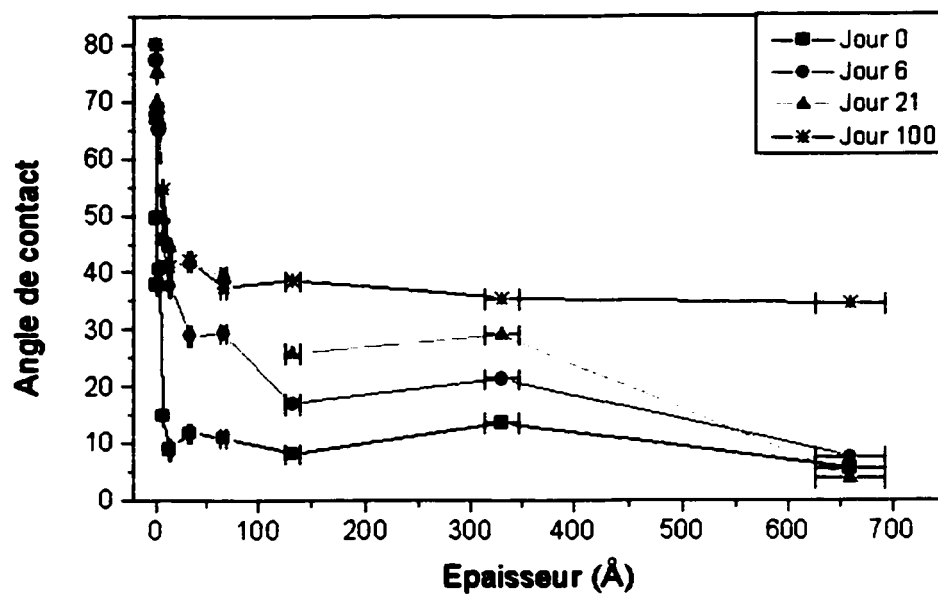


Figure AII.6 : Effet du vieillissement dans le cas du dépôt de SiO_2 en Position II sur un PC.

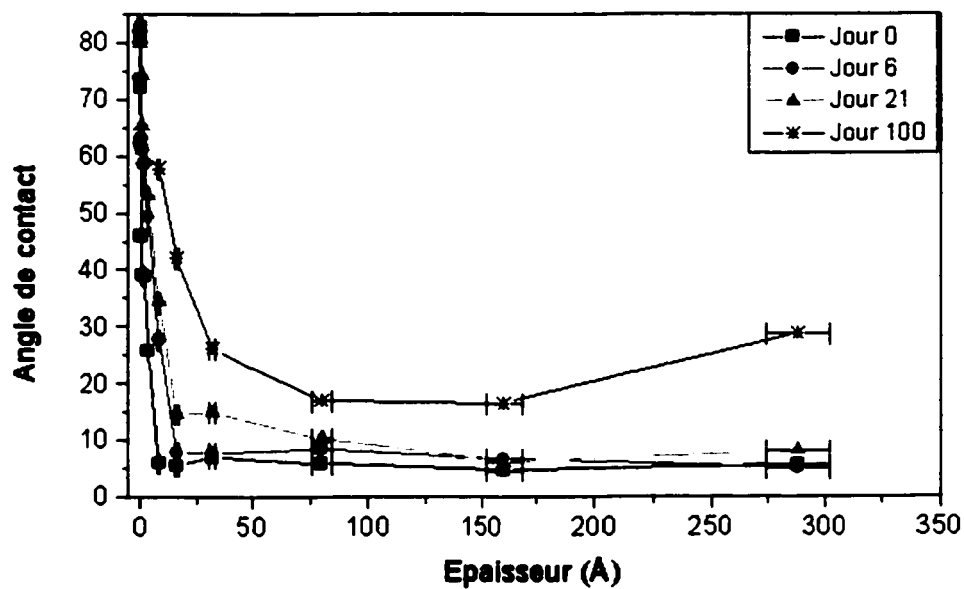


Figure AII.7 : Effet du vieillissement dans le cas du dépôt de SiO_2 en Position III sur un PC.

3.4 Dépôts de SiO_2 sur PI.

La dernière constatation très surprenante a fait l'objet d'une vérification dans le cas de dépôts sur du PI. La Figure AII.8 regroupe les angles observés après 100 jours de vieillissement pour des couches évaporées et élaborées par plasma en Position II et III.

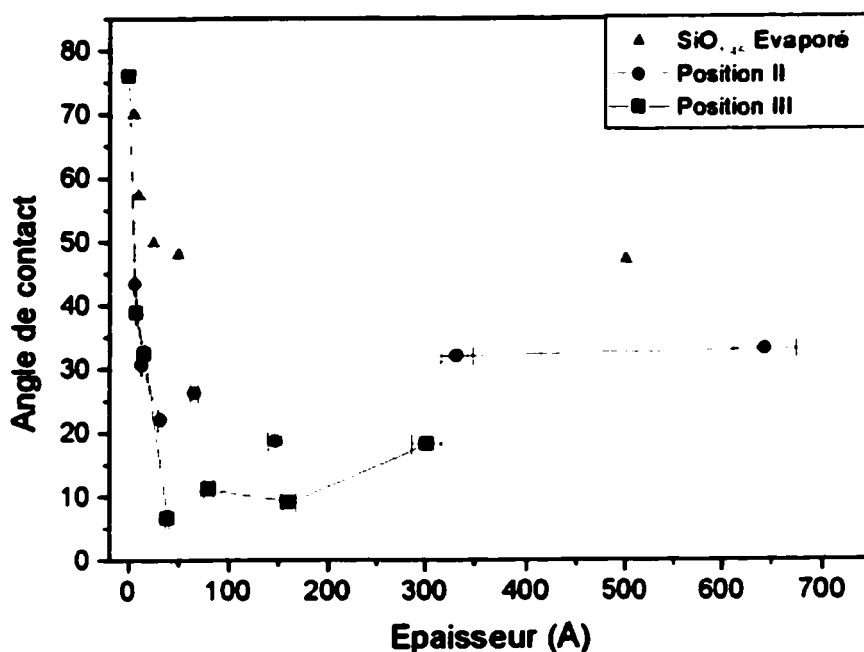


Figure AII.8 : Angle de contact après 100 jours de vieillissement : dépôts de SiO_2 en Position II, III et évaporé sur du PI.

Ici encore, le vieillissement le moins marqué est observé, très largement, pour les couches déposées en Position III : des angle de 6 degrés sont encore mesurés après 100 jours de stockage. Dans le cas des films évaporés, l'angle de 50 degrés peut être expliqué par la forte concentration en carbone qui a tendance, généralement, à baisser l'énergie de surface.

Malheureusement, nous ne possédons pas les valeurs de α au Jour 0 de l'évaporation.

IV. Discussion.

La simplicité d'exécution de cette technique est contrecarrée par les difficultés d'interprétation qu'elle engendre. Bien que les résultats XPS présentés dans le chapitre 5 nous fournissent la stœchiométrie des premiers 10 nm des échantillons, des mesures de rugosité par AFM seraient indispensables pour exploiter pleinement les graphes précédents. Par ailleurs, des mesures d'adsorption de surface nous renseigneraient sur l'éventuelle porosité des couches déposées qui influencerait alors grandement les valeurs de α .

Cependant, nous pouvons extraire quelques renseignements intéressants des expériences effectuées.

L'obtention d'angles inférieurs à 10 degrés dans le cas des dépôts de SiO_x alors que la Figure AII.1 possède un minimum de 30 degrés, atteste le fait que l'oxygène atomique présent dans la décharge n'est pas la seule espèce responsable de la diminution de l'énergie de surface : le dépôt de SiO_x en lui même est indispensable à cette diminution.

Le fait que des angles de moins de 10 degrés soient mesurés sur des couches de SiO_x de plus de 30 nm (Figure AII.6 et AII.7) est fort surprenant ; à plus forte raison que leur vieillissement diverge suivant leur mode d'élaboration. Le vieillissement observé dans le cas des dépôts sur silicium est une piste d'explication : le substrat étant stable et la silice quasiment pure (SiO_2 avec moins de 3% de carbone), le vieillissement ne peut venir que du fait que la silice, lorsqu'extraite du réacteur, possède une surface chimiquement active. Cette activité décroît avec le temps, à mesure que la surface absorbe des espèces volatiles durant le stockage. Les faibles angles ainsi obtenus en Position II et III sur polymères sont fort probablement dûs partiellement à ce phénomène d'activation de la surface. Dans la mesure où ce phénomène est observé en Position III, il confirme les conclusions de ce mémoire : les espèces prédominantes dans le pré-traitement des surface macromoléculaires lors de dépôts PECVD sont les neutres réactives de longues durées de vie.

Mais les faibles angles observés sur polymères peuvent également être expliqués en partie par une rugosité nanométrique importante : affirmation que nous ne pouvons appuyer sans mesure AFM.

Enfin, la différence de vieillissement entre les dépôts avec et sans VUV est selon nous explicable par les réactions photochimiques initiées par ce type de photons. Il est connu qu'après un traitement plasma, la surface d'un polymère est le siège de réorganisations géométriques de macromolécules [4]. Il est perceptible que ces mouvements ne seront pas les mêmes pour un polymère ayant subi une réticulation induite par les VUV, que pour un polymère restant identique à lui-même. Nous pensons donc que cette différence de comportement dans le vieillissement est une conséquence des réactions chimiques initiées par les VUV, au sein des polymères, durant les dépôts plasma.

V. Conclusion.

Il est important de mentionner ici que nous avons développé, dans le cadre des dépôts en Position III, une technique qui nous permet de modifier drastiquement la mouillabilité des polymères. Les angles obtenus équivalent les meilleurs résultats de la littérature. Mais surtout, le processus de vieillissement semble être, dans notre cas, fortement atténué. Nous sommes en effet capables de garantir un angle de 5 degrés sur PI et de 16 sur PC après 100 jours de vieillissement à l'air ambiant, et ceci de manière reproductible. Par ailleurs, des essais de rinçage à l'eau désionisée (1 minute) ont démontré que ces performances ne sont pas dues à la création de groupements de surface de faibles poids moléculaires [5] .

De plus, malgré les carences de cette étude et le nombre important d'expériences qu'il faudrait effectuer pour exploiter tout son potentiel, il apparaît quelques faits intéressants. Tout d'abord, la prédominance des neutres réactifs sur l'activation de surface des substrats lors des dépôts est confirmé. Par ailleurs, bien que leur influence n'a pas pu être perçue sur les modes de croissance, des preuves indubitables montrent l'importance

des VUV sur la chimie des dépôts, ou plus particulièrement, sur la stabilité du substrat lors des dépôts.

Références.

- [1] G. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surfaces – From Physics to Technology*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [2] R. J. Good, *J. Adhesion. Sci. Technol* **6**, 1269 (1992).
- [3] S. Vallon, A. Hofrichter, L. Guyot, D. Drevillon, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, F. Poncin-Epaillard, *J. Adhesion. Sci. Technol* **10**, 1287 (1996).
- [4] E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi, and P. Humphrey, *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 551 (1991).
- [5] M. Strobel, C. Dunatov, J. M. Strobel, C. S. Lyons, S. J. Perron, and M.C Morgen, *J. Adhesion. Sci. Technol* **3**, 321 (1989).