



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Matériaux et Procédés Plasma

Présentée et soutenue par Raphaël Cozzolino
Le 28 Mars 2012

Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert Butoxide: application aux traitements antireflets

JURY

Laurent Thomas	Professeur à l'Université de Perpignan, PROMES	Rapporteur
Laifa Boufendi	Professeur à l'Université d'Orléans, GREMI	Rapporteur
Rony Snyders	Professeur à l'Université de Mons, ChiPS	Examineur
Claudine Biver	Ingénieur de recherche, ESSILOR	Examineur
JP Cambronne	Professeur à l'Université de Toulouse, LAPLACE	Examineur
Patrice Raynaud	Directeur de recherche CNRS, LAPLACE	Examineur
Yvan Segui	Directeur de recherche CNRS, LAPLACE	Invité
David Escaich	Ingénieur de recherche, ESSILOR	Invité

Ecole doctorale : Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)
Unité de recherche : LAboratoire PLasma et Conversion d'Enegie (LAPLACE)
Directeur de Thèse : Patrice Raynaud

Remerciements

Les travaux exposés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire LAPLACE et du centre de recherche ESSILOR situé à Labège. Mes premiers remerciements vont donc à mes responsables de ces deux structures pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse.

Plus précisément, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Patrice Raynaud, qui m'a conseillé, encouragé et soutenu dans mes nombreux exercices écrits et oraux; mais aussi pour toutes les discussions qui m'ont permis de découvrir un domaine de recherche et me permettre de m'épanouir durant ces quelques années: merci pour ton naturel.

Ensuite un grand merci à l'entreprise ESSILOR pour avoir financé mes travaux et plus particulièrement à l'équipe de Labège, J.P. Cano, C. Biver, S. Vinsonneau, D. Escaich, et tous les autres membres pour m'avoir accueilli, dirigé et conseillé durant ces années de thèse. J'ai beaucoup apprécié l'ambiance de travail et le dynamisme de chacun d'entre vous.

Un grand merci à l'équipe MPP du laboratoire LAPLACE. J'espère que mon avenir professionnel me réserve des rencontres à la hauteur des vôtres.

Tout d'abord les permanents : les Nicos, Hubert, Richard, Bernard et Kremena. Je vous souhaite plein de nouveaux contrats.

Ensuite, un grand merci à « la vieille génération » de doctorant : Isabelle, Richy, David, Maria et Philippe qui ont su m'intégrer dans le laboratoire et me conseiller afin de ne pas trop trébucher. N'oublions pas « la nouvelle génération » avec laquelle j'ai pu m'épanouir tant sur le plan professionnel qu'amical : Louison, Antoine, Christian, Moustapha, Aref, Shérif, Rick et Jacopo... Bon courage à ceux qui n'ont pas fini.

De manière générale je remercie « à peu près » tous les membres du Laboratoire pour ce que vous êtes, c'est-à-dire des personnages bien uniques avec lesquelles les conversations à la pause café ont été et resteront un plaisir et une expérience enrichissante.

Je tiens maintenant à remercier le personnel technique du laboratoire : Alain et Cédric pour leur support en mécanique et en instrumentation, les deux Benoits pour leurs conseils en caractérisation de matériaux et sans oublier Patrice et Patrick pour leur soutien informatique.

Je remercie bien entendu les personnes qui ont participé à la soutenance de mes travaux. Je commencerai par les deux rapporteurs, Laurent Thomas et Laifa Boufendi pour avoir, en un temps record, corrigés mon manuscrit et participé à ma soutenance. Je remercie ensuite les autres membres du jury, Rony Snyders, Jean Pascal Cambronne, Claudine Biver, David Escaich et Yvan Segui pour la riche et longue discussion qui a suivi ma présentation.

Enfin, le meilleur pour la fin, je remercie ma famille et mes « amis hors laboratoire » qui ont contribué indirectement à la réussite de cette thèse tout simplement par leur présence depuis de nombreuses années.

MERCI

Sommaire

Sommaire

SOMMAIRE	3
CONTEXTE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE	11
PREMIER CHAPITRE : PROCÉDÉ PLASMA PMM-RCER ET COUCHES MINCES OPTIQUES	19
1 DEPOT DE COUCHE MINCES PAR PLASMA (PECVD)	19
1.1 PRINCIPE.....	19
1.2 REACTEUR PMM-RCER	21
1.2.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	21
1.2.2 UN PROCEDE ADAPTE AUX BESOINS DE L'OPTIQUE PIXELLISEE.....	22
2 DEPOT DE COUCHES MINCES A PARTIR DE PRECURSEURS ORGANOSILICIES DANS UN REACTEUR PMM-RCER.....	24
2.1 PRECURSEURS ORGANOSILICIES: MOLECULES D'HMDSO ET DE TEOS.....	24
2.2 CARACTERISTIQUES DES COUCHES MINCES DEPOSEES PAR PMM-RCER A PARTIR DE PRECURSEURS ORGANOSILICIES : APPLICATION AU PROJET PIXCELL.....	25
2.2.1 COMPOSITION CHIMIQUE	25
2.2.2 INDICE DE REFRACTION.....	27
2.2.3 MORPHOLOGIE.....	27
2.2.4 PROPRIETES BARRIERES	28
3 SYSTEME ANTIREFLET	31
3.1 PROPRIETES OPTIQUES D'UN MATERIAU TRANSPARENT.....	31
3.2 PRINCIPE DE L'ANTIREFLET	34
4 MATERIAUX TRANSPARENTS A HAUT INDICE DE REFRACTION.....	38

4.1	CHOIX DU MATERIAU	38
4.2	PRECURSEUR ORGANOMETALLIQUE: LE ZIRCONIUM TERT-BUTOXIDE	40
4.3	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET OPTIQUES DES COUCHES MINCES DEPOSEES A PARTIR DE ZTB	41
4.3.1	LA ZIRCONNE.....	41
4.3.2	DEPOT PAR CVD.....	42
4.3.3	DEPOT PAR ALD	48
4.3.4	DEPOT PAR PLASMA	48
4.3.5	DISCUSSIONS SUR LES PROPRIETES DES FILMS	50
5	CONCLUSION DU CHAPITRE 1	52
DEUXIÈME CHAPITRE: DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET OUTILS DE DIAGNOSTICS		57
1	RÉACTEUR ET PROCEDE PMM-RCER.....	58
1.1	PRINCIPE DE LA RCE	58
1.2	CREATION DU PLASMA ET ZONES CARACTERISTIQUES D'UN REACTEUR PMM-RCER	60
1.3	DESCRIPTION DU REACTEUR PMM- RCER	61
1.3.1	SYSTEMES D'INJECTION DES GAZ	62
1.3.2	LE PORTE-SUBSTRAT	65
1.3.3	SYSTÈME DE POMPAGE	68
1.3.4	MESURES DE PRESSION	69
1.4	SUBSTRATS.....	69
1.5	PROCÉDURE DE DEPOT.....	70
2	OUTILS DE CARACTERISATION	70
2.1	MESURES D'ÉPAISSEUR : PROFILOMETRIE MECANIQUE.....	70
2.2	MESURES D'INDICES OPTIQUES : ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE.....	72
2.3	ANALYSES DES LIAISONS CHIMIQUES PAR INFRAROUGE	74
2.4	MESURE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTO-ELECTRONS PAR RAYONS X	75
2.5	MESURE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TOPOGRAPHIE	76
2.5.1	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	76
2.5.2	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	76
2.6	MESURE DE LA CRISTALLINITE PAR XRD	77

2.7	MESURE DE PERMEABILITE	77
2.8	MESURES MECANIQUES : NANO-RAYURE ET NANO-INDENTATION	78
3	OUTIL DE SIMULATION POUR LA CONCEPTION DE COUCHES MINCES OPTIQUES : LOGICIEL MAC LEOD.....	79
TROISIÈME CHAPITRE: ANALYSE DU PLASMA ET DES COUCHES MINCES ÉLABORÉES À PARTIR DE MÉLANGES ZTB/O₂		
1	ANALYSE DU PLASMA PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE (SEO).....	85
1.1	IDENTIFICATION DES PICS D'EMISSIONS	85
1.2	EVOLUTION EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE	90
1.3	EVOLUTION EN FONCTION DU TAUX DE O₂ DANS LE MELANGE GAZEUX	92
1.4	CONCLUSION.....	96
2	ANALYSE DES DEPOTS EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE ET DU TAUX DE O₂.....	97
2.1	VITESSE DE DEPOT ET DENSITÉ	97
2.1.1	VITESSE DE DEPOT EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE	97
2.1.2	DENSITE EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE.....	98
2.1.3	VITESSE DE DEPOT EN FONCTION DU TEMPS DE DEPOT.....	99
2.1.4	VITESSE DE DEPOT EN FONCTION DU TAUX DE O₂.....	99
2.1.5	DENSITE EN FONCTION DU TAUX DE O₂.....	100
2.1.6	CONCLUSION.....	101
2.2	EVOLUTION DE LA NATURE DES MATERIAUX DEPOSES : LIAISONS ET COMPOSITION CHIMIQUES	101
2.2.1	DETERMINATION DES PICS D'ABSORPTION INFRAROUGE.....	101
2.2.2	EVOLUTION DES LIAISONS CHIMIQUES EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE	110
2.2.3	EVOLUTION DES LIAISONS CHIMIQUES EN FONCTION DU TAUX DE O₂	115
2.2.4	DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES FILMS.....	120
2.3	EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES COUCHES MINCES EN FONCTION DU TAUX DE O₂.....	122
2.3.1	ANALYSE DE LA TOPOGRAPHIE	122
2.3.2	ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE.....	124
2.3.3	ANALYSE DE LA STRUCTURE.....	130

3 CONCLUSION DU CHAPITRE 3	132
 QUATRIÈME CHAPITRE : APPLICATION DES FILMS À BASE DE ZTB À LA CONCEPTION D'UN	
ANTIREFLET.....	137
 1 EVOLUTION DES PROPRIETES OPTIQUES.....	137
 1.1 EVOLUTION EN FONCTION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE	137
1.2 EVOLUTION EN FONCTION DU TAUX DE O₂ DANS LE MELANGE ZTB/O₂	140
 2 CONCEPTION D'UN ANTIREFLET	146
 2.1 FILMS DEPOSES A FAIBLE TEMPS DE RESIDENCE	146
2.2 SIMULATION D'UN ANTIREFLET	147
2.3 CARACTERISATION DES MULTICOUCHES ANTIREFLETS.....	149
 3 PROPRIETES BARRIERES	154
 4 PROPRIETES MECANIQUES	156
 4.1 TESTS PRELIMINAIRES.....	156
4.2 NANO-RAYURE ET NANO-INDENTATION	157
4.2.1 NANO-RAYURE	157
4.2.2 NANO-INDENTATION	159
 5 CONCLUSION DU CHAPITRE 4	161
 CINQUIÈME CHAPITRE : ORIGINE DE L'INTERFACE ET EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA	
POLARISATION	167
 1 INTERFACE CARBONÉE	167
 1.1 MISE EN EVIDENCE D'UN CHANGEMENT DU PLASMA POUR DE FORTS TAUX DE O₂.....	167
1.2 CAUSES DU CHANGEMENT DU PLASMA POUR DE FORTS TAUX DE O₂.....	170
1.3 ANALYSES DES FILMS ELABORES SANS REGIME TRANSITOIRE	174

2	EFFETS DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT ET DU BOMBARDEMENT IONIQUE	175
2.1	EFFETS DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	176
2.1.1	FILMS « 100% ZTB »	176
2.1.2	FILMS « 20% ZTB/80%O ₂ »	179
2.2	EFFET DU BOMBARDEMENT IONIQUE	183
2.2.1	FILMS « 100% ZTB »	183
2.2.2	FILMS « 20% ZTB/80%O ₂ »	187
3	CONCLUSION DU CHAPITRE 5	192
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	197
	RÉFÉRENCES	205

Contexte et objectifs de la thèse

Contexte et objectifs de la thèse

La société ESSILOR est leader mondial du verre ophtalmique. Chaque année elle investit près 5% de son chiffre d'affaire dans la recherche et le développement de nouveaux produits. Grâce à cette politique, de nombreuses innovations ont vu le jour : le verre progressif qui intègre de façon progressive vision de loin et vision de près sur la même surface d'un verre; le verre organique qui a permis de diminuer nettement l'épaisseur et le poids des verres ; le traitement antireflet qui a permis d'améliorer la vision en éliminant les reflets parasites [1][2]. Toujours dans une continuité d'évolution de ses produits, un laboratoire commun, PIXCELL-Lab, a été créé en 2004 entre la société ESSILOR et 3 laboratoires de recherche académiques toulousains (CIRIMAT, LAPLACE, LAAS). Le but de ce laboratoire commun est de concevoir un système optique pixellisé. Le principe est d'intégrer sur la surface d'un matériau polymère transparent une matrice de pixels. Ainsi de multiples fonctions peuvent être incorporées sur la surface transparente. Dans le cas de l'application de ce système à un verre ophtalmique, les fonctions envisagées seraient : le contrôle de la teinte, la correction optique mais aussi l'affichage d'informations.

Le schéma de principe d'un tel système est présenté sur la Figure 1. Des microstructures sont déposées sur un substrat polymère (Figure 1a). Elles sont remplies avec un liquide fonctionnel (Figure 1b) et scellées par collage d'un matériau polymère (Figure 1c). Le tout est courbé et collé sur la surface du verre (Figure 1d). Ainsi suivant le liquide fonctionnel que l'on incorpore dans les pixels il est possible de donner au verre une fonction particulière. Par exemple, si l'on incorpore un liquide photochromique dans ces pixels, on obtient un système qui change de teinte en fonction de l'intensité lumineuse.

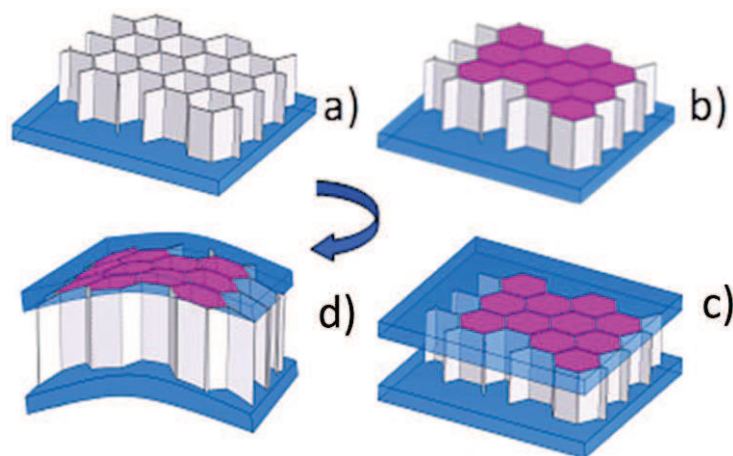


Figure 1: procédure d'intégration de la matrice de pixels sur un verre ophtalmique

Au sein du laboratoire LAPLACE, l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas (MPP) s'est spécialisée dans le dépôt de couches minces en utilisant différents types de réacteurs et de précurseurs (réactifs). Parmi les procédés utilisés, le dépôt de couches minces par plasma micro-onde basse pression à partir de précurseurs organosiliciés (l'héxaméthylidisiloxane ou HMDSO ; tétraéthoxysilane ou TEOS) en mélange avec un gaz oxydant a fait l'objet de plusieurs thèses [3][4][5][6][7]. Ce type de procédé permet d'obtenir une large gamme de matériaux en couches minces, avec des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, et une composition type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ avec x , y et z dépendants des paramètres du procédé (taux de gaz oxydant, puissance micro-onde, polarisation et température du porte substrat...). Ainsi il a été montré qu'en jouant sur ces paramètres on pouvait contrôler certaines propriétés des films déposés : constante diélectrique, indice de réfraction ou encore imperméabilité face à l'oxygène ou à la vapeur d'eau (couches barrières)...

Les dépôts à propriétés barrières ont intéressé les acteurs du projet PIXCELL. Les liquides fonctionnels contenus dans les pixels étant sensibles à l'oxygène, il est apparu intéressant d'étudier l'amélioration de la durée de vie du système, isolé par des couches minces ayant une telle propriété.

En 2005 une première thèse [6] a donc été entreprise sur le dépôt de couches minces à partir d'HMDSO appliqué à la géométrie complexe des pixels. L'objectif était de déposer de manière uniforme sur les parois des pixels (parois aussi bien horizontales que verticales) des films aux propriétés barrières et de mesurer leur impact sur la durée de vie du système. Cette étude a permis de comprendre les mécanismes régissant l'uniformité en épaisseur et en composition des dépôts mais aussi d'améliorer significativement la durée de vie du système pixellisé contenant un liquide photochromique. Cette première thèse a donc montré que le procédé plasma basse pression micro-onde est un procédé très intéressant qui peut s'intégrer dans le processus de fabrication de systèmes optiques pixellisés. Le but maintenant est de rajouter une nouvelle fonction au système optique par ce procédé de dépôt plasma.

Ainsi la présente thèse porte sur le traitement antireflet du système pixellisé par procédé plasma basse pression. Un antireflet est un système multicouche, dans lequel chaque couche diffère par son indice de réfraction et son épaisseur. Ces deux paramètres sont calculés de manière à ce que l'onde réfléchie soit en opposition de phase avec l'onde incidente. Ainsi par interférences destructives la réflexion s'annule. De manière simplifiée il est nécessaire pour fabriquer un antireflet de déposer des couches avec des écarts d'indice de réfraction importants.

Dans le système présenté sur la Figure 1, l'antireflet doit être déposé sur la couche de polymère qui scelle la matrice de pixels : c'est la dernière couche du système. Il paraît donc astucieux de combiner la propriété antireflet à la propriété barrière afin de pouvoir assurer deux fonctions par un seul système multicouche. Jusqu'à présent le traitement antireflet était réalisé par évaporation sous vide de matériaux directement sur le verre ophtalmique classique. Les couches déposées par de tels procédés sont généralement peu denses et possèdent donc de très mauvaises propriétés barrières à l'oxygène. De plus elles sont généralement fragiles mécaniquement et ne peuvent donc pas supporter la déformation induite par la procédure d'intégration de la matrice sur le verre (cf Figure 1).

Pour la poursuite de ce projet il est donc intéressant de déposer un antireflet par procédé plasma basse pression sur substrat polymère, possédant de bonnes propriétés (barrière et mécaniques). Ce procédé permet de déposer des couches barrières à partir d'HMDSO. Ces couches ont des indices de réfraction assez bas, compris entre 1,46 et 1,56 [5][8], et sont transparentes dans le spectre visible. Elles peuvent donc constituer une des couches de l'antireflet. Le problème consiste donc à trouver un autre précurseur avec lequel il sera possible de déposer des couches transparentes, avec un indice de réfraction très différent de ceux des couches déposées par HMDSO.

Nous avons choisi comme second précurseur le Zirconium tert butoxide (ZTB) de formule brute $ZrO_4C_{16}H_{36}$. Par analogie avec le dépôt à partir d'HMDSO il paraît logique d'espérer pouvoir obtenir une gamme de matériau de type ZrO_xCyHz en jouant sur les paramètres du procédé. Sachant que la Zircone (ZrO_2) ou oxyde de zirconium possède un indice de réfraction proche de 2.1 [9][10], il est donc envisageable d'obtenir des dépôts de ZrO_xCyHz avec un indice très différent de celui des couches de SiO_xCyHz . L'objectif est donc de déposer à partir du ZTB un matériau possédant un haut indice de réfraction qui, combiné en multicouches avec des films déposés à partir d'HMDSO permettrait d'obtenir un système antireflet et barrière à l'oxygène.

En plus d'être un bon candidat pour réaliser une des couches antireflet ce précurseur (ZTB) est intéressant à étudier d'un point de vue « académique ». En effet il présente de fortes similitudes de structure avec le TEOS, et l'on pourra donc comparer les films déposés dans le même type de réacteur. De plus, les couches minces déposées à partir de ZTB par plasma ont été peu étudiées. Il paraît donc intéressant d'investiguer les caractéristiques de ces couches, du point de vue composition, structure et morphologie et de mesurer ses propriétés optiques, barrières et mécaniques.

Dans le premier chapitre de cette thèse nous commencerons par discuter du procédé de dépôt par Plasma Micro-onde Multipolaire à excitation par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie (PMM-RCER). Nous montrerons pourquoi ce procédé est bien adapté aux dépôts de couches minces pour l'optique pixellisée. Ensuite nous décrirons le principe des antireflets et nous expliquerons la nécessité de réaliser des couches à haut indice de réfraction. Le chapitre finira par un « point » bibliographique sur les couches minces à haut indice de réfraction et sur les films déposés à partir de ZTB.

Dans le second chapitre nous décrirons le réacteur utilisé ainsi que les outils d'analyse ayant servi à la caractérisation des couches minces et du plasma. Nous présenterons aussi le logiciel de calcul des systèmes antireflet.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et l'interprétation des résultats sur l'analyse des dépôts et du plasma en fonction de deux paramètres du procédé : la puissance micro-onde et le pourcentage de gaz oxydant (O_2) mélangé au ZTB.

Le quatrième chapitre abordera les propriétés des films relatives au projet Pix-cell. Nous montrerons comment nous avons construit un système antireflet et quels sont ses performances en termes de réflexion et de couche barrière.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'analyse des dépôts en fonction de deux autres paramètres du procédé : la température et la polarisation du porte substrat. Le choix de l'étude de ces deux derniers paramètres nous a paru important pour pouvoir interpréter les résultats exposés lors du troisième chapitre.

Enfin une conclusion viendra clore cet exposé, suivie des perspectives que l'ensemble de ces travaux permet d'envisager.

Premier chapitre

Premier chapitre : procédé plasma PMM-RCER et couches minces optiques

Nous commencerons cette première partie par la description et l'explication du fonctionnement du réacteur plasma que nous avons choisi d'utiliser: réacteur PMM-RCER (Plasma Multipolaire Micro-onde à excitation par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie). Ces informations nous permettront de comprendre pourquoi nous avons décidé de choisir ce procédé.

Ensuite nous aborderons les premiers travaux réalisés au laboratoire LAPLACE pour le projet PIXCELL. Nous exposerons certains résultats obtenus sur le dépôt de couches minces à partir de précurseurs organosiliciés. Nous montrerons en particulier l'impact de l'application de ces couches sur le système pixellisé.

Nous poursuivrons par une partie théorique sur les antireflets, ceci nous permettra d'introduire la notion d'indice de réfraction et nous comprendrons la nécessité d'avoir un matériau haut indice pour construire un antireflet.

Nous finirons par une étude « bibliographique ». Il s'agira ici, tout d'abord de lister les matériaux hauts indices déposés par plasma et les précurseurs associés à chacun d'eux. Nous expliquerons ensuite le choix du zirconium tert-butoxide (ZTB) comme précurseur pour déposer des couches minces haut indice. Nous terminerons cette partie bibliographique par une description des propriétés physico-chimiques et optiques des couches minces déposées à partir de ZTB. Peu d'études sur les dépôts à base de ZTB ont été réalisées à partir de réacteurs plasmas, c'est pourquoi nous étendrons notre recherche sur les propriétés de ces couches déposées par d'autres procédés tels que par exemple : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD) ou encore le dépôt de couches minces atomiques (Atomic Layer Deposition ou ALD).

1 Dépôt de couche minces par plasma (PECVD)

1.1 Principe

Les dépôts par PECVD font partie des procédés de dépôt chimique en phase vapeur (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma).. Le principe de base est de déposer un matériau sur une surface exposée à une vapeur réactive. Dans le cas de la PECVD la vapeur réactive est un plasma. Il est créé par application d'un champ électrique à un gaz confiné dans une enceinte. A partir d'électrons germes accélérés par le champ électrique, les molécules du gaz sont ionisées, excitées et décomposées par impact

électronique. Un plasma est alors créé. Il est composé d'espèces neutres, d'ions, d'électrons et de photons. Ainsi, ces espèces participent à deux types de processus (Figure 2):

- Processus homogène : réaction en volume
- Processus hétérogène : adsorption et réaction en surface

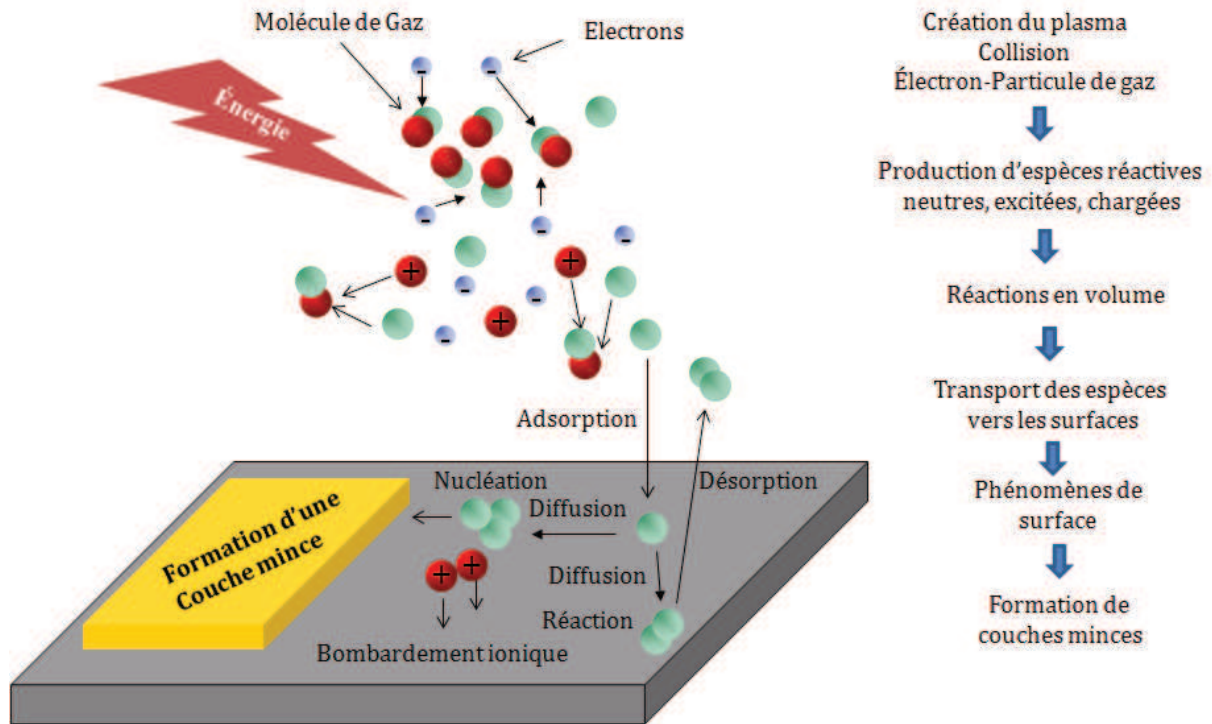


Figure 2: schéma du principe de dépôts par PECVD [11]

Les réactions en volume dépendent de la pression, de la puissance électrique et du mélange gazeux. Ces paramètres conditionnent donc le type d'espèces créées en volume. Ces dernières sont ensuite transportées vers les surfaces et participent à la formation d'un dépôt. Nous pouvons les considérer comme les réactifs des réactions de surface.

Les réactions de surface vont dépendre bien entendu des espèces incidentes, mais aussi de la température de surface et du bombardement ionique. Ces paramètres vont avoir comme conséquence de conditionner les différents phénomènes de surface comme l'adsorption, la diffusion, la désorption, la nucléation et la coalescence [12][13][14].

Ces phénomènes, menant à la formation de couches minces, vont être responsables des caractéristiques physico-chimiques des films déposés. Leurs compositions chimiques, leurs morphologies et leurs structures en dépendront ce qui aura une conséquence directe sur leurs propriétés finales (optiques en particulier).

Finalement il apparaît qu'il existe une forte dépendance entre les paramètres externes du procédé (tels que la pression, la puissance électrique, le mélange gazeux et la température de surface) et les phénomènes menant à la formation d'une couche mince. Ces paramètres sont donc intéressants à étudier dans le but de connaître la gamme de matériaux que nous pouvons

obtenir. Il sera alors possible d'identifier de manière qualitative les principaux phénomènes menant à la formation des couches minces mais aussi les bonnes valeurs des paramètres à utiliser pour l'obtention du matériau possédant les propriétés désirées.

Nous allons maintenant décrire certaines spécificités du procédé PMM-RCER utilisé dans notre étude.

1.2 Réacteur PMM-RCER

1.2.1 Principe de fonctionnement

Le procédé de dépôt utilisé pour ce travail de thèse met en œuvre un réacteur Plasma Multipolaire Micro-onde à excitation par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie (PMM-RCER)[15]. C'est une source de plasma froid fonctionnant à très basse pression (quelques mTorr) et pouvant générer de hautes densités électroniques (jusqu'à quelques 10^{11} cm^{-3}) [16][17]. Une vue de dessus de ce réacteur, plasma allumé, est présentée sur la Figure 3. Le plasma obtenu au centre du réacteur est un plasma de diffusion, homogène en volume. Il est créé dans une zone proche des parois (zone RCE) à partir du couplage d'une onde électromagnétique micro-onde et des électrons en giration autour des lignes de champ magnétiques. Le champ magnétique est créé par les aimants répartis en périphérie de l'enceinte et l'onde électromagnétique est amenée par les antennes en regard des aimants. La zone RCE permet de créer des électrons primaires de hautes énergies qui sont ensuite confinés dans les lignes de champs magnétiques reliant deux aimants de polarités opposées (les festons). Ces électrons primaires vont ioniser, dissocier et exciter les molécules de gaz qu'ils rencontrent.

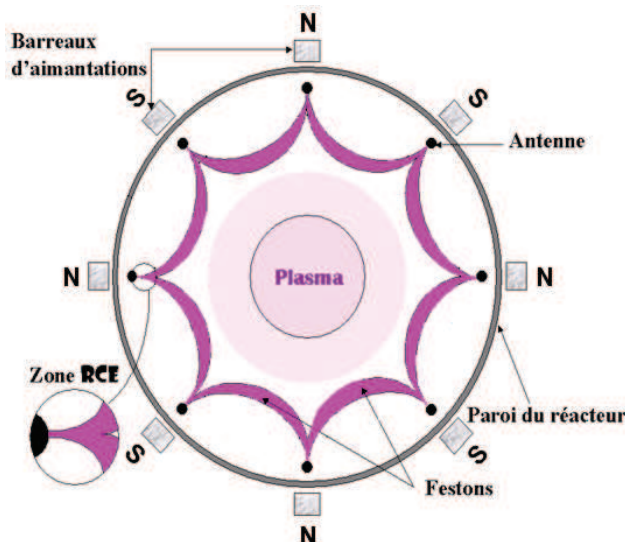


Figure 3: vue de dessus de l'enceinte du réacteur PMM RCER plasma allumé

Ainsi les espèces issues de ces collisions vont diffuser de part et d'autre des festons et créer un plasma de diffusion. C'est un plasma dit « froid » hors équilibre thermodynamique car il possède

une température électronique de quelques eV ($1\text{eV}=11600\text{K}$) et une température macroscopique égale à celle des espèces neutres (espèces majoritaires). Cette dernière température se situant autour de 300K le plasma est donc froid.

Ainsi ce type de réacteur possède des spécificités très intéressantes:

- Le plasma est homogène dans tout le volume central du réacteur (cylindre délimité par les festons). Des échantillons de grande surface peuvent être traités de manière uniforme ainsi que des échantillons tridimensionnels.
- La faible température du plasma permet de traiter des échantillons sensibles à la température sans les endommager (i.e polymères).
- Nous avons accès à un grand nombre de paramètres qui permet d'obtenir un large éventail de matériaux à partir du même précurseur : Pression ($0,5$ à 5 mTorr), Puissance micro-onde (50 à 1000W), polarisation du porte substrat (0 à 150V), Température du porte substrat (-5°C à 180°C), position du porte substrat (dans la décharge ou en post décharge). La polarisation (continue ou radio fréquence RF) du porte substrat est un paramètre très intéressant car il permet d'avoir un contrôle de l'énergie des ions bombardant l'échantillon indépendamment des paramètres de création du plasma. Ceci permet de faire croître des dépôts très denses avec de bonnes propriétés mécaniques en termes d'adhésion [18].
- Des vitesses de dépôts élevées. Ceci est dû à sa haute densité électronique qui permet de créer beaucoup d'espèces réactives [18].

Ce procédé a donc été choisi pour le traitement de l'optique pixellisée pour plusieurs raisons que nous allons exposer.

1.2.2 Un procédé adapté aux besoins de l'optique pixellisée

Les raisons pour lesquelles ce procédé a été choisi pour le traitement du système optique pixellisé sont les suivantes :

- De manière simplifiée, le système pixellisé est un réseau de microstructures en sandwich entre deux polymères transparents. Il est donc constitué seulement par des matériaux polymères et ne peut supporter des traitements à des températures supérieures à la centaine de degrés Celsius. Le procédé PMM-RCER étant une source de plasma froid répond à ce critère; de plus il est possible de refroidir le porte substrat afin de diminuer la température de surface de l'échantillon dans le cas d'un bombardement ionique important.

- Dans l'optique d'une future industrialisation, il est nécessaire d'utiliser un procédé permettant d'atteindre des vitesses de dépôts suffisamment élevées afin de diminuer les temps de traitements. Le procédé PMM-RCER remplit ces conditions : Il possède les vitesses de dépôts élevées en comparaison avec d'autres procédés classiquement utilisés pour le dépôt de couches minces optiques [19]. De plus il est possible d'augmenter les vitesses de dépôts en augmentant les débits d'injection de précurseurs et les vitesses de pompage.
- Un autre point décisif pour le choix du procédé est la taille de la surface de traitement. Là aussi, il est prévu dans le cas d'une future industrialisation de traiter de grandes surfaces pouvant aller jusqu'au format A3 (29.7x42cm). Le réacteur utilisé dans cette étude est un réacteur de laboratoire pouvant traiter des échantillons circulaires de 4 pouces de diamètre (10.16 cm). Un changement d'échelle (upscaling) est possible avec ce type de réacteur ce qui devrait permettre d'atteindre les dimensions souhaitées. Il serait alors nécessaire d'utiliser des sources micro-onde RCE type « crayon » disposées en matrice [20].
- Il est nécessaire d'obtenir des dépôts avec des propriétés mécaniques en termes d'adhésion, de stress et de dureté en adéquation avec la fabrication du système. Dans le principe de fabrication du système pixellisé présenté en introduction, la dernière étape consiste à déformer le système pour le reporter sur une surface courbe. Les dépôts que l'on appliquera doivent donc pouvoir subir cette déformation sans craquer ou se délaminer. De plus, les dépôts devront aussi posséder une dureté suffisante afin d'avoir une bonne résistance à la rayure. Notre procédé plasma semble encore pouvoir répondre à ces attentes grâce au grand nombre de paramètres ajustables qu'il possède (plus particulièrement la polarisation du porte substrat).
- Le dernier point important pour ce projet est de pouvoir réaliser différentes couches de propriétés diverses en gardant le même réacteur. Nous avons cité en introduction que la réalisation de couches barrières pour augmenter la durée de vie du système avait déjà été étudiée [6]. Pour cette thèse nous avons expliqué que l'objectif était de déposer des couches minces à haut indice de réfraction afin de réaliser un système antireflet. Pour des besoins futurs, dans le cas où l'on voudrait commander individuellement chaque pixel il est prévu de déposer des matériaux conducteurs transparents. Là encore ce réacteur répond à ces conditions. Il est en effet facile d'intégrer plusieurs lignes

d'injection de précurseurs avec lesquels on pourrait déposer des couches de différentes propriétés.

Nous allons maintenant exposer les résultats obtenus lors des études précédentes sur les films déposés à partir de précurseurs organosiliciés. Cette partie nous permettra de montrer le type de couche que l'on peut obtenir par ce procédé et l'impact des couches barrières sur le système pixellisé.

2 Dépôt de couches minces à partir de précurseurs organosiliciés dans un réacteur PMM-RCER.

2.1 Précurseurs organosiliciés: Molécules d'HMDSO et de TEOS

Les molécules d'HMDSO et de TEOS sont des organosiliciés (Figure 4 et Figure 5). Elles ont comme formule brute $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$ et $\text{SiO}_4\text{C}_8\text{H}_{20}$ respectivement. Elles diffèrent par le nombre d'atomes de chaque élément mais aussi par leurs liaisons chimiques. Les liaisons Si-O et CH existent dans les deux molécules. Cependant SiO est présente dans la structure SiOSi pour l'HMDSO alors qu'elle est sous la forme SiO_4 dans le TEOS. De plus la liaison Si-C n'est présente que dans l'HMDSO et la liaison C-O que dans le TEOS.

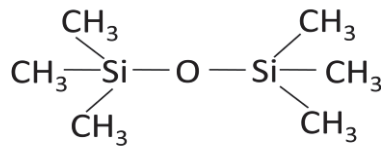


Figure 4: Hexaméthylidisiloxane (HMDSO)

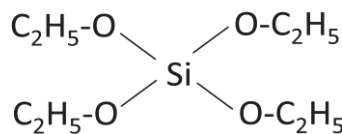


Figure 5: Tetraethoxysilane (TEOS)

Ces molécules sont liquides à température et pression standards et possèdent des pressions de vapeur suffisamment importantes afin de pouvoir être injectées dans des réacteurs en utilisant ou pas un gaz vecteur (voir Figure 6). Les procédés plasmas très basses pressions fonctionnant dans la gamme du mTorr, il est possible d'injecter les vapeurs d'un produit liquide ayant une pression dans la gamme du Torr (pression 100 à 1000 fois plus importante que la pression de travail).

Ces molécules ont été étudiées dans de nombreux procédés plasmas, de la pression atmosphérique jusqu'à la très basse pression, avec tous types de sources plasmas (basse

fréquence, radio fréquence, micro-onde ...). Les films déposés à partir de ces précurseurs ont été étudiés pour ses diverses propriétés et ont donc intéressé plusieurs domaines industriels (électronique, optique, automobile, agro-alimentaire ...). Plus particulièrement au laboratoire LAPLACE, des études ont été menées sur leurs propriétés diélectriques, optiques ou encore barrières [6][21][4]

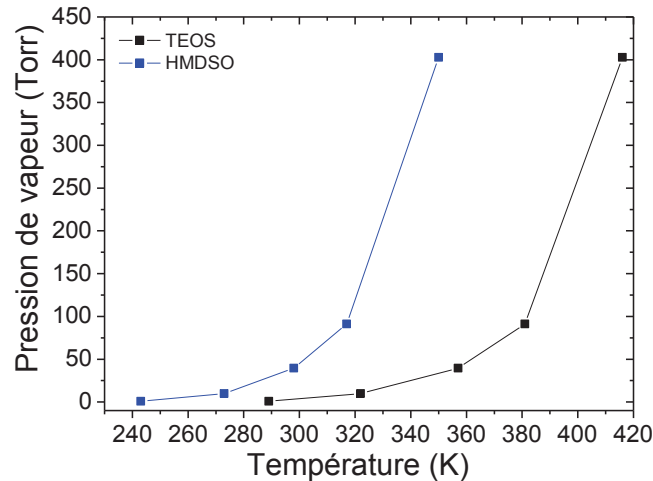


Figure 6: Pression de vapeur en fonction de la température de l'HMDSO et du TEOS [3]

2.2 Caractéristiques des couches minces déposées par PMM-RCER à partir de précurseurs organosiliciés : application au projet Pixcell

Une des thématiques du laboratoire LAPLACE ces dernières années a été les dépôts à partir de précurseurs organosiliciés. Ces études ont permis d'identifier la gamme de matériaux en couche mince de composition $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ que l'on pouvait obtenir avec de tel précurseur. Nous focaliserons ici sur la composition des couches, l'indice de réfraction ainsi que la morphologie et les propriétés barrières.

2.2.1 Composition chimique

La composition chimique du matériau dépend des paramètres du procédé et plus particulièrement du taux de gaz oxydant (O_2) mélangé au précurseur [3][5]. La Figure 7 et la Figure 8 représentent la variation de la composition des couches en fonction du taux de O_2 dans le mélange gazeux à pression constante. Ainsi les dépôts obtenus à partir d'un plasma d'HMDSO ou de TEOS pur contiennent beaucoup de carbone. Les dépôts à base de TEOS pur contiennent plus de carbone que ceux élaborés avec l'HMDSO. En effet la quantité d'atomes de carbone dans la molécule de TEOS est plus élevée que dans l'HMDSO. D'autre part, dans les cas deux cas, à partir d'un certain taux de O_2 , le taux de carbone contenu dans les dépôts chute. Cette

diminution s'explique par un phénomène de gravure des espèces hydrocarbonées du dépôt par l'oxygène atomique produit par le plasma [5]. Cette chute se produit pour des pourcentages de O_2 différents pour l'HMDSO et le TEOS. En effet le TEOS possède plus d'atomes d'oxygène que l'HMDSO (4 fois plus). Ces atomes d'oxygène provenant de la dissociation du TEOS se superposent à l'action de l'oxygène atomique provenant du O_2 ajouté et augmente ainsi l'efficacité de la gravure comparé à celle obtenue avec l'HMDSO. Ce type de procédé permet alors d'obtenir une gamme de matériaux allant du film polymérique ($SiO_xC_yH_z$) au film inorganique, proche de la silice ($SiO_{\approx 2}$)[5].

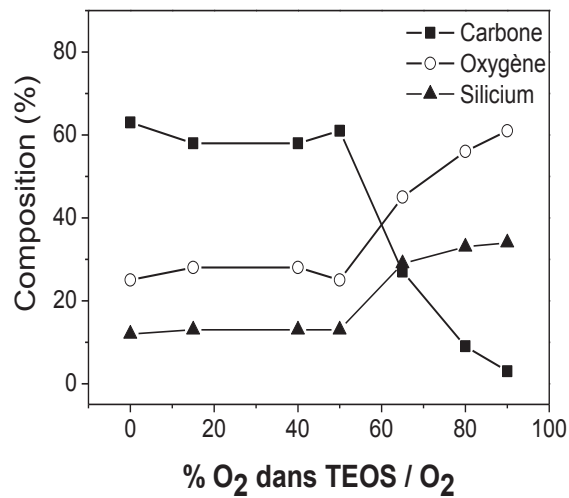


Figure 7: Evolution du pourcentage des espèces dans les films TEOS/ O_2 en fonction des conditions de mélange à 400 watts, 1 mTorr de pression totale, au potentiel flottant et température du substrat non contrôlée [5].

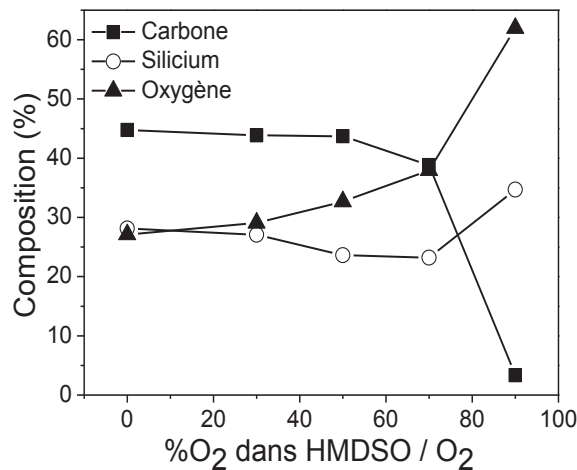


Figure 8: Evolution du pourcentage des espèces dans les films HMDSO/ O_2 en fonction des conditions de mélanges à 400 watts, 1 mTorr de pression totale, au potentiel flottant et température du substrat non contrôlée [5].

2.2.2 Indice de réfraction

L'évolution de la composition des films a pour conséquence de faire évoluer les propriétés optiques des films. La Figure 9 montre l'évolution de l'indice de réfraction pour des films réalisés à partir de TEOS et d'HMDSO toujours en fonction du taux de O_2 . Les valeurs de l'indice sont très proches pour les deux types de précurseur, avec des valeurs légèrement supérieures dans le cas des films déposés avec du TEOS. Il est donc possible avec ce procédé de contrôler l'indice de réfraction d'une couche en modulant la quantité de O_2 dans le mélange.

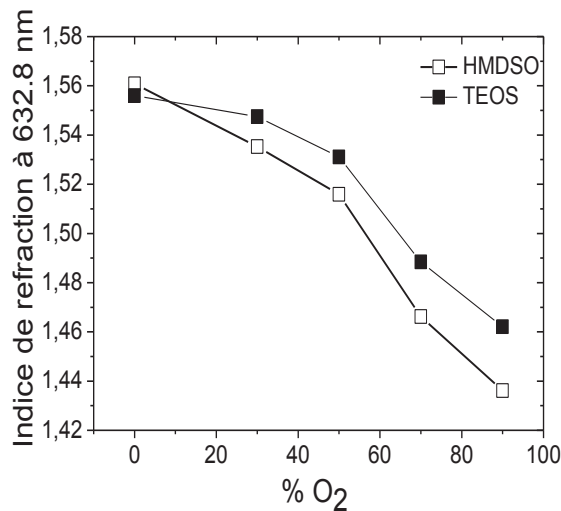


Figure 9: Evolution de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie dans les films HMDSO/ O_2 et TEOS / O_2 en fonction des conditions de mélanges à 400 watt, 1 mTorr de pression totale, au potentiel flottant et température du substrat non contrôlée [5].

2.2.3 Morphologie

La morphologie des films est aussi dépendante de la composition. Deux clichés MEB de deux dépôts ont été réalisés dans des conditions opposées. Le film polymérique est rugueux (Figure 10 a), ce qui peut correspondre à un mode de croissance tridimensionnel. En revanche, le film inorganique (Figure 10 b) apparaît beaucoup plus dense, sans structuration apparente, traduisant une croissance homogène du dépôt (de type couche par couche) [7][22].

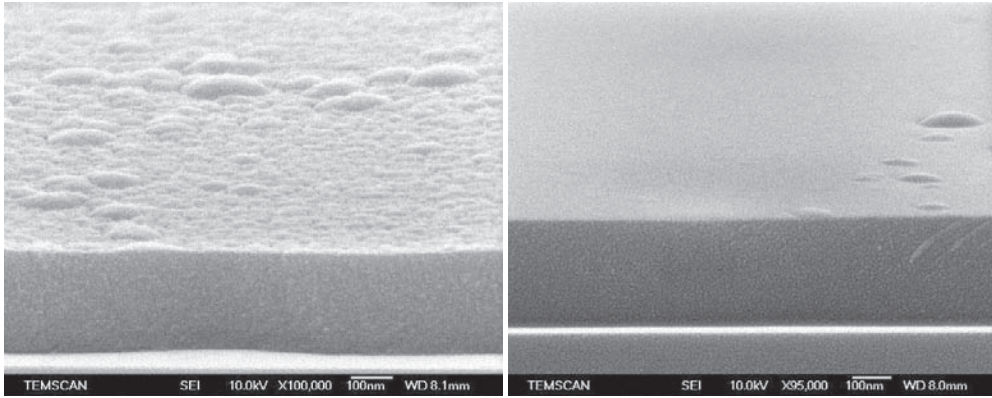


Figure 10 : photos MEB de dépôt a) 100%HMDSO b) 90 %O₂/10%HMDSO, à 400 watt, 1 mTorr de pression totale, au potentiel flottant et température du substrat non contrôlée [6]

2.2.4 Propriétés barrières

Ces dépôts ont été étudiés en particulier pour leurs propriétés barrières à l'oxygène. La propriété barrière d'une couche est mesurée par son OTR (Oxygen Transmission Rate) généralement exprimé en cm³/m²/24h.

Il a été démontré qu'à partir d'une certaine épaisseur (épaisseur critique) de film inorganique (SiO_{x-2}) déposé sur un polymère, l'imperméabilité face à l'oxygène de l'ensemble (polymère+film) augmente fortement (Figure 11). Sobrinho et al ont réussi à augmenter d'un facteur 1000 l'imperméabilité d'un PET de 13um d'épaisseur revêtu par une couche de 100nm de SiO_x déposé par plasma d'HMDSO et d'O₂ [23].

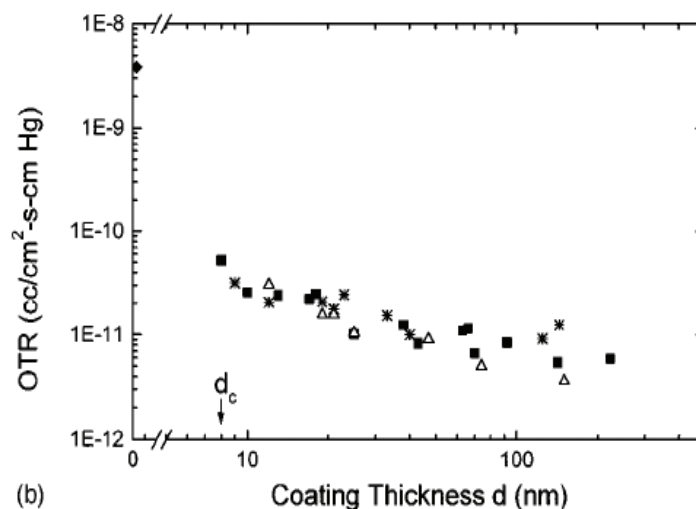


Figure 11: Taux de transmission de l'Oxygène en fonction de l'épaisseur de la couche pour trois modes plasma : Δ) Radiofréquence \blacksquare) Micro-onde \ Radiofréquence [23]

Ils ont réussi à diminuer l'OTR du PET de 3.10^{-9} à 3.10^{-12} cm³cm⁻²s⁻¹cmHg⁻¹. Cette valeur d'OTR correspond à 0.2 cm³m⁻²24h⁻¹ dans l'unité généralement utilisé dans la bibliographie. Elle est

très proche des limites de l'appareil de mesure ($=0.1 \text{ cm}^3\text{m}^{-2}24\text{h}^{-1}$). Ces valeurs d'OTR sont en accord avec les autres résultats de la littérature [23][24].

Au sein du laboratoire LAPLACE, Isabelle Savin de Larclause a soutenu la première thèse CIFRE en collaboration avec la société Essilor. Durant cette thèse les propriétés barrières des couches déposées à partir d'HMDSO dans un réacteur PMM-RCER furent étudiées [6]. Ces dépôts étaient destinés à être appliqués au système pixellisé photochromique dans le but d'augmenter sa durée de vie. Les résultats de l'imperméabilité de ces couches sont présentés dans le Tableau 1. Il apparait que dans ce procédé une seule couche de $\text{SiO}_{x\approx 2}$ ne permet pas d'améliorer les propriétés barrières du PET. Au contraire l'OTR est augmenté. Ceci s'explique par la forte concentration d'oxygène atomique créé par le plasma durant le dépôt. En effet pour déposer un dépôt de $\text{SiO}_{x\approx 2}$ il est nécessaire d'injecter un mélange gazeux contenant au moins 90% de O_2 et seulement 10% d'HMDSO. Le plasma est alors très riche en oxygène atomique ce qui a pour conséquence de graver le PET durant les premiers instants du dépôt. Ceci a pour effet d'induire des défauts en surface du PET qui seront retranscrits à la couche durant sa croissance.

La solution choisie pour atteindre un OTR intéressant a été de déposer des multicouches en alternant une couche SiO_xCyHz et une couche $\text{SiO}_{x\approx 2}$, la couche organique servant de couche de protection du PET. Ce type d'empilement a permis d'obtenir des valeurs d'OTR correctes mais étant toutefois supérieures à celles obtenues dans la littérature pour une seule couche [23][24]. Ces différences peuvent provenir des défauts intrinsèques du PET (sa qualité), de son état de surface mais aussi de l'état du réacteur (propreté). Une étude plus approfondie serait donc nécessaire afin d'en déterminer les causes.

Echantillons	PET 12 μm	PET 12 μm + 20nm $\text{SiO}_{x\approx 2}$	PET 12 μm + 100nm $\text{SiO}_{x\approx 2}$	PET 12 μm + Multicouches 4couches (4*100nm) $\text{SiO}_x\text{CyHz}/\text{SiO}_{x\approx 2}$	PET 75 μm	PET 12 μm + Multicouches 10couches (10*40nm) $\text{SiO}_x\text{CyHz}/\text{SiO}_{x\approx 2}$
OTR $\text{cm}^3\text{m}^{-2}24\text{h}^{-1}$	131.7	139.6	140	2.2	20	0.95

Tableau 1: OTR des dépôts à partir d'HMDSO/ O_2 dans un réacteur PMM-RCER, 400W, 1 mTorr de pression totale, au potentiel flottant et température du substrat non contrôlée [6]

Ces multicouches ont été testées sur le système pixellisé. Chaque pixel étant rempli par un liquide photochromique, liquide qui change de couleur en fonction de l'intensité du rayonnement UV auquel on l'expose. Un banc de mesure de performances a été mis en œuvre. L'échantillon passe d'un état clair à un état foncé par exposition à un rayonnement UV intense. Le retour à l'état clair est provoqué par l'arrêt des rayonnements UV. Les intensités de l'état clair

et de l'état foncé (i.e. transmission) sont enregistrées grâce à un spectroscope UV-Visible. Une fois les échantillons caractérisés, chacun subit un vieillissement accéléré provoqué par une exposition à un rayonnement UV-visible, reproduisant le spectre solaire, dans une enceinte à température contrôlée. Après 200h de vieillissement ces échantillons sont à nouveau caractérisés. Les résultats de ce test sont présentés sur la Figure 12. L'échantillon fabriqué avec une couche barrière est comparé avec un échantillon témoin sans couche barrière. On constate une nette amélioration du passage à l'état foncé du système photochromique causée par l'ajout des couches barrière. Par contre une baisse de la transparence de l'état clair est présente pour les deux types d'échantillons. Ces résultats se traduisent par une modification du ΔT (différence entre la transmission à l'état clair et à l'état foncé) après 200h de vieillissement. Sans couche barrière le ΔT passe de 54.1% à 2.7%. Le système photochromique perd sa fonction. Avec des couches barrières le ΔT passe de 46.4 % à 33.5%. La fonction photochromique est dégradée mais subsiste.

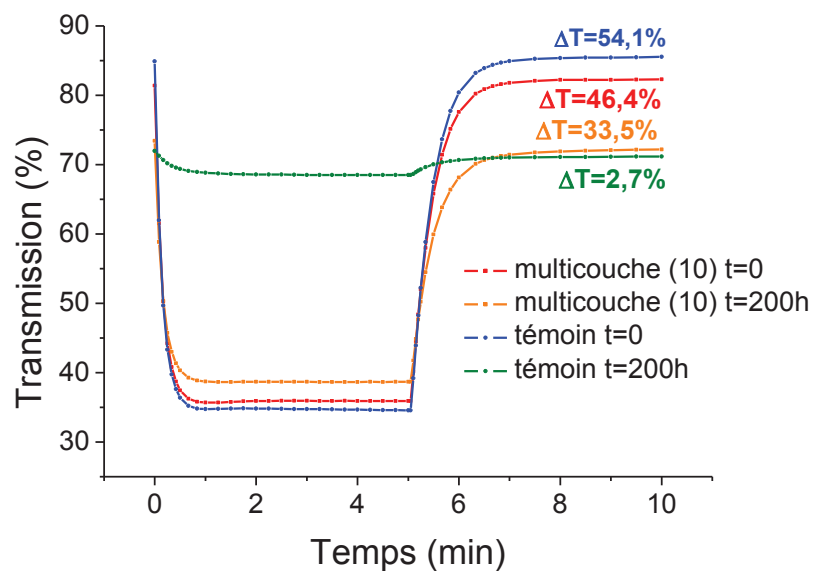


Figure 12: évolution des courbes de transmission avant et après un vieillissement de 200h [6]

Nous venons donc de voir qu'il est possible de déposer avec un réacteur PMM-RCER à partir d'HMDSO des couches minces qui possèdent des propriétés optiques et barrières intéressantes en vue de l'appliquer à un système optique pixellisé photochromique. Ce type de procédé plasma apparaît donc bénéfique à la fabrication de tel système.

Il devient maintenant intéressant de chercher à déposer avec ce procédé d'autres types de couches pouvant amener de nouvelles fonctions. Ceci permettrait en effet de donner un « rôle supplémentaire » aux procédés plasmas dans la fabrication de systèmes optiques complexes. Dans le cadre de cette thèse la fonction antireflet nous intéresse plus particulièrement.

3 *Système Antireflet*

Les traitements antireflets sont appliqués à pratiquement toutes les lentilles utilisées dans les systèmes optiques: les lentilles des télescopes, d'objectifs d'appareils photographiques et les verres ophtalmiques... Le but de ce traitement est de maximiser la lumière transmise à l'observateur en supprimant la réflexion des rayons lumineux sur les surfaces des lentilles. De plus, ces traitements permettent de diminuer des effets parasites provoqués par la double réflexion des rayons lumineux à l'intérieur de la lentille. Dans le cas des verres ophtalmiques plusieurs avantages sont mis en avant, particulièrement dans des milieux éclairés par des lumières artificielles. Du point de vue esthétique, « les effets vitrines » se formant sur la surface d'un verre sont supprimés; les yeux d'une personne portant des lunettes avec un traitement antireflet apparaissent plus clairement à ses interlocuteurs. Les fonctions les plus intéressantes de ces traitements portent surtout sur l'amélioration du confort des porteurs. Ils permettent de supprimer les « images fantômes » qui sont le dédoublement de l'image formée sur la rétine. Les supprimer permet d'augmenter les contrastes vus par le porteur et ainsi d'améliorer sa vision. Un autre avantage est de diminuer l'éblouissement provoqué par des sources lumineuses intenses arrivant de face et de derrière, très fréquent en conduite de nuit. Des études menées sur ce sujet ont montré que le traitement antireflet permettait de diminuer de 2 à 5 secondes le temps de retour à une vision normale après un éblouissement causé par des phares de voiture. L'effet d'un antireflet est donc d'améliorer la transparence des matériaux utilisés dans les systèmes optiques. Afin de pouvoir comprendre le fonctionnement d'un tel système, il est nécessaire d'introduire les propriétés optiques des matériaux qui déterminent la réflexion et la transmission de la lumière.

3.1 *Propriétés optiques d'un matériau transparent*

Un rayonnement lumineux est réfléchi, transmis et absorbé lorsqu'il se propage dans un nouveau milieu (Figure 13). L'intensité du rayonnement incident se répartie donc en trois composantes. Les directions des composantes réfléchies et transmises sont prévues par les lois de Snell-Descartes. Pour pouvoir déterminer l'intensité de chaque composante il est nécessaire de connaître les indices optiques des milieux (matériaux) dans lesquels le rayonnement se propage. Cette propriété permet de déterminer les coefficients de réflexion, de transmission et d'absorption.

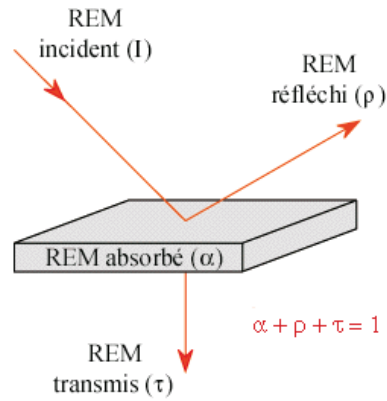


Figure 13: Répartition de l'énergie d'un rayonnement électromagnétique (REM) traversant un nouveau milieu, ρ : coefficient de réflexion, α : coefficient d'absorption, τ : coefficient de transmission

L'indice optique est défini par la formule ci-dessous. C'est un nombre complexe avec une partie réelle, l'indice de réfraction (n) et une partie imaginaire le coefficient d'extinction (k) qui sont chacun fonction de la longueur d'onde (λ) du rayonnement considéré.

$$N(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda) \quad \text{Équation 1}$$

L'indice de réfraction d'un matériau est le rapport de la vitesse de propagation de la lumière dans le vide, c , et de la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau considéré, $v(\lambda)$. Il détermine comment un rayon sera réfracté (dévié) lors d'un changement de milieu.

$$n(\lambda) = \frac{c}{v(\lambda)} \quad \text{Équation 2}$$

Le coefficient d'extinction d'un matériau représente les pertes en énergie du rayonnement lumineux traversant ce milieu. Il englobe toutes les pertes dues à l'absorption, la diffusion ou la luminescence. A la longueur d'onde λ , il est relié au coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ par la formule suivante :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad \text{Équation 3}$$

Plus il est élevé, plus l'onde est atténuée rapidement. Pour des applications optiques, nécessitant des couches de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, mais transparentes, le coefficient d'extinction d'un matériau doit être très faible, dans la gamme des 10^{-4} [19].

Les intensités des composantes réfléchies et transmises du rayonnement à l'interface de deux milieux d'indice de réfraction différents sont déterminées grâce aux coefficients de Fresnel. Ils sont établis à partir des relations de continuité des champs électriques et magnétiques à l'interface. Ces coefficients sont fonction de l'indice de réfraction des milieux considérés, de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et de la polarisation du rayonnement incident [25].

Dans un cas simplifié, en incidence normale, pour une interface entre deux milieux diélectriques, homogènes, isotropes, non absorbants, d'indices de réfraction différents n_1 et n_2 , les coefficients de réflexion (R) et de transmission (T) en énergie sont égaux à :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 \quad T = \frac{4 \cdot n_1 \cdot n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{avec} \quad R + T = 1 \quad \text{Équation 4}$$

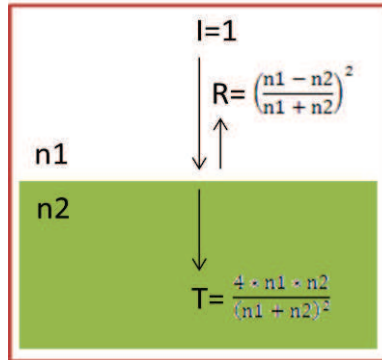


Figure 14: Schéma illustrant les coefficients de Fresnel en incidence normale, avec n_1 et n_2 , indices de réfraction des diélectriques 1 et 2 respectivement

En exemple (cf Figure 15) , pour un rayonnement monochromatique se propageant dans l'air en direction de la surface d'un verre plan, d'épaisseur finie, d'indice de réfraction 1.5, la part du rayonnement réfléchi par la face avant (R_1) représentera 4% de l'intensité du rayonnement incident, 96% seront donc transmis (T_1) dans le verre (en négligeant la part absorbée). Pour tenir compte de la réflexion totale il faut rajouter la réflexion par la face arrière du rayonnement transmis dans le verre (R_2). En face arrière 4 % des 96% du rayonnement transmis est réfléchi par la face arrière à l'intérieur du verre. Ainsi 3.8% de la totalité du rayonnement incident initial est réfléchi (R_2) par la face arrière dans le verre.

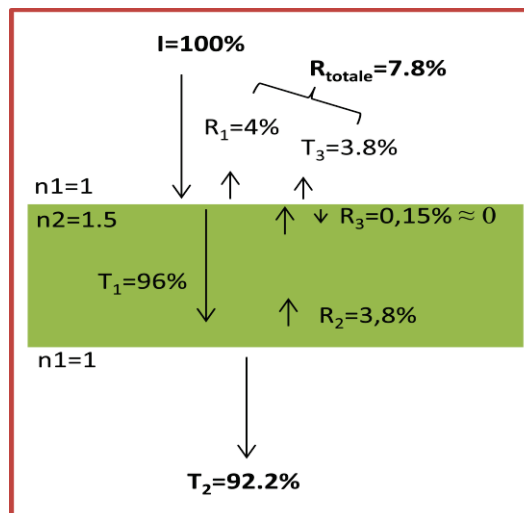


Figure 15: Schéma illustrant les intensités des rayonnements transmis et réfléchis pour un verre plan d'indice de réfraction égal à 1.5

Ce phénomène de multiples réflexions à l'intérieur du verre va se répéter indéfiniment mais converge vers zéro très rapidement. Après une seconde réflexion interne, la part du rayonnement réfléchi ne représente que 0.15% de la totalité du rayonnement incident initial (R_3). Cette quantité étant négligeable on s'arrêtera pour les calculs à une seule réflexion interne. Au total la réflexion des deux faces d'un verre d'indice de réfraction égale à 1.5 représente 7.8% du rayonnement incident initial ($R_{\text{totale}}=R_1+R_2$). On peut remarquer que plus l'écart entre les indices de réfraction est élevé plus la réflexion est importante. Les verres ophtalmiques haut indice ($n\approx 1.9$) reflètent donc beaucoup plus de lumière que les verres bas indice ($n\approx 1.5$) et peuvent refléter presque 20% de la lumière incidente.

3.2 Principe de l'antireflet

Josef Von Fraunhofer (1787-1826) fut le premier à observer une amélioration de la transmission d'une lentille corrodée par le temps [26] : la porosité de la surface de la lentille avait diminué l'indice de réfraction du matériau sur une très fine épaisseur. La réflexion était alors diminuée.

Au début du 20ème siècle, l'anglais Denis Taylor essaya d'utiliser les constatations de Fraunhofer pour fabriquer le premier antireflet [26]. Il érôda ses lentilles artificiellement avec de l'acide afin de répéter l'effet du vieillissement observé par Fraunhofer. Cette méthode permit d'obtenir un effet antireflet, mais comme la surface des lentilles était fragilisée, elle ne fut que très peu utilisée. Durant les années 30, le premier antireflet en couche mince fut réalisé et breveté par Alexander Smakula. Il réussit en déposant une couche mince sur la surface d'une lentille à diminuer très fortement le reflet tout en renforçant la surface de la lentille [27].

Un tel antireflet se base sur la nature ondulatoire de la lumière. Son principe est de créer des interférences destructives entre les ondes réfléchies aux deux interfaces. Pour annuler la réflexion il faut donc que l'onde réfléchie à l'interface air-couche mince soit en **opposition de phase** et de **même amplitude** que l'onde réfléchie à l'interface couche mince-lentille. Ce phénomène est illustré sur la Figure 16 .

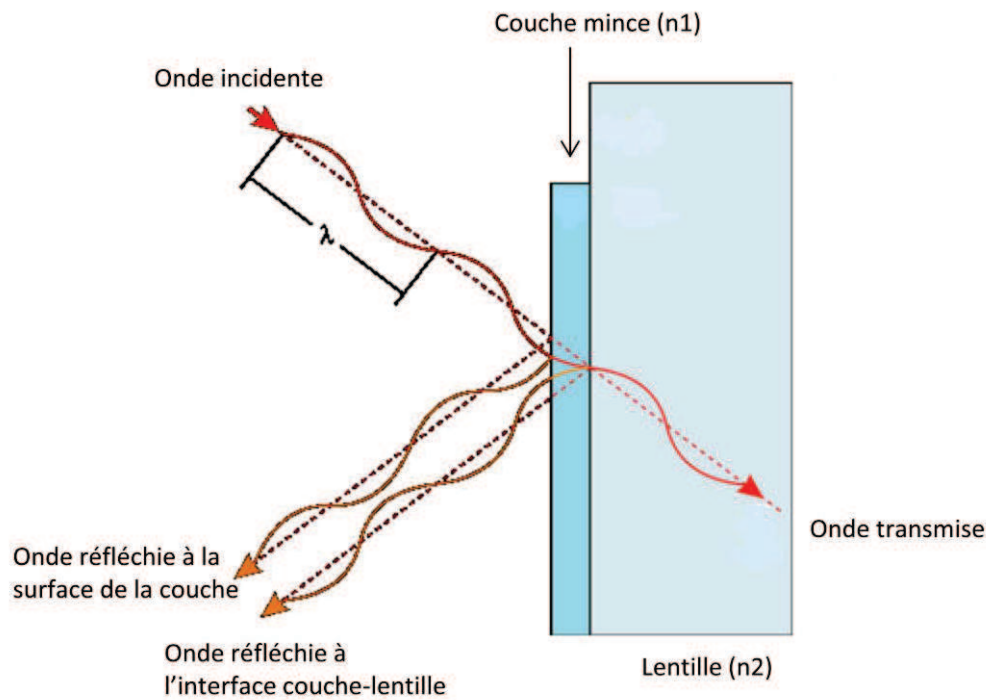


Figure 16: opposition de phase des ondes réfléchies par l'ensemble couche mince-lentille

Pour avoir une opposition de phase entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, il faut que la différence de chemin optique entre les deux ondes soit égale à une demi-longueur d'onde. Le chemin optique L est égal, par définition, à la distance parcourue par la lumière multiplié par l'indice de réfraction du milieu dans lequel elle se propage. En incidence normale, la différence de chemin optique entre les deux ondes réfléchies sera égale au chemin optique parcouru dans la couche. Ceci correspondra alors à deux fois l'épaisseur de la couche multipliée par son indice de réfraction. La condition sur l'opposition de phase donne alors l'équation suivante :

$$L = n_1 * 2 * e = \frac{\lambda}{2} \pm k * \lambda \quad (k = 0, 1, 2 \dots) \quad \text{Équation 5}$$

avec n_1 et e , indice et épaisseur de la couche mince.

Pour $k=0$, on obtient une relation entre l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche mince antireflet qui définit l'opposition de phase des deux ondes réfléchies

$$e = \frac{\lambda}{4 * n_1} \quad \text{Équation 6}$$

La seconde condition pour annuler la réflexion est que les ondes réfléchies aux deux interfaces soient de même intensité. Cette condition d'après l'équation 4 s'écrit (en négligeant la seconde réflexion interne):

$$\left(\frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad \text{Équation 7}$$

Avec $n_0=1$, indice de réfraction de l'air et n_2 indice de réfraction du substrat.

On obtient :

$$n_1 = \sqrt{n_2}$$

Équation 8

Cette dernière condition impose d'utiliser une couche mince d'indice de réfraction inférieure à celui de la lentille. Suivant la lentille utilisée, l'indice de la couche à déposer en surface pour obtenir un effet antireflet sera donc différent.

Pour un rayonnement dans le spectre visible d'une longueur d'onde de 550 nm en incidence normale sur une lentille d'indice de réfraction $n_2=1.5$, l'indice de réfraction n_1 de la couche doit être égal à $\sqrt{1.5} = 1.22$ et son épaisseur à $\frac{550}{4 \cdot 1.22} = 112 \text{ nm}$.

En pratique il n'existe pas de matériau solide avec des indices aussi bas. Ce type de dépôt est réalisé avec un matériau de MgF_2 d'indice égale à 1.38. L'effet antireflet ne sera pas parfait mais permettra de diminuer la réflexion de 4.23 % à 1.34 % à 550 nm (Figure 17).

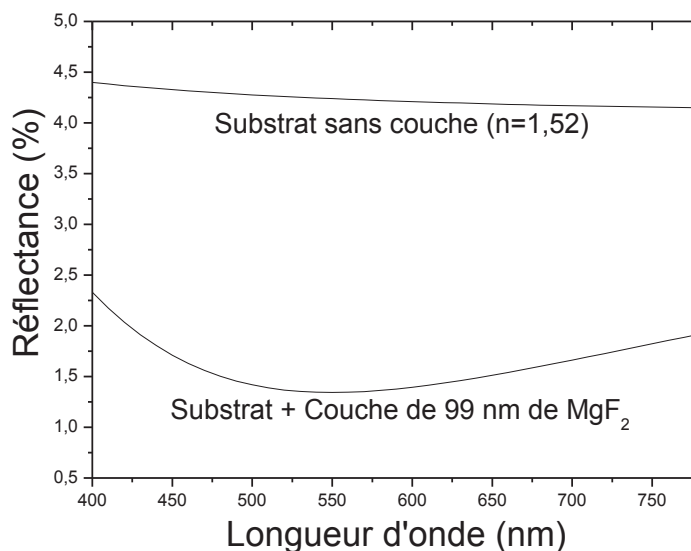


Figure 17: Diminution de la réflexion par ajout d'une couche de MgF_2 de 99 nm sur un substrat d'indice de réfraction égale à 1.52 en incidence normale

L'antireflet monocouche présenté ci-dessus a des performances calculées pour une seule longueur d'onde (550nm). En conséquence la réflexion est plus élevée pour les autres longueurs d'onde du spectre visible. Il en résulte un léger reflet de couleur pourpre (mélange de violet et rouge).

Ce type d'antireflet est communément appelé couche quart d'onde car son épaisseur optique (indice de réfraction multiplié par l'épaisseur) est égale au quart de la longueur d'onde à laquelle l'annulation de la réflexion a été calculée. Ceci représente un des blocs élémentaires de tout filtre optique car il permet de créer des interférences destructives [26].

Le principe d'obtenir, par un écart d'indice de réfraction, des interférences destructives a été étendu à un empilement de couches. Ainsi en superposant plusieurs couches, d'épaisseur et d'indice différents, il est possible de diminuer la réflectivité sur une plus large gamme spectrale. Le calcul de la réflexion d'un multicouche est assez compliqué et long, c'est pourquoi les chercheurs dans le domaine des couches minces optiques ont développé des logiciels de design de filtres optiques qui permettent de trouver les épaisseurs et les indices des couches à superposer afin d'atteindre des valeurs de coefficient de réflexion minimales sur la gamme spectrale souhaitée. Ces logiciels de calculs déterminent les valeurs des coefficients de réflexion et de transmission en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. De tels systèmes permettent de calculer des empilements avec des valeurs de coefficients de réflexion très proches de zéro. Dans ces empilements, les indices de réfraction des couches sont très différents. Généralement on utilise un matériau haut indice (H) et un matériau bas indice (L). La Figure 18 est un exemple qui montre le résultat du calcul des coefficients de réflexion en fonction de la longueur d'onde d'un système composé de quatre et de neuf couches minces alternativement haut et bas indice de réfraction. Le matériau bas indice est de la silice (SiO_2), d'indice de réfraction 1.46 et le matériau haut indice est de l'oxyde de tantale (Ta_2O_5), d'indice de réfraction 2.1 [28].

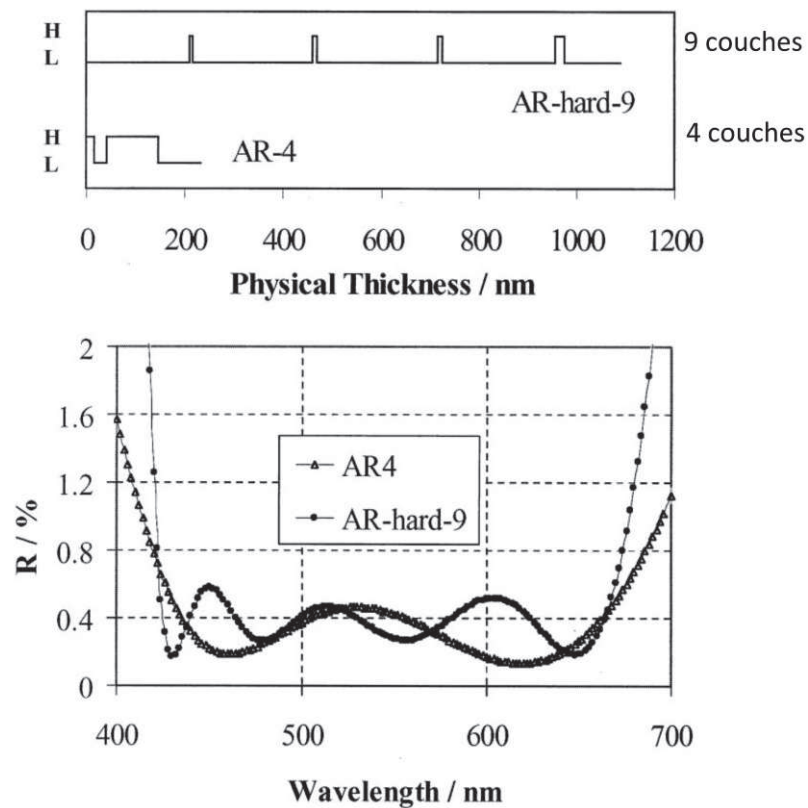


Figure 18: Coefficient de réflexion calculé pour un empilement de 4 et 9 couches de SiO_2 et de Ta_2O_5 [28]

Il apparait ainsi que l'antireflet multicouches permet d'obtenir des coefficients de réflexion plus faibles, environ 0.4% sur une grande gamme spectrale (420 à 670 nm).

Il existe d'autres systèmes antireflets basés sur des gradients d'indices. Dans ce cas, le procédé ne consiste plus à superposer des couches ayant des écarts d'indice élevés mais de faire croître une couche avec une variation continue de l'indice de réfraction. Ce système évite les réflexions dues aux changements bruts d'indice de réfraction et permet aussi d'atteindre des niveaux de réflexion très bas sur tout le spectre visible [29][30][31][32]

Ainsi, il apparait nécessaire afin de construire un antireflet possédant de bonnes performances, de combiner en multicouches des matériaux de faible et haut indice de réfraction. Des travaux antérieurs ont montré que les dépôts à partir d'HMDSO par plasma permettent de déposer des couches de SiO_x de bas indice (≈ 1.44). L'objectif est donc de trouver un autre précurseur que l'HMDSO avec lequel on pourra déposer des couches minces transparentes (coefficient d'extinction $k \approx 10^{-4}$) et possédant des indices de réfraction élevés.

4 Matériaux transparents à haut indice de réfraction

4.1 Choix du matériau

Les matériaux hauts indices transparents les plus couramment utilisés pour des applications optiques sont les oxydes métalliques. Cependant il existe d'autres types de matériaux tels que les nitrures et les oxynitrures de certains éléments qui peuvent posséder les propriétés optiques désirées [19]. Dans le Tableau 2 sont listés une partie des matériaux haut indice transparents ainsi que les précurseurs correspondants. Le procédé de dépôts de ces matériaux est aussi indiqué.

Le choix du matériau que nous allons étudier se fera aussi en fonction de son précurseur. Il est, en effet, obligatoire de choisir un matériau dont le précurseur puisse s'injecter dans le réacteur. On peut remarquer que la plupart des précurseurs sont sous forme liquide à la pression atmosphérique.

Dans ce cas, le paramètre dont il faut tenir compte pour connaître sa capacité à être injecté est sa pression de vapeur. Nous avons vu que pour les précurseurs organosiliciés une pression de vapeur de l'ordre du Torr était suffisante (cf 2.1).

Un autre critère de sélection du précurseur est sa réactivité avec le milieu extérieur (toxicité, dangerosité, pollution). Du point de vue de la mise en œuvre et de la sécurité, il est important de choisir une molécule qui est une faible réactivité à l'air, qui soit le moins toxique possible et qui n'ait pas d'impact sur l'environnement.

Nous pouvons constater que pour pouvoir déposer des oxynitrures de silicium, le précurseur à utiliser est le silane. Ce précurseur ne convient pas car il est pyrophorique, c'est-à-dire qu'il

s'enflamme spontanément en contact avec l'oxygène. Sa mise en œuvre est contraignante du point de vue sécurité. On pourrait utiliser des précurseurs organosiliciés et jouer sur des mélanges gazeux d'azote et d'oxygène. Le problème de ces précurseurs est qu'ils contiennent beaucoup de carbone et d'hydrogène. Les dépôts sont alors contaminés par ces deux éléments, ce qui a pour conséquence de diminuer les indices de réfraction et d'augmenter l'absorption [19].

Dans le cas des oxynitrures d'aluminium, le précurseur le plus approprié pour obtenir des couches haut indice est le bromure d'aluminium.

Matériaux	Indice de réfraction + procédé de dépôt	Précurseur (mélange gazeux)	Caractéristiques des précurseurs
SiO _x N _y :H	1.46-2.05 PECVD [19]	SiH ₄ + O ₂ + N ₂ Silane	Gaz, pyrophorique
AlO _x N _y	1.6-2.1 PECVD [33]	AlBr ₃ + H ₂ + N ₂ O Aluminium bromide	Solide (20°C, 1 bar) Point de fusion : 97.8°C
TiO ₂ :H,C	1.95 à 2.41 PECVD [34]	Ti(O(C ₃ H ₇)) ₄ + O ₂ Titanium Tétraisopropoxide	liquide (20°C, 1 bar) Pression de vapeur: 0,9 Torr à 50°C [35] Sensible à l'humidité
SnO ₂	1.91 à 1.99 [36] (PECVD SnCl ₄ + O ₂)	Sn(CH ₃) ₄ + O ₂ Tetraméthyltin	liquide (20°C, 1 bar) Pression de vapeur élevé: 90 Torr (20°C) Très toxique, polluant
ZrO ₂ :H,C	1,95 à 2.2 CVD [37][38]	Zr(O(C ₄ H ₉)) ₄ + O ₂ Zirconium tert-butoxide	liquide (20°C, 1 bar) Pression de vapeur: 0,34 Torr à 50°C [35] Sensible à l'humidité
Nb ₂ O ₅ :H,C	2.2 à 2.3 PECVD [39]	Nb(O(C ₂ H ₅)) ₅ + O ₂ Niobium Ethoxide	Liquide (20°C, 1 bar) Pression de vapeur: 3.8 mTorr à 80°C Sensible à l'humidité
ZnO	1.97 à 2.13 Evaporation réactive [40]	Zn(C ₂ H ₅) ₂ + O ₂ DiethylZinc	Liquide (20°C, 1 bar) Pression de vapeur: 55 Torr (20°C) Pyrophorique Réagit violemment avec l'eau

Tableau 2: Matériaux transparents haut indice de réfraction et les précurseurs correspondants

Le problème est qu'il est solide dans les conditions standards de pression et de température. Il serait donc nécessaire de le chauffer à des températures bien supérieures à 100°C pour pouvoir l'injecter afin d'obtenir une pression de vapeur suffisante. Il existe aussi un précurseur organométallique, le triméthylaluminium, mais avec lequel on retrouve les mêmes problèmes de contamination hydrocarbonée.

Parmi les précurseurs liquides organométalliques présentés dans le tableau, nous pouvons constater que ceux d'Étain et de Zinc possèdent les pressions de vapeur les plus élevées, de l'ordre de la dizaine de Torr à 20°C. Par contre ils sont très contraignants du point de vue de leur mise en œuvre. Le tétraméthyltin est très toxique, ce qui nécessite un lourd équipement pour pouvoir le manipuler. Les mêmes inconvénients se retrouvent avec le diéthylzinc car il est pyrophorique. D'autre part, il existe pour chacun des oxydes, des précurseurs chlorés. Nous avons choisi de ne pas les sélectionner à cause de la corrosion qu'occasionne leurs produits de décomposition sur le matériel (pompe, tuyauterie, réacteur).

Les oxydes de titane, de zirconium et de niobium semblent être les bons candidats pour notre étude. Ils possèdent les indices les plus élevés et leurs précurseurs sont acceptables du point de vue de la mise en œuvre. Il existe d'autres oxydes avec pratiquement les mêmes caractéristiques en termes de propriétés et de précurseur (oxyde d'hafnium et de tantale).

Notre choix s'est donc porté pour de notre étude sur le précurseur d'alcoxyde de zirconium: le zirconium tert-butoxide (ZTB). Le choix de l'étude de cette molécule a été aussi motivé par le faible nombre de publications que nous avons pu trouver dans la littérature (cf 4.3)

4.2 Précurseur organométallique: le Zirconium Tert-Butoxide

Le Zirconium tert-butoxide (ZTB) est une molécule organométallique faisant partie de la famille des alcoxydes métalliques (Figure 19). Ce type de molécule a été développé par Bradley et al [41] dans les années 40 et a trouvé dans les années 60 des applications dans la synthèse d'oxyde métallique. La synthèse de cette molécule fut pour Bradley et al une découverte intéressante car c'est un liquide (à température et pression ambiantes) qui possède une volatilité bien supérieure aux autres composés de zirconium. Ceci est dû à la structure particulière des groupements alkyl ($C(CH_3)_3$) qui permettent de stabiliser la molécule en monomère. Les autres alcoxydes avec des groupements alkyls plus petits étant des dimères voire des trimères sont beaucoup moins volatiles voire même solides [41].

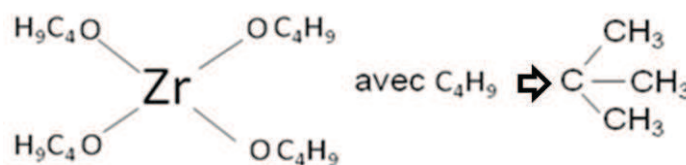
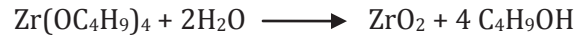


Figure 19: Molécule de zirconium tert-butoxide (ZTB)

Un des inconvénients du ZTB est sa sensibilité à l'humidité. Il s'hydrolyse en présence d'eau suivant la réaction [41] :



Le précurseur étant dénaturé en présence d'eau, il doit être manipulé obligatoirement sous boîte à gants (en atmosphère contrôlée sous gaz neutre).

Bien qu'elle soit la molécule la plus volatile des composés du zirconium elle ne possède cependant pas une pression de vapeur aussi importante que les organosiliciés, environ trente fois plus faible que celle du TEOS à 320°K (Figure 20). Il est intéressant aussi de remarquer la similitude de structure entre le TEOS et le ZTB. Les deux molécules sont composées d'un atome central lié à quatre oxygènes, lesquels sont liés à un groupement hydrocarboné. Dans le cas du ZTB le groupement hydrocarboné est pratiquement deux fois plus important (C_4H_9 pour le ZTB contre C_2H_5 pour le TEOS). Il sera alors intéressant de comparer les dépôts par plasma de ces deux types de molécules.

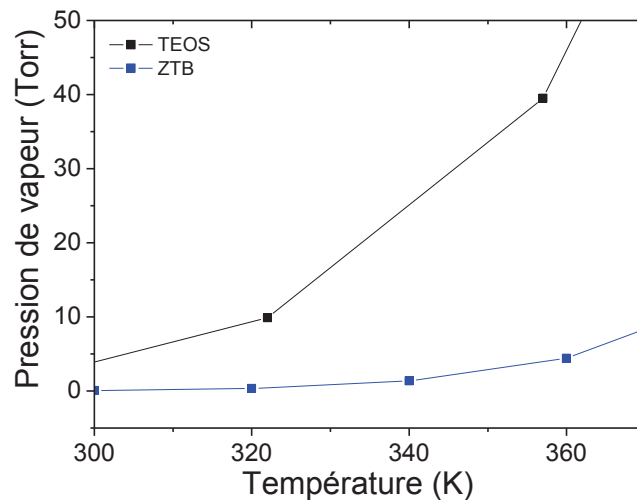


Figure 20: Pression de vapeur du TEOS et du ZTB [35].

4.3 Propriétés physico-chimiques et optiques des couches minces déposées à partir de ZTB

4.3.1 La zircone

Le ZTB a été utilisé à ses débuts pour le dépôt de zircone (ZrO_2) par CVD [41]. Ce précurseur permettait de synthétiser de l'oxyde de zirconium en couche mince, très intéressant pour ses nombreuses propriétés. En plus de ces propriétés optiques, citées plus haut, la zircone

peut être très dure (dureté > 10 GPa) [42], avoir une faible conductivité thermique (1-2 W/m/K) et avoir une bonne résistance à la corrosion [43][44][45].

Les couches de zircon peuvent se présenter sous forme amorphes ou cristallisées. Suivant la température à laquelle les couches sont déposées, le zircon peut croître sous différentes formes cristallines : monoclinique, tétragonale et/ou cubique (Figure 21) [46][47]. Ce sont elles qui définissent en grande partie les propriétés citées ci-dessus.

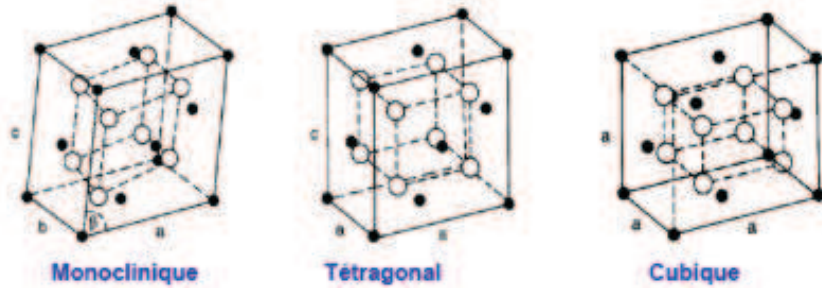


Figure 21: les trois différentes formes de cristallisation du ZrO_2 , sphère noir=Zr, sphère blanche=O

Les dépôts de zircon ont été appliqués dans de nombreux domaines industriels. Dans le domaine de l'aéronautique, ces dépôts ont été utilisés pour protéger les turbines de réacteurs dans le but de les durcir et de diminuer leur corrosion [43][45]. Dans le domaine médical, ils ont été utilisés pour diminuer l'usure des prothèses de hanche [48]. Pour des applications optiques ce matériau est utilisé comme couche à haut indice de réfraction pour la fabrication de filtre optique et d'antireflet en particulier [49][50][26].

Depuis les années 2000, l'intérêt des couches minces de zircon s'est fortement développé dans le domaine de l'électronique. En effet le ZrO_2 possède une forte permittivité électrique ($\kappa \approx 25$), et représente un des remplaçants potentiels de la silice (SiO_2) comme oxyde de grille dans les transistors CMOS [51][52][53][54][55].

Dans les parties qui suivent nous allons présenter les caractéristiques principales des dépôts à base de ZTB déposés à partir de trois procédés basse pression différents. La première partie sera consacrée à décrire les dépôts obtenus par CVD, la seconde par ALD et la troisième par procédés plasmas.

4.3.2 Dépôt par CVD

Les toutes premières recherches sur le dépôt à partir de ZTB ont été réalisées par CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur). Ce procédé consiste à exposer un substrat à une vapeur d'un ou plusieurs précurseurs gazeux. Le film se forme alors par réaction des molécules de gaz sur la surface du substrat chauffée ($T > 200^\circ C$) [56]. Le terme CVD englobe généralement tout procédé dans lequel un gaz est employé pour déposer une couche

mince. Ainsi on trouve dans cette catégorie le procédé IBCVD (Ion Beam assisted CVD ou CVD assisté par faisceau d'ions). Au lieu de chauffer le substrat, un bombardement ionique est appliqué à la surface pour activer les réactions chimiques menant au dépôt. Le dépôt par plasma est aussi désigné sous le terme de PECVD (Plasma Enhanced CVD ou CVD assisté par plasma) dans lequel la phase gaz est dans l'état plasma. Nous avons choisi dans notre exposé de traiter les procédés plasmas comme une catégorie à part entière.

Les recherches sur le dépôt par CVD à base de ZTB rassemblent peu de résultats sur les propriétés optiques. Par contre il y est décrit un grand nombre d'analyses sur la composition, la morphologie et la structure du matériau déposé qui nous seront utiles pour notre étude.

Ainsi en 1986, Y. Takakashi et al ont publié des résultats sur les dépôts à partir ZTB sur substrat de silicium [57]. Ils ont étudié les propriétés du matériau déposé pour différentes températures de substrat. L'application visée était le dépôt de ZrO_2 dopé au Magnésium pour ses propriétés électriques. En injectant du ZTB par l'intermédiaire d'un gaz vecteur (azote) et en le mélangeant à de l'oxygène, ils ont déposé un oxyde de zirconium, de forme tétragonale, transparent d'apparence, pour une température de dépôt de $350^\circ C$ et pour des pressions totales de gaz injectés de quelques Torr (flux $N_2=0.45\text{ml/s}$, flux $ZTB+N_2= 1.5\text{ml/s}$, flux $O_2=0.45\text{ ml/s}$). Ils ont observé qu'en augmentant la température du substrat ($>450^\circ C$) les dépôts devenaient opaques et de structure monoclinique. Aucune analyse chimique n'est reportée dans cet article.

Une équipe de chercheurs de Manchester, B. Gould et al [58], publia des résultats sur le même sujet en 1994. Ils ont étudié l'influence de la température sur la structure et la morphologie du dépôt dans les mêmes gammes de pression et de température utilisées dans les travaux de Y. Takakashi et al. Il apparait que le changement de structure cristalline s'accompagne d'une évolution de la morphologie du dépôt. A « faible » température ($350^\circ C$), le dépôt de ZrO_2 est faiblement cristallisé. Le spectre XRD montre de larges pics qui pourraient correspondre à plusieurs formes cristallines. Les images de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) font apparaître un dépôt sans structure apparente et présentant des nano-craquelures (Figure 22). Les films déposés à plus haute température ($450^\circ C$) sont fortement cristallisés, sous la forme monoclinique. Les images MEB de la surface laissent apparaître des particules de même taille sur toute la surface du dépôt. Ces particules correspondent à une agglomération de cristallites de quelques dizaines de nanomètres (Figure 21).

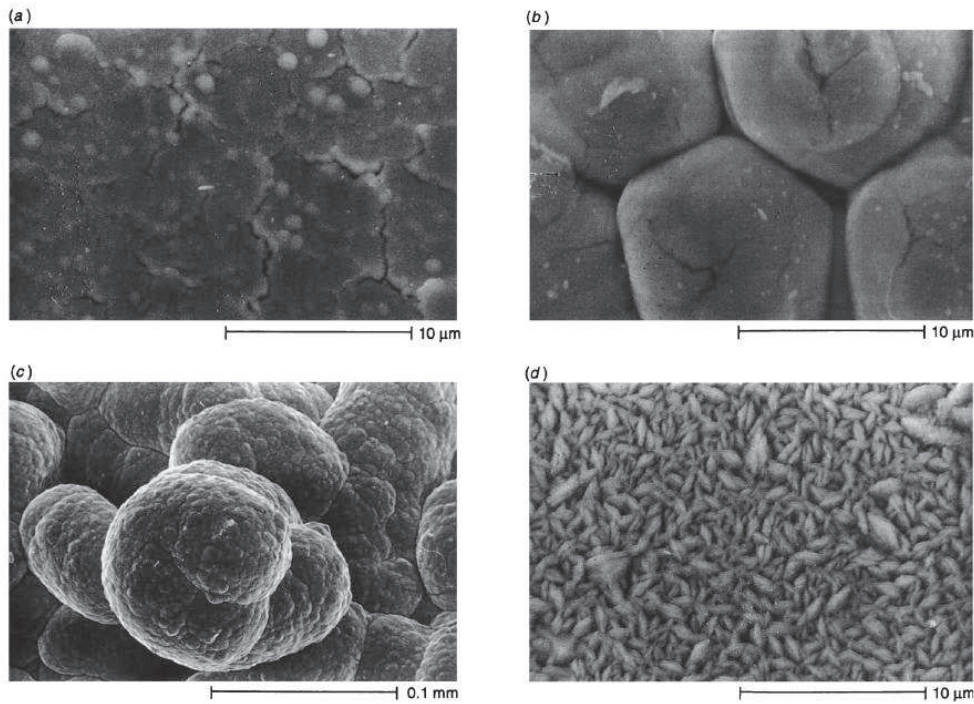


Figure 22: Images MEB de la surface de film de ZrO_2 déposé sur du quartz: (a) 350 °C, (b) 400 °C, (c) 450 °C and (d) 1 500 °C. Travaux de B. Gould et al [58]

Quelques années plus tard, en 1999, Cameron et al ont publié des travaux plus détaillés sur le dépôt à partir de ZTB [43]. L'application était le recouvrement de membranes d'alumine (Al_2O_3) nano-poreuses utilisées pour le filtrage de produits issus de réacteurs industriels. Le but était d'augmenter la résistance à la corrosion de ces membranes. L'étude a été réalisée pour une gamme de température allant de 243°C à 703°C, pour des pressions de 45 à 55mTorr et sans utiliser de dioxygène. Ils ont quantifié la contamination en carbone des couches et ont déterminé que suivant la température de dépôt le **taux de carbone était compris entre 2.8 et 13.8%** (Tableau 3). Du point de vue de leur structure, les dépôts sont formés de grains de différentes formes (monoclinique, tétragonale, cubique) orientés de façon aléatoire quelle que soit la température. Ils ont calculé un indice de réfraction par spectroscopie ellipsométrique égale à 2.03 ± 0.17 à 632 nm.

Température du substrat (°C)	Pourcentage de carbone dans le film (%)
378	2.8
378	2.8
403	3.8
453	2.8
453	3.1
453	8.6
453	11.7
503	11.7
503	13.8
553	10.3

Tableau 3: Pourcentages de carbone incorporé dans des films déposés par CVD à base de ZTB mesurés par Spectroscopie Auger. Travaux de Cameron et al [43]

Durant les années 2000, une équipe espagnole de l'institut des matériaux de Séville s'est lancée dans l'étude des dépôts à partir de ZTB sur substrat de silicium par CVD induite par bombardement ionique, IBCVD (Ion Beam induced Chemical Vapor Deposition). Deux publications ont été rédigées dans lesquels de nouvelles analyses de couches sont présentées [37][38].

Dans le premier article édité en 2001 [37], ils ont étudié l'influence de l'ajout d'Ar dans le mélange ZTB+O₂ sur la structure et les propriétés optiques des dépôts pour une pression totale de travail égale à 0.4 mTorr ($P(\text{ZTB})=0.03\text{mTorr}$, $P(\text{O}_2)/P(\text{Ar})=10$) et un bombardement d'ions accélérés sous 400V.

Sans Ar, ils obtiennent un matériau avec un ratio O/Zr très proche de 2, composé d'un mélange des phases monoclinique et cubique dans différentes orientations. D'un point de vue morphologique la surface est composée de grains sphériques d'une quarantaine de nanomètres de diamètre (Figure 23). Une image de la tranche du dépôt révèle un profil homogène, sans structure apparente (Figure 24). La valeur de l'indice de réfraction est égale à 2,2 (à 660 nm) et la transmission dans le spectre visible est supérieure à 80% (Figure 25).

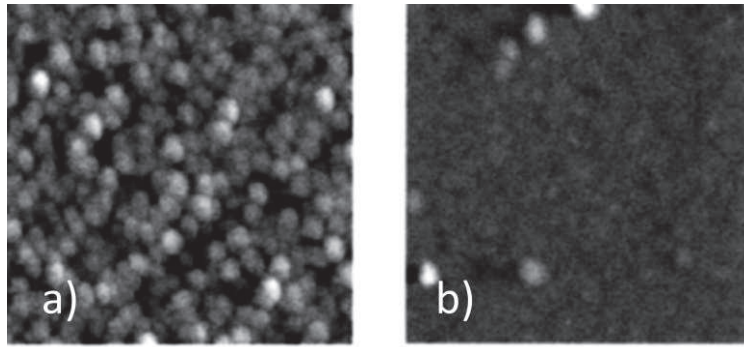


Figure 23: Image AFM de la surface de films de ZrO_2 déposés par IBCVD à base de ZTB+ O_2 a) sans Ar b) avec Ar [37]

En rajoutant de l'argon dans le mélange ZTB+ O_2 , les caractéristiques des dépôts changent de façon significative :

- Le rapport O/Zr passe de 2 à 1,9.
- De l'Argon piégé dans le volume du film est détecté.
- Au niveau de la structure, le mélange de phase passe de monoclinique+cubique à tétragonale+cubique.
- Au niveau de la morphologie, la densité de grains sphériques présents en surface diminue fortement (Figure 23)
- La transmission de ces films a aussi changé par l'ajout d'Ar ; elle diminue aux alentours de 60% pour les hautes longueurs d'ondes (650-800nm) et chute progressivement pour atteindre quelques pourcents à 300nm(Figure 25)

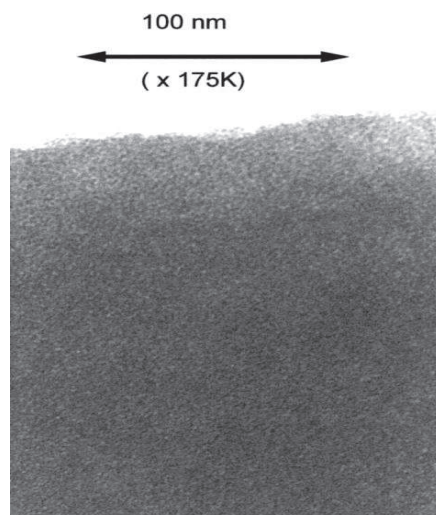


Figure 24: Image MET de la tranche d'un film de ZrO_2 déposé par IBCVD à base de ZTB+ O_2 [37]

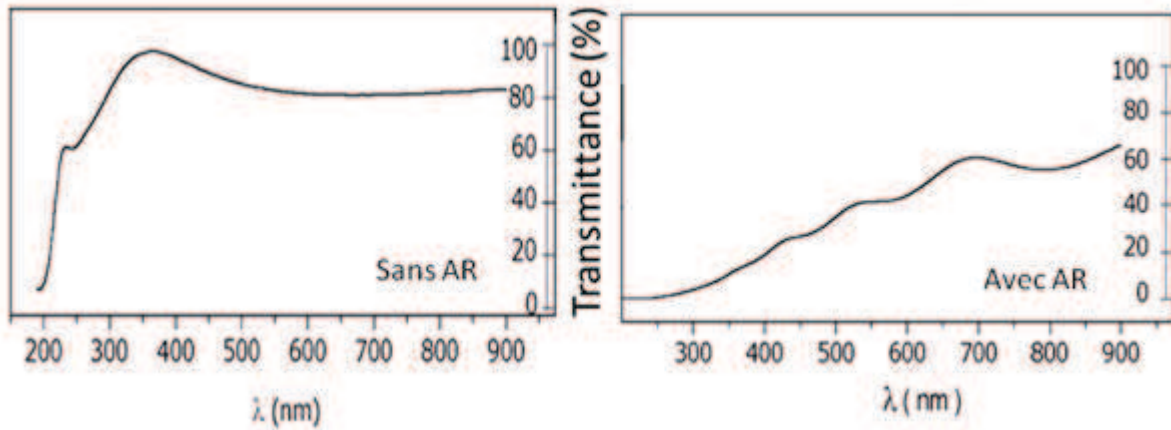


Figure 25: Transmission dans le spectre des films de ZrO_2 déposés par IBCVD à base de ZTB+ O_2 avec et sans Ar [37]

Dans un second article paru en 2007 [38], des analyses supplémentaires sur la composition chimique des films déposés à partir de ZTB sont présentées. Les conditions d'élaboration diffèrent du premier article publié en 2000. Le mélange gazeux est beaucoup plus riche en Ar (80%Ar, 20% O_2) et la pression totale (ZTB+Ar+ O_2) est plus élevée (0.76mTorr). Les quantités d'hydrogène et de carbone présentes dans le dépôt ont été mesurées et égales à 5% et 15% respectivement. Ces résultats ont été corrélés avec l'apparition des liaisons chimiques **C=O**, **C-O** et **OH** (Figure 26). L'indice de réfraction de ces films contenant des quantités non négligeables de carbone et d'hydrogène est compris entre 1.95 et 2.1 (à 550 nm).

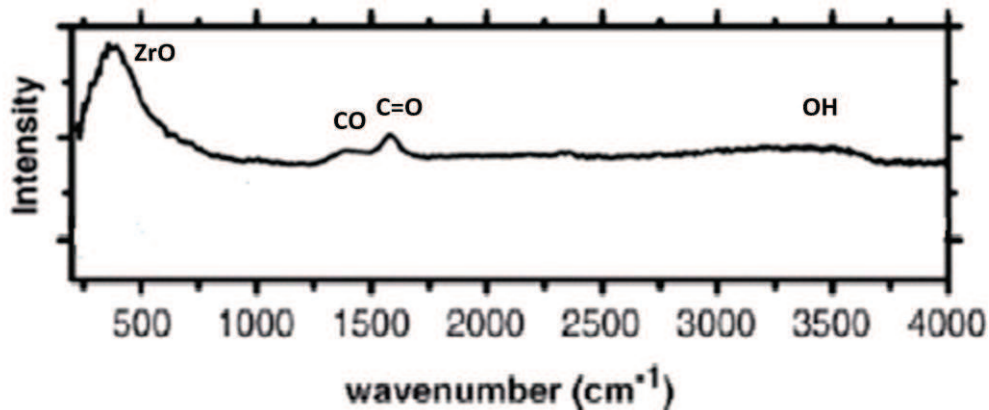


Figure 26: Spectres FTIR d'un film déposé à base de ZTB+ O_2 +Ar par IBCVD, 0.76 mTorr [38]

Ainsi, ces travaux montrent que les spécificités et les paramètres d'un procédé CVD jouent un rôle très important sur les différentes caractéristiques d'un film. Les films déposés à partir de ZTB par CVD sont polycristallins. On retrouve majoritairement les formes tétragonale, monoclinique et cubique. Le carbone et l'hydrogène provenant du ZTB s'incorporent dans le dépôt en formant des liaisons de types CO et OH. Les films peuvent aussi bien être transparents qu'opakes et leurs indices de réfraction varient entre 1.95 et 2.2 (entre 550 et 660 nm).

4.3.3 Dépôt par ALD

Dans les années 90 des études ont été menées sur le dépôt à partir de ZTB par ALD (Atomique Layer Deposition)[59]. Cette technique consiste à faire adsorber séquentiellement sur le substrat le précurseur et les espèces oxydantes et ainsi de faire croître le film couche par couche. Chaque cycle d'adsorption est séparé par une phase de pompage jusqu'à atteindre le vide limite. L'avantage de cette technique est de déposer des couches avec un minimum de défauts. L'inconvénient est que les vitesses de dépôt sont très lentes (qq nm/min) [59].

Les dépôts à partir de ZTB par ALD présentent une singularité au niveau de leur structure. En effet en 2001, J.P Chang et al publièrent leurs travaux dans lesquels ils décrivent des couches minces de ZrO_2 obtenues sur un substrat de silicium chauffé entre 300°C et 490°C [53]. Ces couches sont réalisées par expositions alternées de ZTB (15 à 90s) et de O_2 (20s) séparées chacune par une phase de pompage. L'azote est utilisé comme gaz vecteur du ZTB ($P(ZTB+N_2)=0.2\text{mTorr}$) . Dans ces conditions, une contamination en carbone en surface est détectée qui ne se retrouve pas en volume. L'analyse de la structure des films a montré que le ZrO_2 est **amorphe**. L'indice de réfraction est égal à 2.1.

B.H Lee et al [60] en 2010 observent la même structure **amorphe** des films déposés à partir de ZTB par ALD. Cependant, le procédé est un peu différent de celui de Chang: ils utilisent une source ultra violet qui assiste la croissance du dépôt ainsi que de la vapeur d'eau à la place du O_2 comme gaz oxydant (UV-ALD). Ces spécificités permettent de réaliser des dépôts sans chauffer le substrat. Ils ont ainsi réussi à déposer sur un substrat de polymère PET sans l'endommager. Ces dépôts ne contiennent pas de carbone et sont homogènes.

Il semble donc que l'ALD permette de déposer des couches amorphes et sans contamination carbone ce qui n'avait pas été observé dans le cas des dépôts par CVD. Nous allons maintenant discuter des quelques résultats obtenus en dépôt par plasma.

4.3.4 Dépôt par plasma

Une des premières publications sur le dépôt par procédé plasma à partir de ZTB est issue des travaux de Colpo et Rossi et al en 2000 [48]. L'objectif était de déposer des couches minces dures de ZrO_2 pour le renfort de prothèses médicales. Le procédé utilisé était un réacteur plasma à couplage inductif (ICP, Inductively Coupled Plasma). Les dépôts sont réalisés avec un mélange gazeux d'Ar, d' O_2 et de ZTB, à des pressions comprises entre 95 et 125 mTorr, sur un substrat chauffé entre 280°C et 350°C. Le porte substrat est polarisé à l'aide d'un générateur radio fréquence (RF:13.56 Mhz). Les dépôts obtenus apparaissent sans contamination carbone avec une cristallinité qui dépend de la polarisation du porte substrat. Ainsi les dépôts sans

polarisation sont amorphes et s'organisent en une structure majoritairement tétragonale lors de l'application de la polarisation. La grande différence concerne surtout la morphologie: Les dépôts sont en effet **colonnaires**. Ce sont donc les premiers à observer des colonnes dans les dépôts à base de ZTB. On peut noter que les films colonnaires de ZrO_2 sont fréquemment observés mais avec d'autres types procédés de dépôts comme par exemple l'évaporation ou la pulvérisation de cible de ZrO_2 [61][42][62][63].

Cho et al [64][65] ont étudié les dépôts par plasma de ZTB avec un réacteur micro-onde à résonance cyclotronique électronique (RCE) en 2003. Leur étude avait comme objectif de déposer des couches minces possédant des constantes diélectriques élevées. Ce procédé fonctionne dans la gamme de la dizaine de mTorr, avec des puissances injectées de l'ordre de la centaine de Watts et sans chauffage intentionnel du porte substrat. Le mélange gazeux est composé de ZTB et de O_2 avec l'Ar comme gaz vecteur du ZTB. La « contamination » en carbone et hydrogène des dépôts a été étudiée par spectroscopie infra-rouge en fonction du taux de O_2 en mélange avec le ZTB. Elle a été identifiée sous la forme de liaisons **CH, C=O et OH**. La liaison C=O est présente sous forme de carbonate (CO_3^{2-}). Plus la quantité de O_2 injectée est importante moins les liaisons CH sont présentes et plus les liaisons C=O le sont (Figure 27). Sans chauffer l'échantillon, des films polycristallins composés d'un mélange présentant des formes tétragonale et monoclinique sont obtenus. Morphologiquement les dépôts paraissent homogènes et sans structures apparentes.

Il est intéressant de noter que par procédé plasma des singularités sont observées. Dans le cas des travaux de Colpo et al [48], les dépôts sont colonnaires et amorphes. Dans le cas de Cho [64], les dépôts sont homogènes et polycristallins. Bien entendu ces différences sont à relier aux conditions d'élaboration qui diffèrent sensiblement. Les procédés n'utilisent pas le même type de source et ne fonctionnent pas à la même pression. Les densités d'espèces et leurs énergies n'étant sûrement pas les mêmes, la composition, la morphologie et les propriétés des films apparaissent donc très différentes.

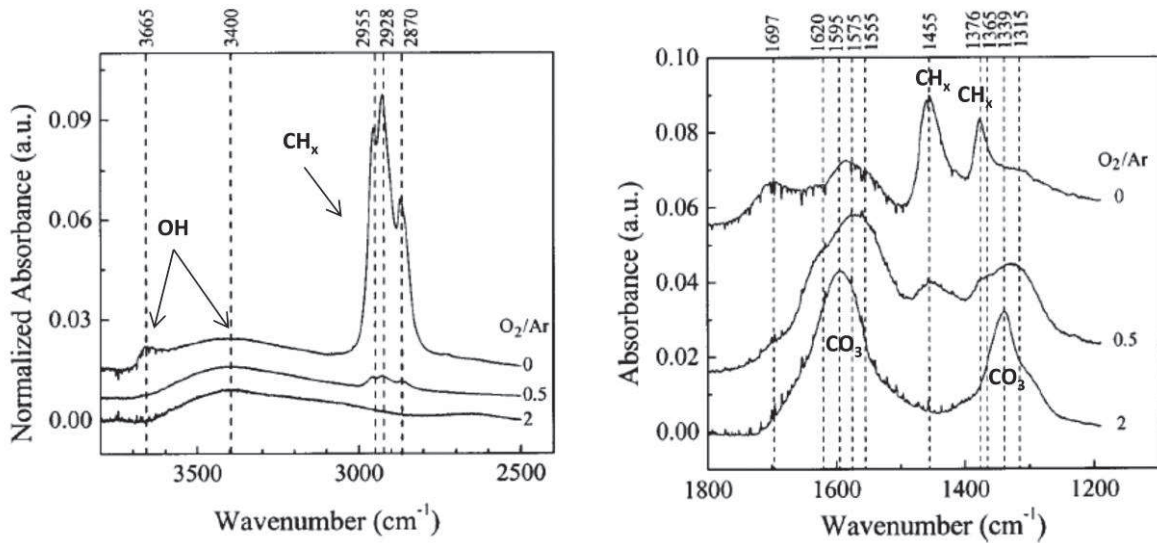


Figure 27: Spectres FTIR de films déposés à base de ZTB+O₂+Ar, 40 mTorr, pour différents taux de O₂ [64]

4.3.5 Discussions sur les propriétés des films

Nous avons mis en évidence que la composition, la cristallinité et la morphologie d'un film déposé à partir de ZTB sont très dépendantes des conditions d'élaboration. En conséquence les propriétés optiques dépendent elles aussi des conditions d'élaboration. L'ensemble des informations bibliographiques a été rassemblé dans le Tableau 4. Les auteurs ne présentant pas les mêmes analyses et utilisant des procédés différents il est difficile de trouver les liens qui existe entre les propriétés physico-chimiques et les propriétés optiques des dépôts. Cependant quelques tendances se dégagent.

Notons tout d'abord que la molécule de zirconium tert-butoxide possède beaucoup de carbone et d'hydrogène : pour un atome de zirconium, il y a 4 atomes d'oxygène, 16 atomes de carbone et 36 atomes d'hydrogène. Il apparaît alors nécessaire d'utiliser un gaz oxydant (O₂ ou H₂O) afin de pouvoir éliminer le carbone et l'hydrogène des films. Dans les travaux de Cameron [43], il n'y a pas de gaz oxydant et l'on peut constater que quelles que soient les conditions de dépôts des quantités non négligeables de carbone sont détectées. Ce fait se vérifie dans les travaux de Cho dans lesquels les parties hydrocarbonées disparaissent à partir d'un certain taux d'O₂ mélangé au ZTB à pression constante. Cette tendance est similaire à celle observée pour des dépôts obtenus à partir d'organosiliciés (comme cela a été expliqué au paragraphe 2.2). De plus, il existe une relation entre l'indice de réfraction et la quantité de carbone et d'hydrogène que contient le dépôt. Plus le dépôt contient du carbone et d'hydrogène plus l'indice de réfraction est bas.

Auteurs	Procédés et Conditions expérimentales	Morphologie	Cristallinité	Composition	Propriétés optiques
Takakashi 1986	CVD Ts=350°C 1-10 Torr de ZTB Ts>450°C		Tétraogonale Monoclinique		Transparent Opaque
Gould CVD 1994	CVD Ts=350°C 1-10 Torr de ZTB Ts>450°C	Surface non rugueuse Particules en surface	Cubique, tétraogonale et orthorhombique Monoclinique		
Cameron 1999	CVD Ts=375°C 45-55 mTorr Ts=450°C		Tétraogonale, cubique et monoclinique	C<3% , O/Zr=1.6 C>10%	n=2.03±0.17
Holgado 2000	IB-CVD 0.4 mTorr de O ₂ +ZTB 0.4 mTorr de O ₂ +ZTB +Ar	Surface: grains sphériques 40nm Coupe : Homogène	Monoclinique et cubique Tétraogonale+cubique	O/Zr≈2 O/Zr≈1.9	n=2.2, Transparent Opaque
Ferrer 2007	0.76 mTorr de O ₂ +ZTB +Ar			C=5%, H=15% Liaison CO, C=O et OH	1.95<n<2.1
Chang 2001	ALD 0.2mTorr de ZTB puis 0.2mTorr de O ₂ Ts =300-490°C		Amorphe	Carbone en surface mais pas en volume	n=2.1
Lee 2010	ALD 2 Torr de ZTB puis 2 Torr de H ₂ O Ts= température ambiante	Coupe : Sans structure apparente	Amorphe	Pas de carbone	
Colpo 2000	Plasma ICP 95-125mTorr de O ₂ +ZTB +Ar 280<Ts<350°C	Coupe: colonnes	Amorphe (sans polarisation) Tétraogonale (avec polarisation)	Pas de carbone	
Cho 2003	Plasma ECR 20 mTorr de O ₂ +ZTB +Ar Ts=température ambiante	Coupe: Sans structure apparente	Tétraogonale +monoclinique	Carbone pour de faible taux d'O ₂ Liaison CO,C=O, CH, OH	

**Tableau 4: Propriétés physico-chimiques et optiques des couches minces déposées à partir de ZTB par CVD,⁵¹
ALD et Plasma, Ts=Température du substrat, n=indice de réfraction**

Dans les travaux d'Holgado et Ferrer [38][37], un dépôt de ZrO_2 pur possède un indice de réfraction égal à 2.2 alors que les dépôts de type $ZrO_xC_yH_z$ possèdent des indices compris entre 1.95 et 2.1. Notons aussi que les travaux de Cameron [43] pour des dépôts contenant entre 2.8 et 13.8 % de carbone, les indices sont égaux à 2.03 ± 0.17 . Concernant la cristallinité, il est difficile de tirer des conclusions. Théoriquement l'indice de réfraction est dépendant de l'état cristallin. Le ZrO_2 tétragonale a un indice égal à 2.16 et le ZrO_2 cubique un indice égal à 2.19 [66].

5 Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence que le procédé de dépôt par plasma à partir d'un réacteur PMM-RCER est une solution attractive pour le traitement du système optique pixellisé développé par ESSILOR. En effet il répond aux exigences du système :

- Réaliser des traitements à basse température
- Proposer une large gamme de matériaux (par la maîtrise des paramètres expérimentaux)
- Permettre une industrialisation (traitement de grandes surfaces, vitesses de dépôt relativement élevées)
- Réaliser des dépôts de films transparents, bas indice de réfraction et à propriété barrières (HMDSO)

Dans cette étude en particulier, nous avons montré qu'il était intéressant pour l'amélioration du système pixellisé de déposer des films antireflet ayant des propriétés barrières. Nous avons donc sélectionné un précurseur liquide, le ZTB, avec lequel nous envisageons de déposer des couches possédant un indice de réfraction élevé, nécessaire à la fabrication d'un antireflet.

Nous avons listé les propriétés physico chimiques et optiques des couches déposées à base de ZTB par différents types de procédés (CVD, ALD, Plasma). Il apparait que :

- le taux de carbone introduit dans les couches semble être un bon moyen de contrôler l'indice de réfraction.
- Ce taux semble être contrôlable par la quantité de gaz oxydant avec lequel le ZTB est mélangé.
- La structure des films peut être amorphe ou cristalline et leur morphologie homogène ou colonnaire. Ceci peut avoir des conséquences sur les propriétés optiques et barrières.

L'influence du taux de O_2 sur les propriétés physico-chimiques, la morphologie et la cristallinité sera donc étudiée.

Ainsi, après avoir défini les notions nécessaires à la poursuite de ces travaux, les dispositifs expérimentaux utilisés pour cette étude seront présentés dans la prochaine partie.

Deuxième chapitre

Deuxième chapitre: dispositifs expérimentaux et outils de diagnostics

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation et la caractérisation des couches minces étudiées dans cette thèse.

Tout d'abord, le réacteur de dépôt PMM-RCER sera présenté. Son principe de fonctionnement, introduit au premier chapitre, sera détaillé. Chaque partie du réacteur sera ensuite décrite : système d'injection des gaz, porte substrat (position, polarisation et température), systèmes de pompage et de mesures de pression.

Ensuite nous aborderons les différents outils de caractérisations utilisés pour identifier la composition chimique des films, leurs caractéristiques physiques (morphologie et topographie) ainsi que leurs propriétés optiques, barrières et mécaniques. La nature des films a été identifiée de manière qualitative et quantitative par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) et par spectroscopie de photoélectron par rayon X (XPS). La morphologie et la topographie ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). Ces connaissances de base, sur la nature et les caractéristiques physiques des films, ont permis d'interpréter et de comprendre les propriétés des films (optiques, barrières et mécaniques). Les propriétés optiques ont été mesurées par spectroscopie ellipsométrique (indices optiques) et par spectrophotométrie (transmission dans le domaine visible (400-800nm), i.e transparence). Les propriétés barrières à l'oxygène ont été mesurées grâce à un perméamètre à l'O₂. Les propriétés mécaniques ont été déterminées par nano-indentation.

1 Réacteur et procédé PMM-RCER

Le réacteur RCER utilisé dans cette étude est une source plasma fonctionnant à basse pression (0,5-2,5 mTorr) et capable de générer des plasmas de fortes densités électroniques ($n_e \approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) [16][17]. Ce réacteur a été utilisé à l'origine dans le cadre de la gravure du silicium, en vue d'une application microélectronique, au CNET de Grenoble (Centre National des Télécommunications). Ce n'est que plus tard qu'il a été installé au sein du laboratoire et mis à profit pour les dépôts de couches minces à partir de monomères organosiliciés [3][5]. Le principe de fonctionnement du réacteur RCER est basé sur un phénomène dit de Résonance Cyclotronique Electronique (RCE).

1.1 Principe de la RCE

Le principe d'excitation d'un plasma par RCE [16][17] repose sur le couplage d'une onde électromagnétique micro-onde et d'un champ magnétique statique. La fréquence de l'onde électromagnétique est accordée sur la fréquence de giration des électrons autour des lignes de champ créées par le champ magnétique statique.

Ainsi, les électrons primaires qui créent et entretiennent le plasma subissent deux forces (Figure 28):

- La force de Laplace $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B}$, avec \vec{v} la vitesse de la particule ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), qui leur confère une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique statique. Leur fréquence de giration est $f_e = qB/2\pi m$ où \vec{B} est le champ magnétique en Tesla, q et m la charge et la masse de l'électron respectivement.
- Une force électromotrice égale à $\vec{F} = q\vec{E}$. Cette force est due au champ électrique associé à l'onde électromagnétique ($\vec{E} \perp \vec{k}$) de fréquence f_{onde} . L'onde se propage dans la direction du vecteur unitaire \vec{k} .

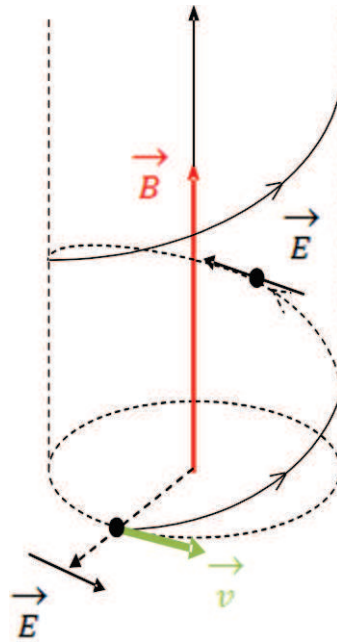


Figure 28: Trajectoire de l'électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant.

Lorsque la condition de résonance est établie ($f_e = f_{onde}$), les électrons, dont la giration est inscrite dans un plan perpendiculaire à \vec{B} , voient en permanence le champ \vec{E} de l'onde qui tourne à la même fréquence et dans le même plan. \vec{E} est alors colinéaire à \vec{v} . Les électrons voient un champ \vec{E} constant et sont donc continûment accélérés, tant qu'ils restent dans la région où le champ \vec{B} induit une fréquence de giration égale à la fréquence du champ micro-onde. Ce phénomène, appelé Résonance Cyclotronique Electronique (RCE), génère une zone où les électrons sont très fortement accélérés et permet à ces derniers d'acquérir des énergies élevées (quelques dizaines d'eV).

Dans ce réacteur, la fréquence du champ micro-onde f_{onde} est de 2,45 GHz. La RCE a donc lieu quand $f_e = f_{onde}$, soit là où règne un champ magnétique $B = 2\pi f m/q = 875$ Gauss.

Par ailleurs, le champ magnétique permet aussi de confiner les électrons "chauds", ce qui a pour conséquence d'augmenter leur durée de vie et donc la probabilité de collision avec une espèce neutre.

L'utilisation de la RCE ne peut se faire qu'à très basse pression (quelques mTorr). Il est en effet essentiel que les électrons chauds aient un libre parcours moyen suffisant pour subir plusieurs collisions avec les molécules de gaz, et de ce fait ioniser fortement le gaz. D'autre part, la faible pression favorise la diffusion des espèces neutres réactives vers le centre du réacteur.

1.2 Création du plasma et zones caractéristiques d'un réacteur PMM-RCER

Pour exploiter ce phénomène de RCE, le réacteur est constitué d'une chambre cylindrique en acier inoxydable autour de laquelle sont répartis huit aimants permanents aux polarités alternées nord et sud (Figure 29). 8 antennes micro-ondes sont disposées parallèlement et en vis-à-vis des aimants.

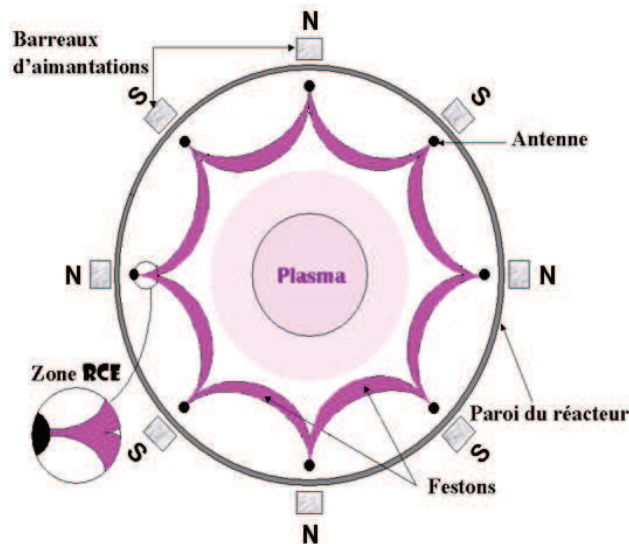


Figure 29 : Vue de dessus du réacteur PMM-RCER et schéma des régions caractéristiques du plasma

On distingue sur la Figure 29 différentes zones caractéristiques dans la décharge :

- **Les zones de RCE**, situées devant chaque antenne, dans la région où le champ magnétique est égal à 875G. C'est dans cette zone que les électrons "chauds" sont créés. La position de cette zone dépend fortement du type et donc de la puissance des aimants.
- **Les festons**, zone de fort champ magnétique piégeant les électrons chauds. Les processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation des molécules de gaz se font majoritairement dans les festons, de par la présence des électrons chauds. Ceci explique la forte luminosité de ces régions.
- **La zone de plasma de diffusion** vers laquelle diffusent les espèces neutres créées dans les festons. On trouve aussi dans cette zone des électrons secondaires de faibles énergies, issus des réactions d'ionisation, et des ions. C'est une région globalement neutre où le champ magnétique est faible. Les particules chargées n'y subissent ni l'effet du champ électromagnétique, ni l'effet du champ magnétique.

Le terme « Plasma Multipolaire Micro-onde » prend ici tout son sens : chaque couple aimant+antenne constitue un pôle. L'ensemble constitue une cage multipolaire qui sert à créer le plasma et à confiner les espèces chargées. Le couplage est réparti au niveau de chaque pôle, d'où le nom de RCER pour RCE « Répartie ».

1.3 Description du Réacteur PMM- RCER

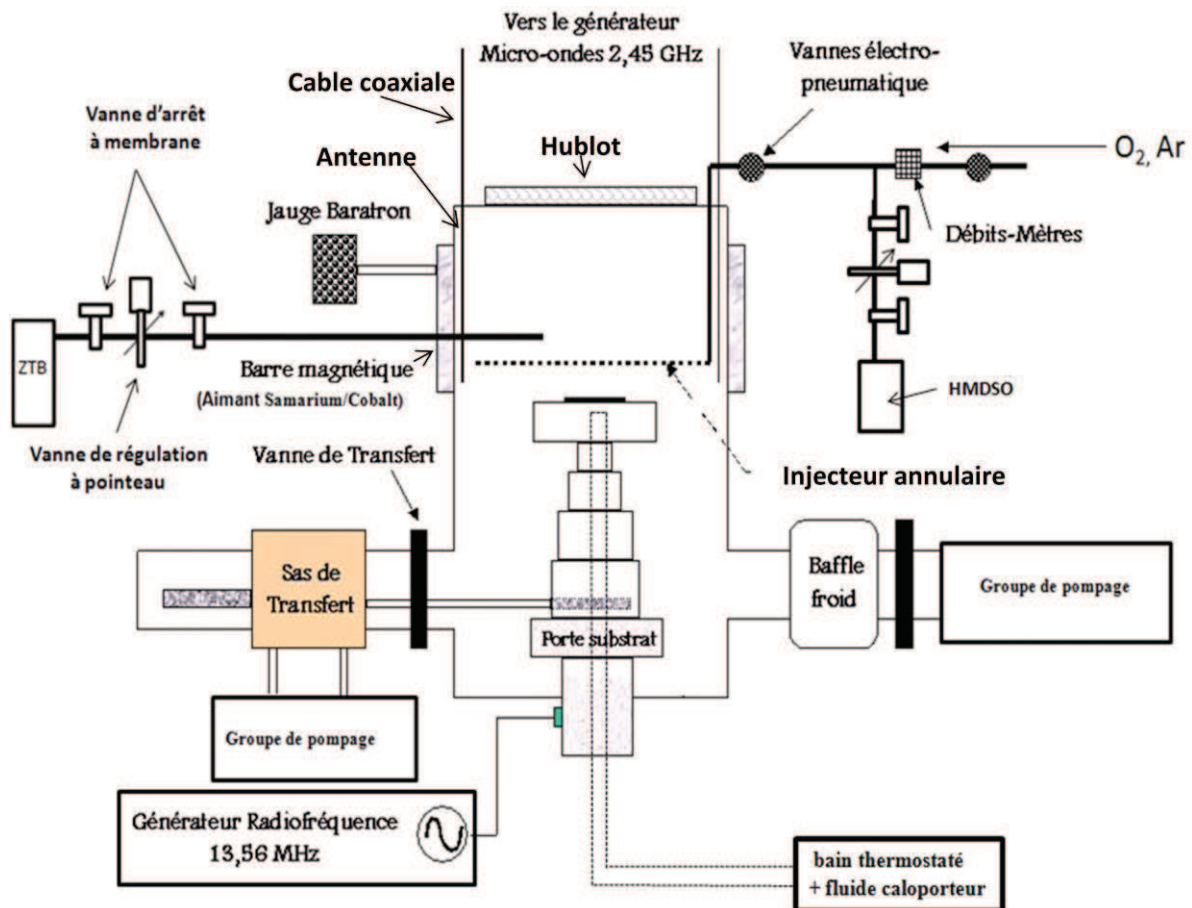


Figure 30: schéma du réacteur PMM-RCER

L'enceinte principale du réacteur (cf Figure 30) est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 250 mm de diamètre intérieur et de 300 mm de hauteur. Les 8 aimants en Samarium-Cobalt sont disposés régulièrement à l'extérieur du réacteur, en contact avec la paroi et assurent, comme nous l'avons vu, le confinement magnétique et le champ requis au couplage RCE (875 Gauss à 2,45 GHz). Les antennes, en acier inoxydable, sont placées à l'intérieur et sont disposées en regard de chaque aimant, parallèlement à ceux-ci. La zone RCE se situe devant les antennes, ce qui limite le bombardement des antennes par les espèces chargées. Ceci permet de diminuer la pollution métallique liée à la pulvérisation.

Le signal micro-onde est injecté au moyen d'un générateur SAIREM (GMP12KED) délivrant une puissance maximale de 1200 W. L'onde est ensuite équi-répartie sur les huit antennes grâce à un répartiteur de puissance et une adaptation d'impédance manuelle (double stub).

La puissance micro-onde appliquée génère une élévation de la température des antennes et des parois du réacteur. Afin de limiter ce phénomène, un système de circulation d'eau dans les antennes (formés de tubes coaxiaux) et sur les parois de l'enceinte du réacteur permet de refroidir l'ensemble efficacement.

1.3.1 Systèmes d'injection des gaz

Suivant le gaz injecté plusieurs systèmes d'injection doivent être considérés:

- Pour les « gaz classiques », c'est-à-dire à l'état gazeux dans les conditions standard d'utilisation, tel que le O₂ et l'Ar, l'injection dans l'enceinte est réalisée grâce à un tore perforé, placé à mi hauteur de la zone de décharge. Cet injecteur annulaire (cf Figure 30) fournit une alimentation identique et homogène de chaque feston, et permet donc d'obtenir un plasma homogène [67]. Un débitmètre massique est placé sur chaque ligne de gaz afin de réguler les débits injectés, affichés sur un panneau de contrôle.
- L'injection du précurseur organosilicé, l'HMDSO, fait l'objet d'un circuit particulier (cf Figure 30), dans la mesure où ce dernier est liquide à pression et température ambiante. Le ballon contenant l'HMDSO ainsi que le circuit attenant sont chauffés au moyen d'un fil chauffant alimenté par un rhéostat, ceci afin d'augmenter la pression de vapeur saturante et d'éviter une recondensation dans le circuit. Le contrôle de son débit se fait grâce à une vanne à pointeau millimétrique situé entre le réservoir contenant l'HMDSO et le réacteur. En pratique, la régulation du débit se fait par une mesure de pression dans l'enceinte du réacteur (une vitesse de pompage et une pression constantes correspondent à un débit constant). Ainsi, avec ce type d'injection, il est possible de stabiliser une pression de vapeur d'HMDSO allant de 0.01 mTorr (limite de mesure) à 10 mTorr. L'HMDSO est injecté dans l'enceinte du réacteur par l'intermédiaire du même anneau d'injection utilisé pour injecter les «gaz classiques».
- La ligne d'injection du précurseur organométallique (Figure 30 et Figure 31), le ZTB, est légèrement différente de celle de l'HMDSO. Ce précurseur est liquide à pression et température ambiante, comme l'HMDSO, mais possède une pression de vapeur beaucoup plus faible et une sensibilité à l'humidité importante (cf chapitre 1). Il a donc été

nécessaire de concevoir un système d'injection particulier, basé sur le même principe que l'injection de l'HMDSO mais avec cependant quelques différences :

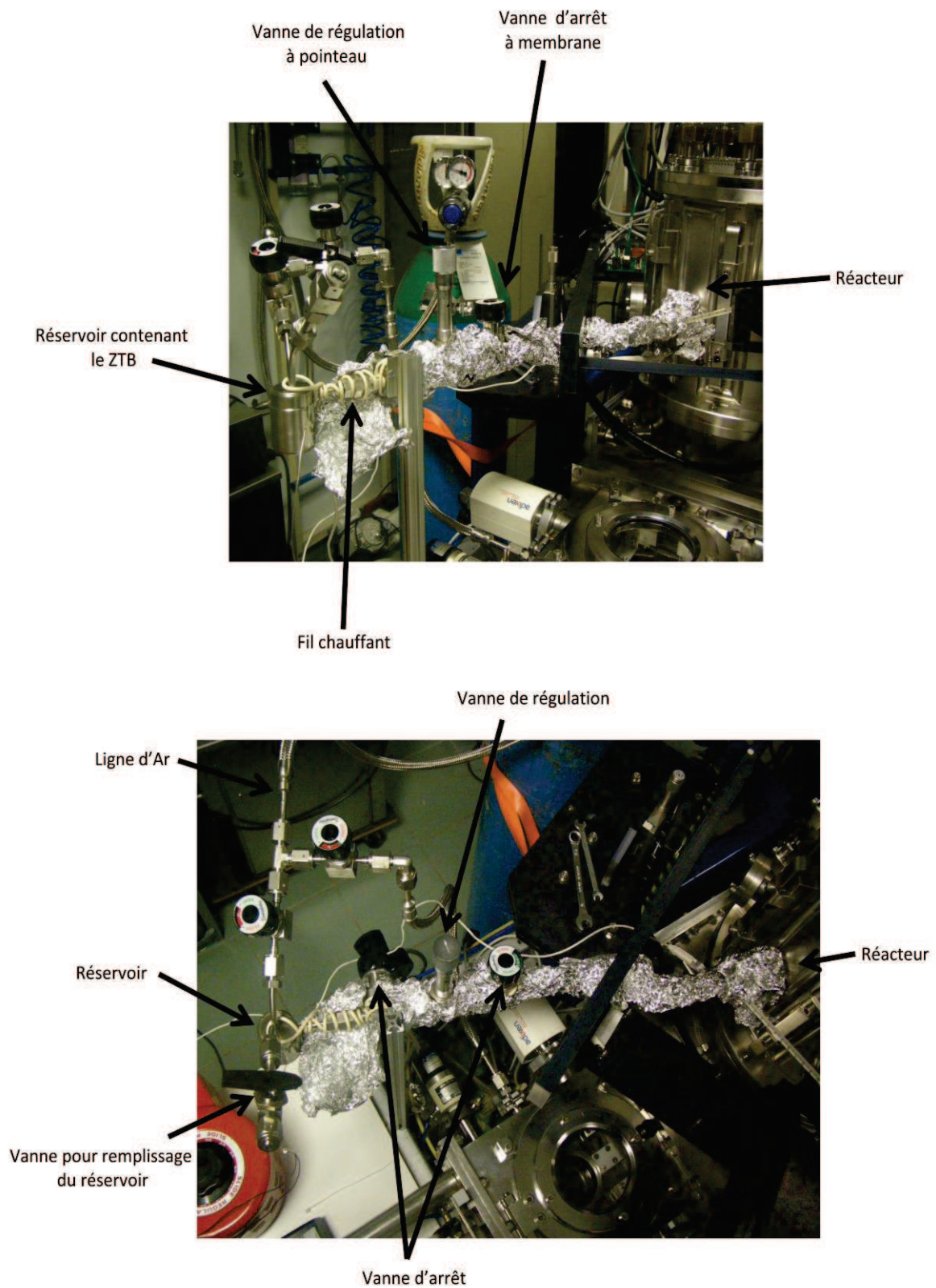


Figure 31: photographies de la ligne d'injection du ZTB

- Cette nouvelle ligne d'injection est plus courte, afin d'avoir le moins de perte de charge possible et ainsi obtenir une pression de ZTB suffisante dans l'enceinte.
- Elle est entièrement composée d'éléments métalliques (réservoir, joints, vannes) afin que le système soit le plus étanche possible.
- Comme dans le cas de l'HMDSO, la ligne et le réservoir sont chauffés par un fil chauffant. La température du réservoir a été fixée à 75°C et la température de la ligne à 105°C. Ces conditions ont été choisies lors d'essais dans lesquels la pression stabilisée a été optimisée. Le but était de stabiliser la plus haute pression possible et de pouvoir la réguler. Ces essais ont permis d'injecter une pression stabilisée et contrôlable de 0.01 à 0.25 mTorr de ZTB (avec une vitesse de pompage maximale).
- Une ligne de gaz neutre (Ar), directement connectée au réservoir a été rajoutée dans le but de stocker le ZTB à la pression atmosphérique sous atmosphère inerte lorsque la ligne d'injection n'est pas en fonctionnement. Ceci permet d'éviter une rentrée d'air chargé d'humidité dans le réservoir lorsqu'il est en vide statique.
- La ligne d'injection entre dans le réacteur par un passage latéral et se termine au niveau du porte substrat (Figure 32). L'anneau d'injection utilisé pour injecter les autres gaz n'a pas été utilisé ici, car n'étant pas chauffé, le ZTB risquait de se condenser.

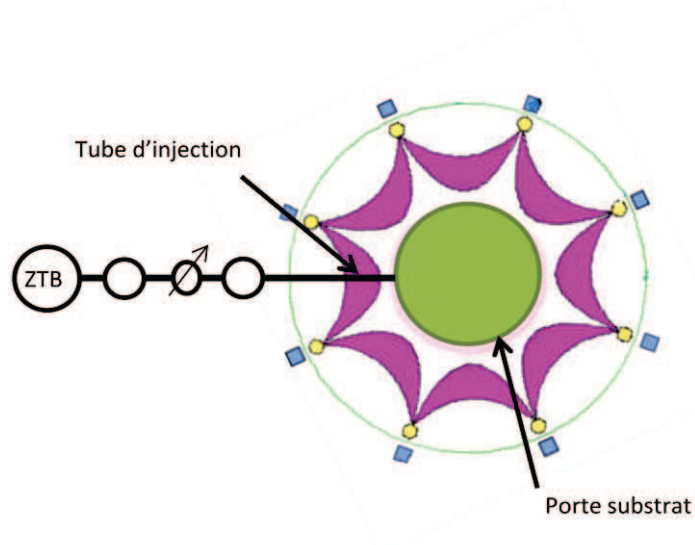


Figure 32: position du tube d'injection de la ligne de ZTB dans le réacteur (vue de dessus)

1.3.2 Le porte-substrat

Le porte-substrat est constitué d'un plateau cylindrique en acier inoxydable dont l'axe est confondu avec celui de l'enceinte. Situé dans la partie inférieure de l'enceinte lors du cycle de transfert avec le sas, un vérin pneumatique permet de monter le porte-substrat dans la partie supérieure, à la hauteur désirée.

Etant isolé électriquement du reste du dispositif, il est porté au potentiel flottant (V_f) pendant la décharge. Toutefois, il peut être relié à un générateur RF fonctionnant à 13,56 MHz via un système d'adaptation d'impédance. Cette boîte d'accord, constituée de deux capacités réglables manuellement et d'une bobine montée en L, a pour but d'adapter l'impédance de sortie du générateur RF à l'impédance du plasma, et donc de minimiser la puissance réfléchie en direction du générateur. Lorsque le générateur RF est en fonctionnement, il apparaît une tension continue négative V_{DC} , due au phénomène d'autopolarisation, sur le porte-substrat. Cette tension est mesurée au travers d'une inductance de lissage (self de choc) filtrant la composante RF du signal. L'enceinte, reliée à la masse, constitue la référence des potentiels. Cette polarisation externe permet d'attirer les ions vers la surface avec une énergie contrôlée, et dans notre cas indépendamment des paramètres de création du plasma.

La température du porte substrat (T_s) peut être régulée en faisant circuler à l'intérieur de ce dernier un fluide caloporteur dont la température est contrôlée par un bain thermostaté externe (Huber CC240). La température du fluide peut varier entre -40 et 180°C. Pour assurer un bon contact thermique entre le porte substrat régulé en température et le substrat, quelques gouttes d'une huile de type perfluoropolyethers (PFPE, huile de marque fomblin) sont déposées en face arrière du substrat. Ceci permet de fixer la température du substrat à une valeur très proche de celle du fluide circulant dans le bain thermostaté [68].

Les mesures de température du porte substrat sont réalisées au moyen de rubans thermomètres irréversibles adhésifs de type « thermax ». Ces autocollants se présentent sous la forme d'une bande divisée en plusieurs cases (cf Figure 33). Ces cases contiennent chacune un matériau différent par leur température de fusion et à partir de laquelle il change de couleur. La première case possède la température de fusion la plus faible et la dernière la plus élevée. Le saut en température entre chaque case est de 5 à 6°C. Plusieurs gammes de mesure de température existent. Nous avons utilisé les gammes 37-65°C, 71-110°C et 116-154°C. Ces mesures ont été validées par comparaison avec une sonde de température [68].

Dans notre étude, la première partie des résultats abordera des films déposés sans contrôle de température. Il sera nécessaire de prendre en compte dans l'interprétation des résultats que la température du porte substrat est fonction du temps de dépôt, de la puissance micro-onde et de la polarisation [68].



Figure 33: exemple de ruban thermomètre irréversible "thermax" dans la gamme 160-199°C

Quelle que soit la hauteur du porte substrat, les dépôts à base d'HMDSO ont une bonne uniformité en épaisseur sur toute la surface du porte substrat grâce à l'utilisation de l'anneau d'injection [5]. En revanche, pour les dépôts à base de ZTB, l'injection étant « ponctuelle », l'homogénéité est mauvaise. La Figure 34 représente l'homogénéité en épaisseur des dépôts à base de ZTB, pour un échantillon positionné à 10 cm en dessous du tube d'injection (cf Figure 35). Ce test nous a permis de définir une zone dans laquelle l'homogénéité est acceptable (3 à 4%) et dans laquelle nous avons placé nos échantillons pour réaliser tous les dépôts durant cette thèse (zone grise foncée). L'homogénéité des dépôts n'est pas dans le cadre de cette étude un but en soi. Cependant pour améliorer l'homogénéité de surface, il serait nécessaire d'injecter le ZTB plus uniformément. Ceci fera partie des perspectives du point de vue technique.

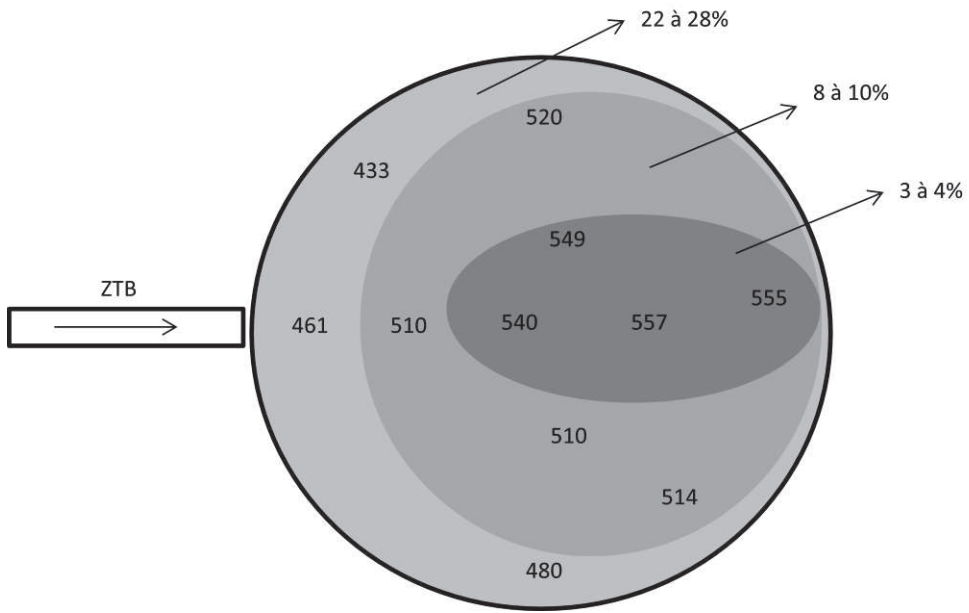


Figure 34: Homogénéité des dépôts en épaisseur (nm) sur un substrat de 4 pouces (≈ 10 cm) pour un plasma 100% ZTB, puissance=400W, pression=1mTorr, durée=10 min, polarisation=potentiel flottant (Vf), Température du porte substrat (T_s) non contrôlée

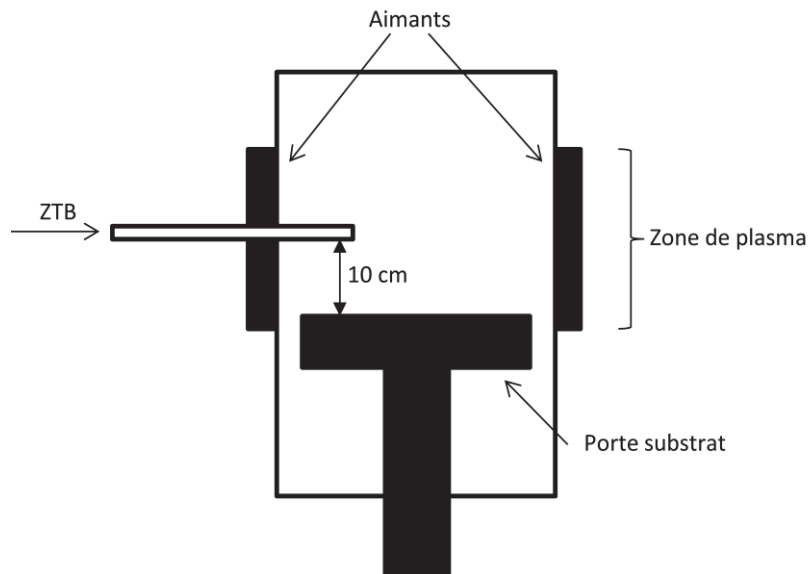


Figure 35: Position du porte substrat par rapport au tube d'injection

1.3.3 Système de pompage

Le réacteur RCER fonctionnant à des pressions de l'ordre du mTorr, le groupe de pompage doit permettre d'atteindre un vide secondaire limite de l'ordre de 10^{-6} Torr dans l'enceinte. Il est constitué de deux systèmes, une pompe primaire à palette double étages, de type Alcatel 20 33 C2 ($30\text{m}^3/\text{h}$), et une pompe turbo-moléculaire de type Balzers TPH 510 (500l/s), connectées comme schématisé sur la

Figure 36. Un système de refroidissement (baffle refroidi) situé entre le réacteur et la pompe turbo-moléculaire permet de piéger sur ses parois les particules provenant du réacteur et des pompes.

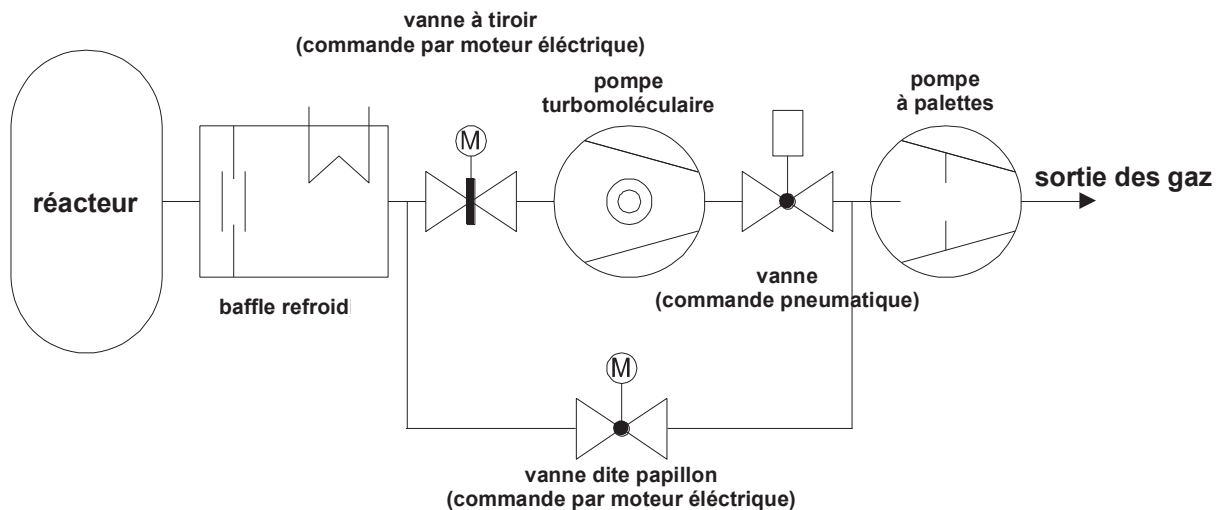


Figure 36 : Schéma synoptique du groupe de pompage du réacteur

Il est possible de contrôler la vitesse de pompage en faisant varier l'ouverture de la vanne à tiroir placée en amont de la pompe turbomoléculaire. Ce paramètre est important dans notre étude car il est difficile de faire varier la pression du ZTB sur une large gamme. En effet, nous avons vu qu'avec notre système d'injection il était possible de faire varier la pression du ZTB de 0.01 à 0.25 mTorr pour une vitesse de pompage maximale, c'est-à-dire pour une ouverture de vanne maximale. Nous avons défini une seconde ouverture de vanne pour avoir une plus large gamme de pression du ZTB. Ainsi à 40% d'ouverture de vanne, nous avons pu contrôler et stabiliser une pression de ZTB sur une plage beaucoup plus large de 0.01 à 2 mTorr. Cette ouverture de vanne permet d'étudier les dépôts en fonction du mélange ZTB/O₂, pour une pression totale de 1 mTorr et en faisant varier la pression partielle de ZTB de 0.05 à 1mTorr (soit de 0% à 95% de O₂ dans un mélange ZTB+O₂).

1.3.4 Mesures de pression

Deux jauges permettent la mesure de la pression dans l'enceinte:

- Une jauge Pirani/Cathode froide, modèle ACC 2009 (Alcatel), dont le domaine de mesure de pression s'étend de 760 Torr à 3.8×10^{-9} Torr. Ainsi de 760 à 10^{-3} Torr, la jauge Pirani, qui fonctionne selon le principe des manomètres thermiques, assure la mesure de pression. Pour des pressions inférieures, la jauge à cathode froide, qui fonctionne selon le principe des manomètres à ionisation, prend le relais de la mesure de pression. Cette jauge nous permet d'avoir une mesure du niveau de vide dans l'enceinte du réacteur. Il est primordial, avec cette jauge, de ne pas mesurer la pression dans le réacteur avec des gaz de dépôts car cela a pour effet de la contaminer et donc de fausser la mesure.
- Une jauge 5 décades de type capacitive (Baratron) thermostatée à 45°C, dont le domaine de pression s'étend de 1 Torr à 0.01 mTorr. Elle fonctionne selon le principe des manomètres mécaniques à membrane métallique. L'avantage de ce type de jauge est que la mesure est indépendante du gaz utilisé. Cette jauge sert à contrôler la pression de gaz injecté et la pression totale en « mode plasma ».

1.4 Substrats

Différents substrats ont été utilisés suivant le type de mesures à effectuer:

- Le substrat le plus utilisé est le silicium intrinsèque [100] de 525 μ m d'épaisseur. Il a servi à faire la plupart des mesures : indice de réfraction, analyse infrarouge, mesure d'épaisseur, ...
- Un substrat de quartz de 1 mm d'épaisseur a été utilisé dans le but de mesurer la transparence des films déposés, dans le domaine du visible (400-800nm). Cette même mesure a été réalisée sur un substrat de PET (PolyEtylèneTéréphtalate) de 125 μ m d'épaisseur.
- Pour la réalisation d'un antireflet et pour certaines propriétés inhérentes à l'application de cette thèse nous avons utilisé un substrat de PET vernis : Il s'agit ici d'une feuille de PET de 125 μ m sur laquelle un vernis organique de 3 μ m a été déposé. Le dépôt est réalisé sur le vernis.

Par défaut, le substrat utilisé dans cette thèse est du silicium. Si ce n'est pas le cas nous le préciserons dans le texte.

1.5 Procédure de dépôt

Le substrat utilisé pour le dépôt est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire du SAS de transfert. Avant tout dépôt, la pression de vide limite du réacteur est vérifiée et doit être égale ou inférieure à 10^{-6} Torr (mesure jauge Pirani/cathode froide). Avant d'injecter les gaz, la jauge Pirani/cathode froide est isolée du réacteur pour ne pas la contaminer avec les gaz précurseurs de dépôt et la jauge capacitive est mise en zéro (référence par rapport au vide limite).

Les gaz sont ensuite stabilisés à la pression désirée. En prenant comme exemple un mélange 50%ZTB/50%O₂ pour une pression totale de 1 mTorr, nous commençons par stabiliser une pression partielle de 0.5mTorr de O₂ dans le réacteur par l'intermédiaire du débitmètre (mesure jauge capacitive). Ensuite la pression est complétée jusqu'à 1 mTorr par l'injection du ZTB grâce au réglage de la vanne de régulation de sa ligne d'injection. Après avoir vérifié la stabilité de la pression totale de gaz pendant plusieurs minutes, le plasma est amorcé par application de la puissance micro-onde.

A la fin du dépôt, l'échantillon est sorti du réacteur par le SAS de transfert et est analysé à l'aide des différents outils de caractérisation présentés ci-dessous.

2 Outils de caractérisation

Nous allons exposer dans cette partie les principes de base de toutes les techniques de caractérisation utilisées dans notre étude. Le but de cette partie n'est pas de s'étendre sur la description des mesures et des principes physiques sous jacents, mais plutôt de donner au lecteur des éléments de base lui permettant de comprendre la démarche de la mesure. Pour plus de détails le lecteur pourra se reporter aux références faites dans certaines parties.

2.1 Mesures d'épaisseur : profilométrie mécanique

Cette technique est utilisée pour réaliser la mesure des épaisseurs des films déposés. Elle utilise un stylet constitué d'un diamant conique avec un rayon de courbure de la pointe comprise entre 2 et 5 μm . Le principe de la mesure consiste à déplacer le stylet rectilignement sur la surface de l'échantillon et d'enregistrer son déplacement vertical à l'aide d'un capteur inductif (voir Figure 37). Afin de mesurer l'épaisseur des dépôts, il est nécessaire que la pointe balaye la surface du dépôt et du silicium.

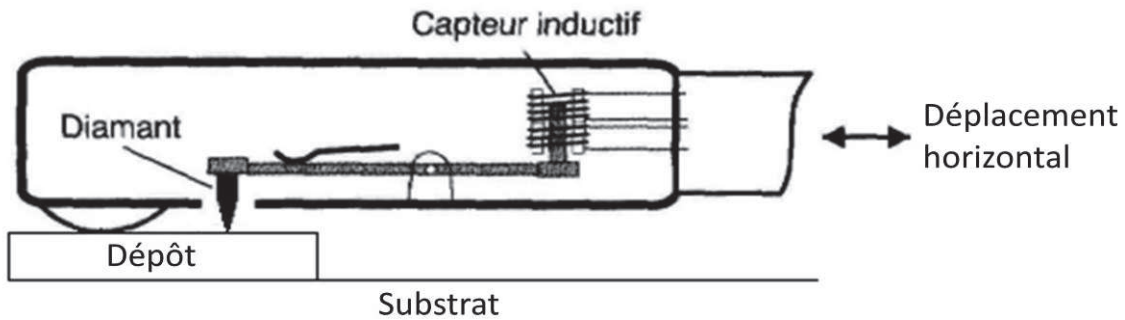


Figure 37: schéma du principe de fonctionnement du profilomètre mécanique

Avec ce trajet, la pointe pourra enregistrer la différence de hauteur entre la surface du dépôt et la surface du silicium, c'est-à-dire son épaisseur. Pour cela, une marche est créée sur l'échantillon, en rayant le dépôt jusqu'au silicium sans l'endommager. Pour des dépôts adhérents et/ou durs, il n'est pas possible de rayer le dépôt jusqu'au silicium. Nous avons utilisé pour cela une technique de « lift-off ». Le dépôt est réalisé sur un silicium sur lequel une partie de sa surface a été marqué par une trace de feutre. Le feutre est alors dissous par de l'acétone. Cela permet de créer une marche très nette (Figure 38)

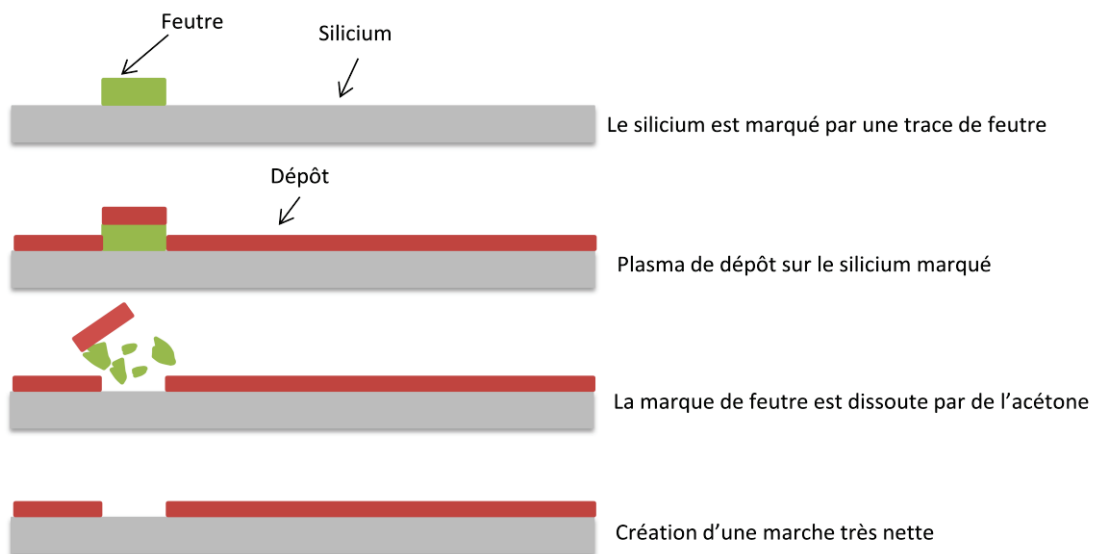


Figure 38: Technique de « lift-off » pour créer une marche sur les dépôts dans le but de mesurer l'épaisseur

L'appareil utilisé est le modèle « Alpha Step IQ » de la marque KLA Tencor. La calibration de l'appareil est réalisée sur un échantillon étalon de 473.3 nm d'épaisseur. La précision de la mesure sur cet étalon est de ± 0.3 nm. Ceci signifie que pour des mesures d'épaisseur proche de celle de l'étalon, la mesure est très précise et de l'ordre de la monocouche atomique.

Sur chaque film déposé, nous avons choisi de réaliser trois mesures d'épaisseur et de prendre la moyenne des trois mesures comme valeur de l'épaisseur. L'épaisseur déterminée nous sert

ensuite de paramètre de départ dans les modèles utilisés pour la détermination des indices optiques par ellipsométrie spectroscopique.

2.2 Mesures d'indices optiques : ellipsométrie spectroscopique.

L'ellipsométrie est une technique permettant la détermination des indices optiques d'un matériau en se basant sur l'interaction de la lumière polarisée avec la surface du matériau analysé. Cette technique mesure la variation de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface (cf Figure 39). L'état de polarisation du faisceau est décrit par deux angles Ψ et Δ (angles ellipsométriques) qui lient les composantes du champ électrique parallèle « p » et perpendiculaire « s » entre elles par rapport au plan d'incidence. Ils représentent respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les deux composantes « p » et « s ». Plus précisément, cette technique mesure $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ à partir d'un traitement mathématique de l'intensité du faisceau réfléchi [69].

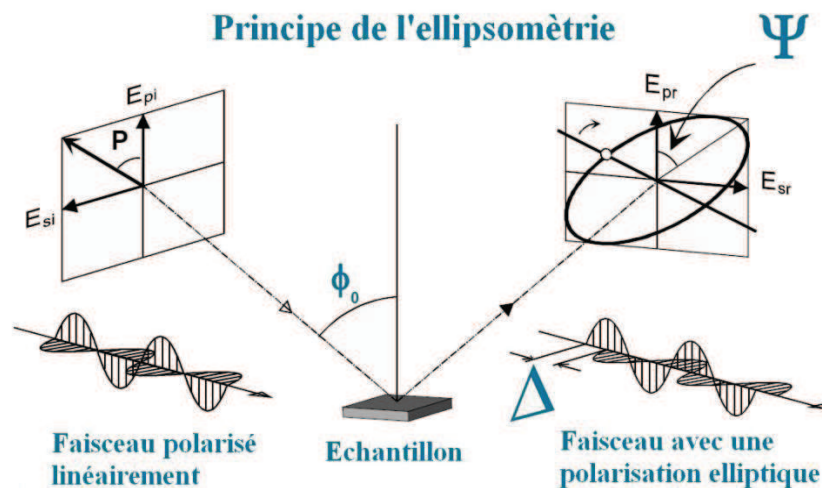


Figure 39: réflexion d'une onde lumineuse polarisée sur une surface

La mesure de l'état de polarisation après réflexion sur la surface analysée permet de déduire le rapport « ρ » des coefficients de réflexion de Fresnel parallèle (r_p) et perpendiculaire (r_s). Ils sont reliés par la formule suivante

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_{r_p} - \delta_{r_s})} \quad \text{Équation 9}$$

δ_{r_p} et δ_{r_s} phases de la composante p et s respectivement

Dans le cas de l'analyse d'une surface semi-infinie (substrat) les coefficients r_p et r_s sont liés aux indices optiques du matériau par les relations suivantes:

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad \text{Équation 10}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}$$

Avec N_0 et N_1 , les indices optiques complexes ($N = n + ik$) du milieu ambiant et de la surface analysée respectivement, Φ_0 et Φ_1 l'angle d'incidence et de réfraction respectivement, reliés par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad \text{Équation 11}$$

Le calcul des indices optiques par la mesure de $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ est alors direct car cela revient à résoudre un système à deux équations et deux inconnues:

$$\text{Tan}(\psi) = f(n, k)$$

$$\text{Cos}(\Delta) = f(n, k)$$

Cependant, pour la détermination des indices optiques d'une couche mince déposée sur un substrat, le calcul par la mesure de $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ n'est pas direct. En effet, les coefficients de réflexion de l'ensemble couche mince-substrat font intervenir l'épaisseur de la couche (d) [69]. Ceci rajoute donc une inconnue au système qui possèdera donc plusieurs solutions.

Pour pouvoir déterminer les paramètres n, k et d qui correspondent aux $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ mesurés, une régression linéaire des $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ calculés est réalisée pour plusieurs longueurs d'ondes. Le but est de faire correspondre (« fiter ») $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ calculés à ceux mesurés en faisant varier les paramètres n, k et d dans un modèle (voir ci dessous). L'utilisation de plusieurs longueurs d'ondes permet de converger vers une solution unique.

Pour cela, un modèle de dispersion des indices optiques est utilisé. Ceci permet d'assurer une continuité des indices sur la plage de longueurs d'onde utilisée. L'erreur entre les valeurs de $\text{Tan}(\psi)$ et $\text{Cos}(\Delta)$ calculées et mesurées (déviations standard) est minimisée par la méthode des moindres carrés.

En pratique, la convergence du modèle vers une solution nécessite de connaître approximativement l'épaisseur de la couche. On utilise pour cela, au départ, l'épaisseur mesurée par profilométrie.

Plusieurs modèles de dispersion des indices optiques existent : les modèles d'oscillateurs de Gauss et Lorentz, les lois de Cauchy et Sellmeier, les relations de Kramers-Kronig, le modèle de Forouhi-Bloomer. Ces modèles sont plus ou moins appropriés suivant les matériaux analysés.

Le modèle utilisé pour notre étude est celui de Forouhi-Bloomer [70][71]. Ce modèle est basé sur la théorie quantique d'absorption dans les semi-conducteurs et les diélectriques amorphes et semi cristallins. Ce modèle a été choisi pour modéliser les films déposés à partir du ZTB car ce sont des matériaux diélectriques.

L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique GES5 de la marque "Sopra". La gamme de longueur d'onde utilisée s'étale de 300 à 800 nm. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un micro-spot qui est un système optique permettant de concentrer le faisceau incident en un point, de forme elliptique, de taille micrométrique (ellipse dont le grand axe mesure 200µm et le petit axe 100µm). L'échantillon est posé sur une table XY permettant de cartographier les couches. L'angle d'incidence sous lequel sont réalisées les mesures est de 75.3°. Ceci correspond à l'angle de Brewster du silicium, qui permet d'obtenir une grande sensibilité de mesure.

2.3 Analyses des liaisons chimiques par Infrarouge

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en transmission est une technique permettant l'analyse des liaisons chimiques présentes dans un matériau, via l'absorption du rayonnement électromagnétique infrarouge (compris entre 400 et 4000cm⁻¹ dans notre cas). En effet, lorsque l'énergie apportée par le faisceau incident traversant l'échantillon est voisine de l'énergie de vibration de la liaison inter-atome, cette dernière absorbe le rayonnement, et de ce fait, l'intensité du faisceau transmis diminue. La fréquence à laquelle se produit l'absorption est une caractéristique intrinsèque de la liaison chimique, elle est fonction de la masse des atomes et de la constante de raideur de la liaison. La fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad \text{Équation 12}$$

où $\bar{\nu}$ est la fréquence ou nombre d'onde de vibration (cm⁻¹), C la vitesse de la lumière, k la constante de raideur de la liaison (dyne.cm⁻¹, 1 dyne = 10⁻⁴ N), M_x et M_y sont les masses (g) des atomes X et Y .

En balayant la gamme de fréquence infrarouge, il est donc possible de reconstruire le spectre du matériau analysé, mettant en évidence les différentes bandes d'absorption du matériau, et donc de déterminer le type de liaisons qu'il contient.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, BIORAD FTS-60A, fonctionnant sur une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹, soit dans la gamme de l'infrarouge moyen. Nous avons utilisé une résolution de 4 cm⁻¹. Chaque échantillon de

silicium « nu » utilisé comme substrat de dépôt est enregistré en tant que background de la mesure. Une fois le dépôt réalisé sur ce substrat, il est ensuite mesuré dans les mêmes conditions afin d'obtenir le spectre du dépôt. L'acquisition se fait après 10 min, ce temps étant suffisant pour éliminer les polluants résiduels (CO₂, H₂O) liés à l'environnement, introduits lors de l'ouverture du spectromètre pour le placement de l'échantillon.

2.4 Mesure de la composition chimique par spectroscopie de photo-électrons par rayons X

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur l'émission de photoélectrons suite à une irradiation par des rayons X de la surface analysée (effet photo-électrique). L'énergie cinétique E_c des photoélectrons détectés est égale à la différence entre l'énergie $h\nu$ des rayons X incidents et l'énergie de liaison E_b de l'électron « arraché » à son noyau :

$$E_c = h\nu - E_b \quad \text{Équation 13}$$

avec h : constante de Planck et ν : fréquence du rayon X

Connaissant $h\nu$ et mesurant E_c il est donc possible d'en déduire E_b . Cette technique permet donc d'identifier par l'intermédiaire des énergies de liaisons, les éléments présents dans un matériau.

C'est une technique d'analyse chimique semi-quantitative des surfaces qui permet d'obtenir le pourcentage atomique des différents éléments présents à la surface de l'échantillon analysé, ainsi que des informations sur l'environnement atomique de chacun de ces éléments.

Ainsi, pour accéder à la composition du dépôt sur toute son épaisseur, l'XPS est couplée à un canon à ions capable de décaper la surface de l'échantillon. Cette technique permet alors d'établir des profils de concentration atomique d'un échantillon. Cette méthode nécessite cependant une bonne connaissance des vitesses de pulvérisation si l'on souhaite tracer l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur.

Ces analyses ont été effectuées au sein de la société Biophy Research à l'aide d'un système NOVA -KRATOS dans les conditions suivantes :

-Source : Al K_α monochromatisée

-Puissance : 150 Watts pour les spectres généraux et 250 Watts pour les spectres hautes résolutions

-Aire analysée : 0.7 x 0.3 mm²

-Angles de détection : normal ($\theta = 0^\circ$)

-Profondeur analysée : inférieure à 10 nm en détection normale

-Source Abrasion : Ions primaires Ar⁺ 2 kV (100 μA/cm²),

-Aire d'abrasion 3x3 mm²

2.5 Mesure de la morphologie et de la topographie

2.5.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB), JEOL 6700 F à effet de champ, disponible au service commun de l'Université Paul Sabatier Toulouse III a été utilisé pour observer la morphologie des dépôts. Les échantillons ont été observés en coupe. Dans ce but, ils ont été clivés manuellement, perpendiculairement au film déposé. Afin de rendre les échantillons conducteurs, une couche nanométrique de platine ($\sim 1\text{nm}$) est déposée par pulvérisation cathodique.

2.5.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La mesure AFM consiste à balayer une surface avec une pointe très fine et à étudier les effets des interactions entre la surface et la pointe. L'interaction pointe-surface se mesure par l'intermédiaire de la déflexion du bras de la pointe (le cantilever). La mesure de la déflexion s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau lumineux, émis par une diode laser et réfléchi par l'extrémité du cantilever (cf Figure 40). Ainsi la variation de la position du laser sur le détecteur est l'image de l'interaction pointe-surface. Le déplacement de la pointe suivant les trois directions de l'espace est assuré par un piézoélectrique, support de la pointe.

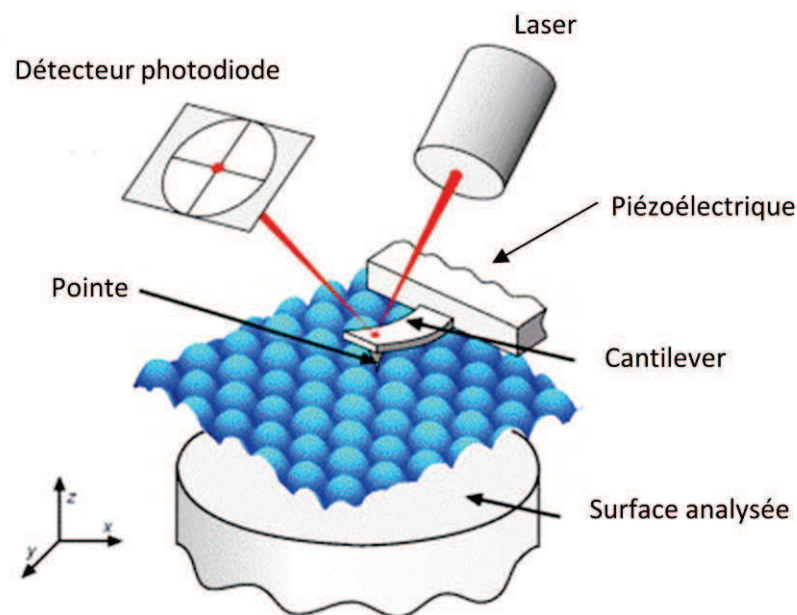


Figure 40: schéma du principe de fonctionnement de la mesure AFM

L'AFM utilisé pour nos travaux est un Nanoscope 3000, appartenant à la plateforme de caractérisation du LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes). Il a été utilisé en mode « tapping » afin de visualiser la topographie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon sans l'endommager. Cet appareil possède une résolution verticale de 0.01nm et une résolution horizontale de quelques nanomètres.

2.6 Mesure de la cristallinité par XRD

Les mesures de XRD (X Ray Diffraction) ont été réalisées au sein du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux). Ce type de mesure permet d'identifier les phases cristallines d'un matériau. Elle consiste à irradier un matériau avec un faisceau de rayon X et à détecter l'angle auquel le faisceau est diffracté (angle de diffraction). Le principe repose sur la relation de Bragg qui relie la distance entre les plans réticulaires (propre à une phase cristalline) et l'angle de diffraction.

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

d : distance entre les plans réticulaire, *θ* : angle de diffraction, *λ* : longueur d'onde des rayons X, *n* : ordre de la diffraction.

Ainsi pour une longueur d'onde donnée, un matériau monocristallin (*d* constant) diffractera les rayons X suivant un seul angle. Dans le cas de matériaux polycristallins, il est nécessaire d'analyser une gamme d'angles de diffraction afin de récupérer tous les rayons diffractés provenant des différentes phases cristallines.

L'appareil utilisé ici est un diffractomètre Siemens D5000 utilisé en incidence rasante. L'angle faisceau-échantillon est constant et égal à 1°. Ceci permet de diminuer l'influence du substrat de silicium. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du cuivre de longueur égale à 0.15418 nm.

2.7 Mesure de perméabilité

Les mesures de perméabilité ont été réalisées au sein de la société Biophy Research. L'appareillage utilisé est un Mocon OxTran 2.61. Il permet de mesurer le flux d'oxygène à travers un film polymère. Cette grandeur caractérise ses propriétés barrières. L'échantillon est placé entre deux cavités dans une cellule de test à pression atmosphérique (cf Figure 41). La cavité inférieure est lentement purgée par un flux de gaz porteur N_2 et la cavité supérieure contient le gaz d'essais O_2 . L'oxygène passe à travers le film et est transporté par le gaz porteur N_2 en direction du détecteur où un courant de très faible intensité est généré. Ce courant est proportionnel à la quantité d'oxygène qui le traverse, par unité de temps et de surface. Cette grandeur donne donc directement le flux de O_2 traversant l'échantillon.

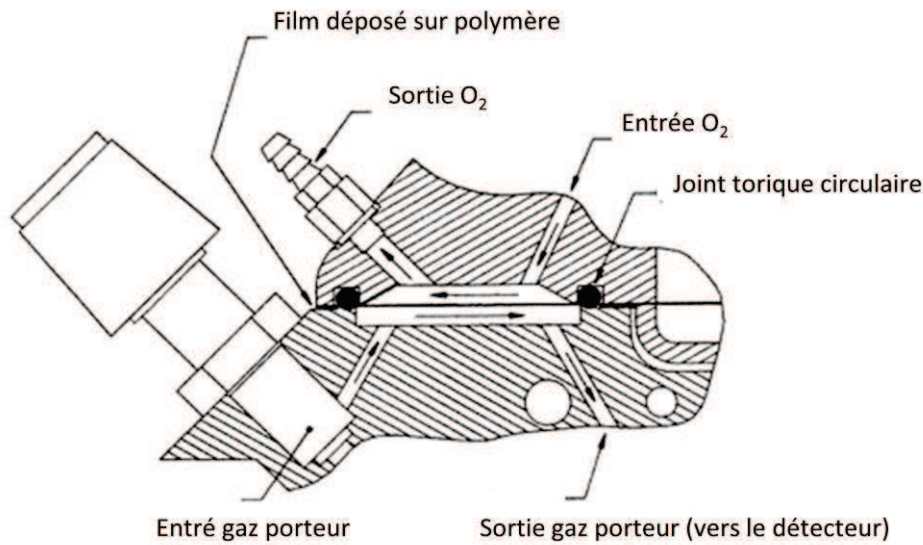


Figure 41: schéma de l'appareil de mesure de perméabilité au O₂

Le flux de passage du O₂ à travers l'échantillon est noté OTR (Oxygen Transmission Rate). Il s'exprime souvent en cm³.m⁻².24h⁻¹. C'est cette grandeur qui sera utilisée dans notre étude pour caractériser les propriétés barrières des films analysés.

$$OTR = \frac{Quantité_{perméant}}{Aire_{film} \times Temps}$$

Les conditions de mesures sont les suivantes :

- Aire mesurée : 10cm²
- Température : 21°C
- Flux de N₂ : 10 sccm
- Flux de O₂: 50sccm
- Pression de O₂: 1bar
- Humidité : 0%
- Temps de mesure : 30min (10 mesures par échantillon espacées de 5h)

2.8 Mesures mécaniques : Nano-rayure et nano-indentation

Les mesures ont été réalisées au CIMMES de Tarbes (Centre d'Ingénierie en Mécanique, Matériaux et Surface). L'appareil utilisé est un MTS XP. La pointe de l'indenteur est de type berkovitch (pyramide à base triangulaire) avec un rayon de courbure de l'ordre de 20 nm.

Deux types de mesures ont été réalisés, la nano-rayure et la nano-indentation :

- La nano-rayure est une technique qui permet d'obtenir des informations sur l'adhérence entre la couche et le substrat. Elle consiste à appliquer une force croissante sur une

pointe se déplaçant rectilignement sur la surface l'échantillon et à enregistrer en parallèle la profondeur de pénétration de la pointe. La rayure provoque dans la plupart des cas un décollement de la couche [72]. En comparant, pour chaque film analysé, la force nécessaire pour créer le décollement, il est possible de comparer de manière qualitative leur adhérence au substrat.

- La nano-indentation permet de mesurer la dureté des couches. La mesure consiste à appliquer une force croissante sur une pointe fixe et à enregistrer parallèlement la profondeur de pénétration. Par la réalisation d'un cycle chargement-déchargement, il est possible d'obtenir la dureté et le module d'Young (ou d'élasticité) des couches analysées. La méthode employée pour déterminer la dureté et le module d'Young est basée sur celle d'Oliver et Pharr [73]. Ces deux grandeurs s'expriment en GPa. La dureté d'un matériau peut être définie comme la résistance qu'oppose sa surface à la pénétration d'un matériau plus dur, cette grandeur peut être vue comme une résistance à l'usure. Le module de Young d'un matériau correspond à la résistance à une déformation élastique (réversible).

3 Outil de simulation pour la conception de couches minces optiques : Logiciel Mac Leod

Le logiciel Mac Leod (version « concise ») a été utilisé pour déterminer la structure des multicouches antireflets réalisées dans cette thèse. Ce logiciel a été développé par la société américaine « Thin Film Center » pour la détermination de design de filtres interférentiels [74].

Il permet de simuler la transmission et la réflexion d'un système « couches minces-substrat » dans le domaine du visible grâce aux calculs des coefficients de Fresnel à partir des indices optiques de chaque matériau utilisé. Ce logiciel permet aussi, à partir d'une structure multicouche choisie, d'obtenir une réponse optique désirée par l'optimisation de l'épaisseur de chaque film. Ceci est réalisé grâce à la méthode d'optimisation « Simplex ». Pour cela il est nécessaire de définir une cible à atteindre par des conditions sur la transmission ou la réflexion du système simulé. Le calcul d'optimisation donnera l'épaisseur de chaque couche afin d'obtenir une réponse optique la plus proche possible de celle définie par la cible.

Pour notre étude, nous avons utilisé les indices optiques des films déposés à partir de ZTB et d'HMDSO déterminés par ellipsométrie spectroscopique. Ce logiciel a permis, en plus de la détermination de la structure d'antireflet, de comparer les transmissions simulées pour chaque type de film déposé à celles mesurées par spectrophotométrie. Ceci a permis de valider la mesure des indices optiques déterminés par ellipsométrie spectroscopique.

Le réacteur et les outils de caractérisation utilisés lors de cette étude ont été présentés. Nous allons maintenant aborder les résultats sur le dépôt et la caractérisation des films déposés en fonction de la puissance micro-ondes et du mélange ZTB/O₂.

Troisième chapitre

Troisième chapitre: Analyse du plasma et des couches minces élaborées à partir de mélanges ZTB/O₂

L'objectif de ce chapitre est d'observer l'influence de deux paramètres, la puissance micro-ondes injectée et le mélange ZTB/O₂, sur le plasma et les propriétés des couches minces élaborées.

Dans un premier temps nous présenterons les résultats de l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique. L'objectif de cette analyse est d'établir un contrôle du procédé. Nous n'avons donc pas l'intention de déterminer les mécanismes réactionnels à l'origine de la production des espèces chimiques du plasma. Toutefois ces informations pourront servir de prémices à une future étude plus spécifique du plasma.

La seconde partie de ce chapitre portera sur la description des couches minces obtenues. Les vitesses de dépôts et les propriétés physico-chimiques seront présentées ainsi que des analyses sur la morphologie, l'état de surface et la microstructure.

Les analyses du plasma et des couches minces nous permettront de faire des corrélations dans le but de comprendre et de contrôler certaines propriétés des couches minces.

1 Analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO)

Cette partie commencera par la présentation des spectres d'émission d'un plasma de ZTB sur une gamme spectrale de 200 à 970 nm. Les principales raies d'émission seront assignées aux espèces excitées émissives. Nous verrons ensuite, de manière descriptive, leur évolution en fonction de la puissance micro-ondes et du taux de O₂.

Les spectres d'émission ont été réalisés en rajoutant de l'argon au mélange gazeux dans le but de normer les intensités des espèces émissives.

Pour des raisons pratiques (capacité du débitmètre), la quantité d'Ar rajoutée est de 9%. Ce taux qui peut paraître un peu élevé a peu d'influence sur les raies d'émissions du plasma comme le montre la Figure 42. Le rapport de l'intensité de H_α/H_β passe de 5.16 à 4.86 avec l'ajout d'Ar.

Les mesures ont donc été réalisées pour un plasma de ZTB+O₂+0,9% d'Ar. Une pression de 1mTorr de ZTB a été stabilisée et complétée jusqu'à 1,1mTorr par de l'Ar. La pression totale de gaz avant l'amorçage du plasma est donc de 1,1mTorr.

1.1 Identification des pics d'émissions

Les spectres d'émission pour un plasma de ZTB, 400W, 1 mTorr sont présentés sur la Figure 43, Figure 44 et Figure 45. Les pics d'émission sont assignés et listés dans le Tableau 5.

Les pics de plus grande intensité sont relatifs à l'émission de l'hydrogène atomique (Figure 44, Figure 45) : H_α et H_β. La prépondérance de cette espèce n'est pas étonnante vue la grande quantité d'hydrogène contenue dans le précurseur.

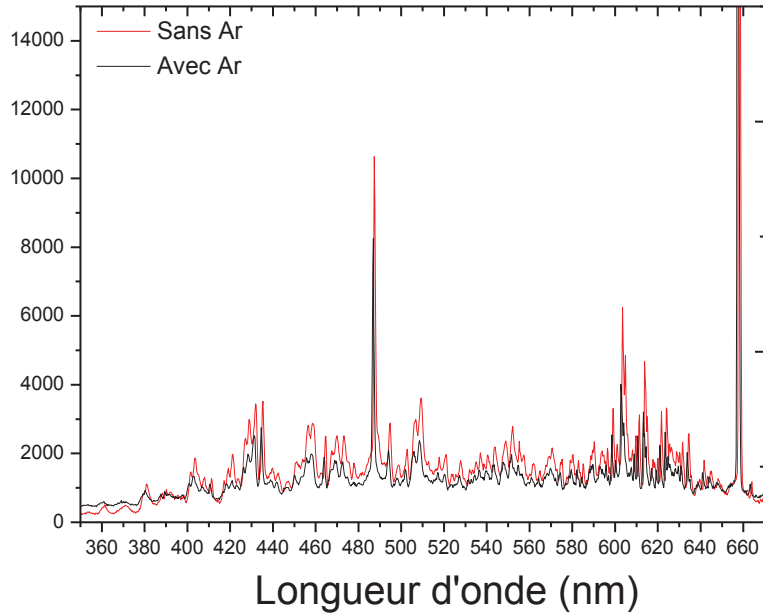


Figure 42: comparaison des spectres de ZTB avec et sans Ar (9%), P=1,1 mTorr, 400W

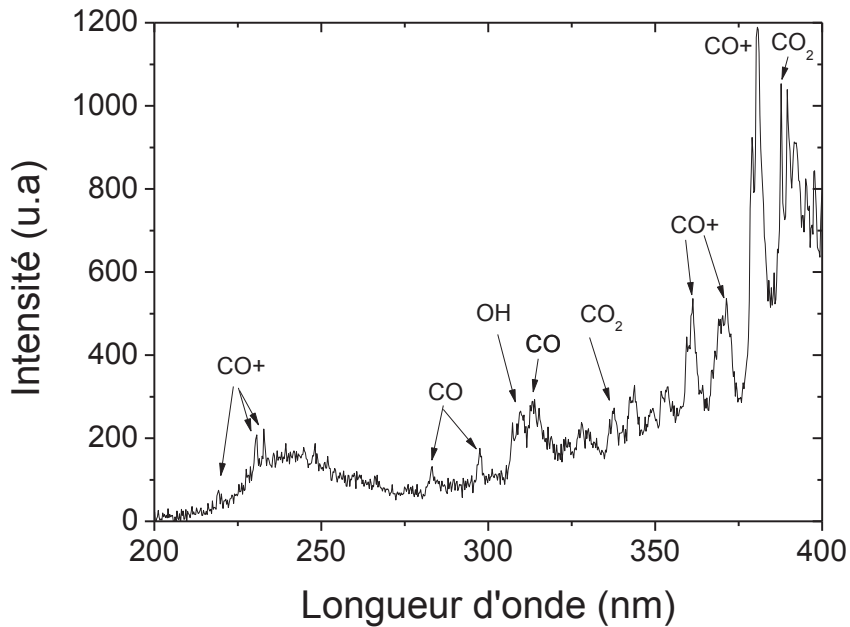


Figure 43 : spectre d'émission d'un plasma de ZTB+9% Ar, P=1,1mTorr, 400W, 200-400nm

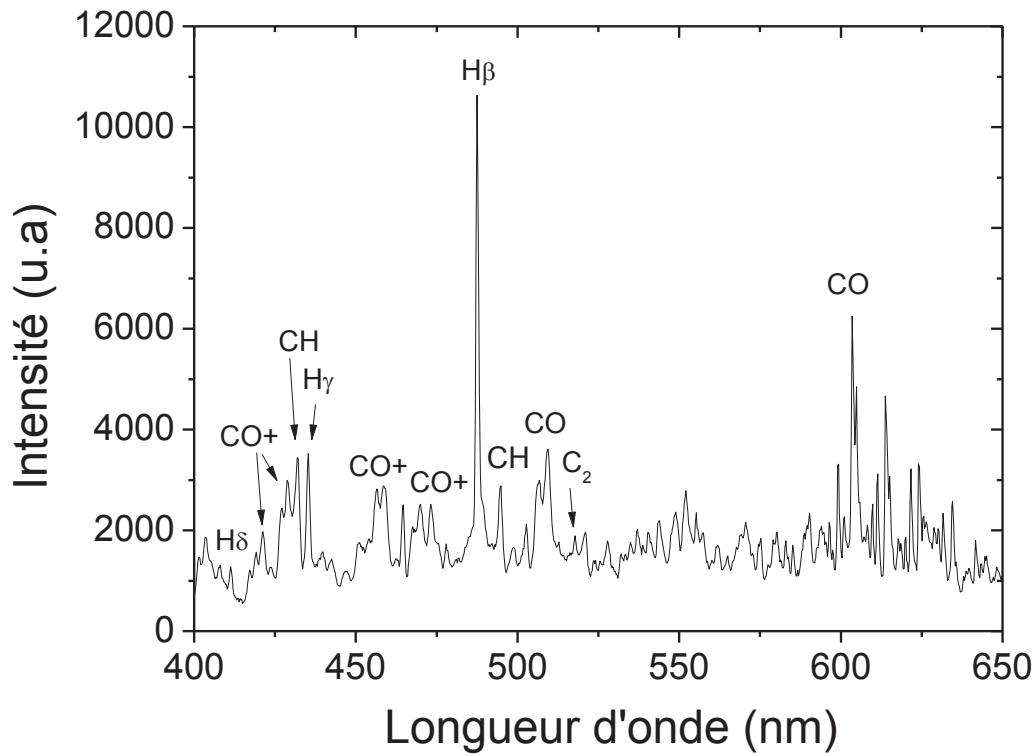


Figure 44 : spectre d'émission d'un plasma de ZTB+9% Ar, P= 1,1mTorr, 400W, 400-650nm

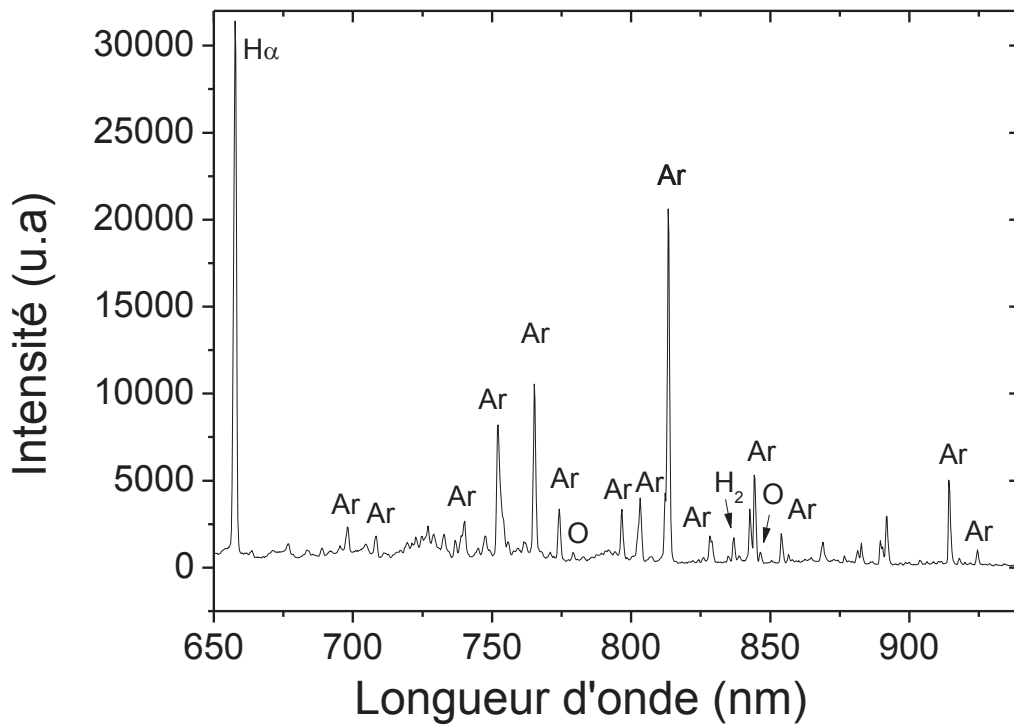


Figure 45 : spectre SEO d'un plasma de ZTB+9% Ar, P=1,1mTorr, 400W, 650-970nm

Espèces excitées et nom du système	longueurs d'ondes d'émissions (nm)
H _α H _β H _γ H _δ Balmer lines	656.27, 486.13, 434.04, 410.17
CO 4 th Positive System	206-246
CO Cameron Bands	206-258
CO 5B System	266-383
CO 3 rd Positive System	283-370
CO Triplet Bands	401-647
CO Ångström System	411-663
Asundi Bands	574-860
CO ⁺ first negative system	218-286
CO ⁺ Comet Tail System	308-641
CO ⁺ Badlet-Johnson	331-424
CO ₂ ⁺ Bands λ2883 et 2896	288.3, 289.6 (visible pour plasma de ZTB+O ₂ , voir Figure 52)
CO ₂ Fox, Duffendack and Baker's System	287-416
OH 3064 A system	282.9, 281.6 308.9, 306.72
CH 4300 Å System	431.34, 494.05
C ₂ Swan System	516.52
H ₂	752.7, 834.95
O	532.91, 543.68, 604.64, 615.81, 645.44, 777.41, 844.63
O ₂ ⁺ first negative system	641.87, 635.10, 602.64, 597.34, 592.56, 563.19, 559.75, 527.47, 525.10 (visible pour plasma de ZTB+O ₂ , Figure 52)
Ar	675.28, 696.54, 706.72, 738.39, 750.38, 763.51, 772.37, 794.81, 800.61, 8001.47, 810.36, 811.53, 826.45, 840.82, 842.46, 852.14, 912.29, 922.45

Tableau 5 : Liste des espèces radiatives présentes dans un plasma de ZTB+Ar, 1mTorr, 400W [75][76]

Les pics relatifs aux états excités de l'Ar se situent entre 675 et 923 nm (Figure 45).

Les pics de moindre intensité rassemblent l'émission des espèces CO, CO⁺, CO₂, O, OH, H₂, CH, C₂ et C.

On retrouve dans ces spectres beaucoup de raies d'émission communes aux plasmas d'organosiliciés et en particulier au plasma de TEOS [8][3][5]. Sur la Figure 46 nous pouvons constater leur similarité. Les plasmas de ces deux molécules émettent principalement des espèces relatives à l'hydrogène atomique. L'émission du CO moléculaire est aussi un point commun de ces types de plasma. Comme dans le cas du TEOS, le spectre d'un plasma de ZTB fait apparaître les états excités du CO. Cette émission n'était pas observée dans les plasmas d'HMDSO, molécule dans laquelle la liaison C-O n'existe pas. Un autre point commun avec les plasmas de TEOS est que l'on n'observe pas les pics relatifs aux espèces composées de l'atome central du précurseur (Si, SiO, SiH pour le TEOS et Zr, ZrO pour le ZTB) [8][3][5]. D'après les travaux de Cho et al [77], il est possible d'observer les pics relatifs à Zr et Zr⁺ mais à plus forte pression (de 28 à 127 mTorr). A partir de 15 mTorr et pour des pressions inférieures ces espèces ne sont plus observables.

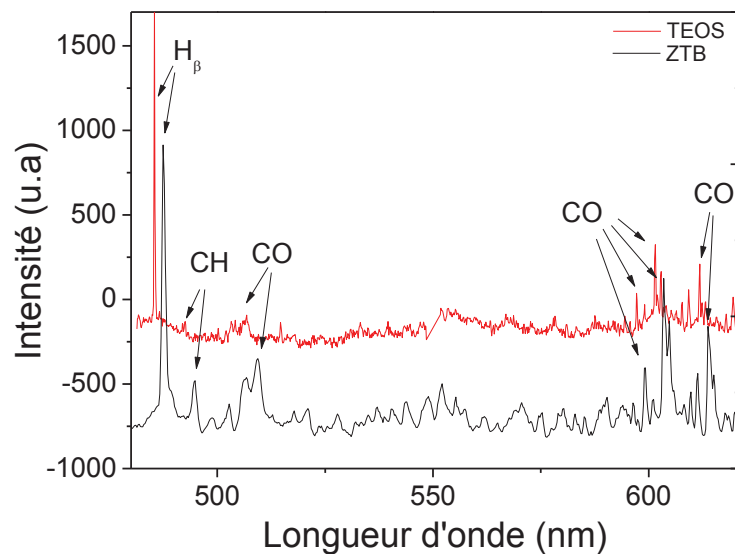


Figure 46: comparaison des spectres d'émission d'un plasma de TEOS et de ZTB, 1mTorr, 400W (décalage de qq nm entre les deux spectres) [5]

Sans avoir ajouté de l'oxygène dans le plasma les deux principaux pics de l'oxygène atomique sont observables à 777 et 844 nm. L'observation de l'oxygène atomique peut donc être le témoignage d'une décomposition importante du ZTB. Cependant ces pics ont été aussi observés en plasma d'Ar pur dans le même réacteur. Son émission pourrait donc être issue d'espèces émises après bombardement des parois du réacteur.

1.2 Evolution en fonction de la puissance micro-onde

L'évolution de l'intensité des raies d'émission d'Ar en fonction de la puissance micro-onde est intéressante car elle dépend de la densité et de la température électronique (débit d'argon constant et sous condition de très basse pression). Dans plusieurs études de plasma très basse pression à base d'organosiliciés, l'évolution de la raie d'Ar à 750 nm a été utilisée pour décrire l'évolution de l'état électronique du plasma. En particulier, une même évolution entre les mesures obtenues par sonde de Langmuir (Ne et Te) et l'intensité de la raie d'argon (750nm) a été établie dans un plasma de TEOS et d'HMDSO [5][78] (voir Figure 47). Nous utiliserons donc cette raie pour les mêmes raisons dans le plasma de ZTB.

L'évolution de l'intensité du pic Ar situé à 750 nm a été tracée en fonction de la puissance micro-onde (Figure 48). L'augmentation de son intensité jusqu'à 600W est significative d'une augmentation des paramètres électroniques du plasma. On ne peut pas distinguer dans cette évolution si c'est la température ou la densité électronique ou les deux qui augmentent. En revanche de 600W à 800W, la température et la densité électronique restent constantes. Ceci serait dû à un mauvais transfert de puissance ou à une saturation de la consommation de la puissance à cause d'un débit de gaz trop faible ou limité.

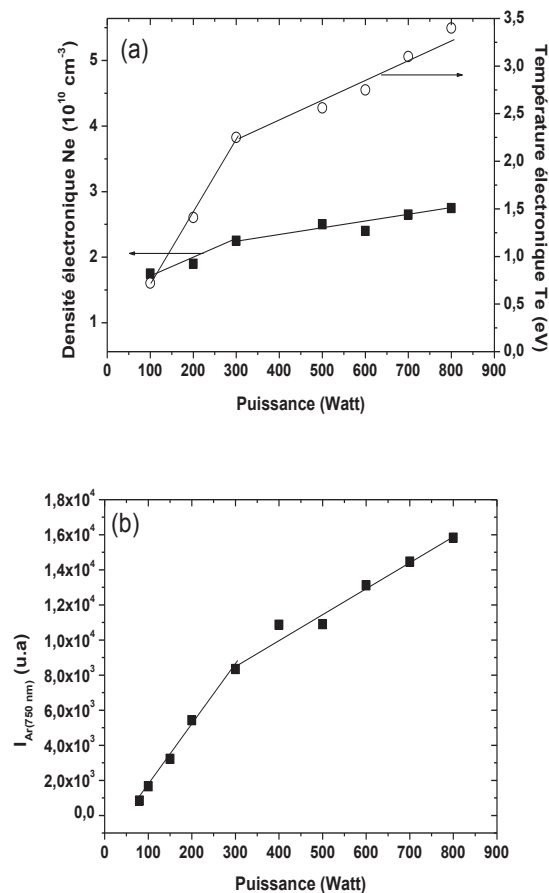


Figure 47: Variation de (a) la densité, la température électronique [3] et (b) l'intensité de la raie d'argon à 750 nm en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma d'HMDSO, 1mTorr [5]

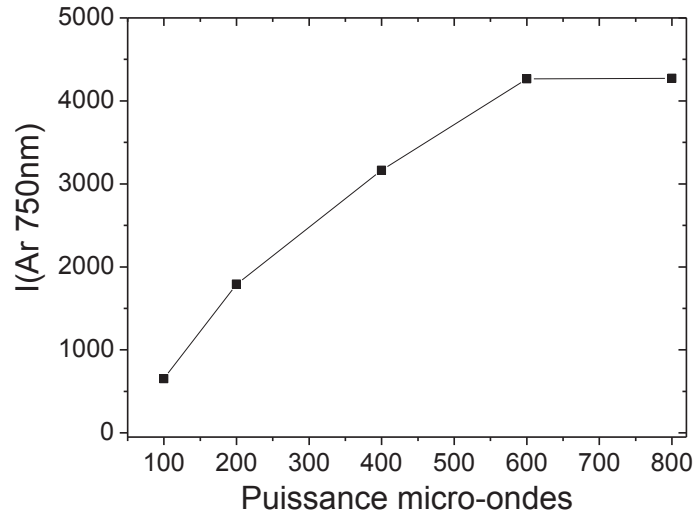


Figure 48: Evolution de l'intensité du pic d'Ar à 750 nm en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma de ZTB+9% Ar, P=1,1mTorr

Les intensités normalisées des raies d'émission des espèces excitées de H et CH ont été reportées sur la Figure 49. Les augmentations des émissions de H et de CH en fonction de la puissance micro-ondes sont cohérentes avec l'augmentation de la décomposition du précurseur par impact électronique.

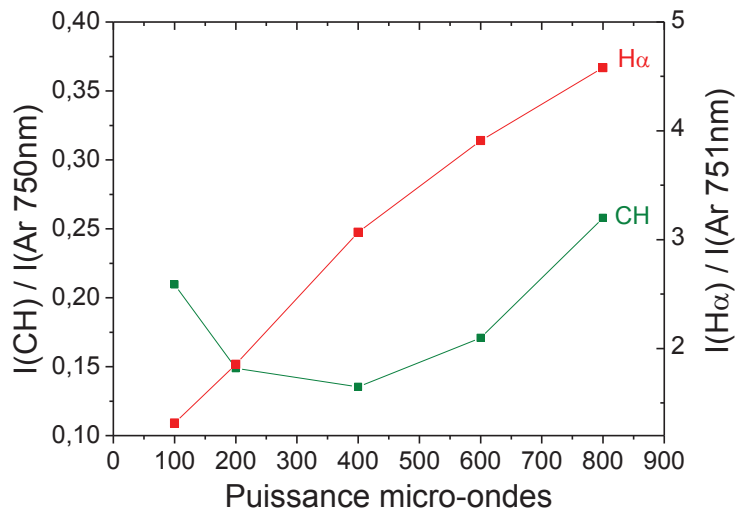


Figure 49: Evolutions de $I(\text{H}\alpha (656))$ et $I(\text{CH}(431))$ normalisées en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma de ZTB+9% Ar, P=1,1mTorr

La diminution de la raie CH excitée à faible puissance ne correspond probablement pas à une baisse de la quantité de CH excitée (100 à 400W). Ceci peut provenir de la grande différence des seuils d'excitation entre du CH_{431nm} (2.87 eV) et de l'Ar_{750nm} (13.47eV) qui implique pour des faibles valeurs de température électronique (faible puissance) une augmentation du rapport des coefficients d'excitation $k(\text{CH})/k(\text{Ar})$ par rapport aux fortes puissances.

Entre 600 et 800W, l'émission de la raie Ar montre que la température et la densité électronique restent constantes alors que les intensités des raies de H et CH continuent d'augmenter. Cette augmentation de l'émission pour des Ne et Te fixes ne peut s'interpréter que par une production d'espèces due à de la désorption. Il est envisageable que l'augmentation de puissance micro-ondes induise une augmentation de la température des parois. Ceci aurait comme conséquence d'augmenter la désorption d'espèces menant par impact électronique à la création de H et CH excités.

1.3 Evolution en fonction du Taux de O₂ dans le mélange gazeux

L'évolution de la raie Ar (750 nm) en fonction du pourcentage de O₂ est présentée sur la Figure 50. Nous pouvons remarquer le point particulier à 80% O₂ dans le mélange gazeux qui correspond à un minimum d'intensité et donc à un minimum de température et de densité électronique. Dans le cas du TEOS et de l'HMDSO, l'ajout de précurseur à un plasma d'oxygène a le même effet de diminution de l'intensité de la raie d'Ar (Figure 51) [8][5]. Par contre la remontée de son intensité pour des mélanges riches en précurseur est particulière au ZTB.

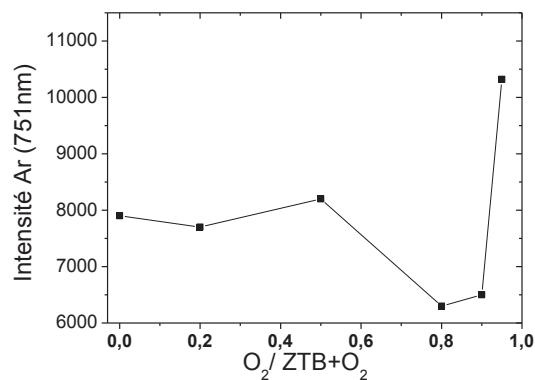


Figure 50: Evolution de l'intensité du pic d'Ar à 750 nm en fonction du taux de O₂ pour un plasma de ZTB+O₂+9% Ar, P=1,1mTorr, 400W

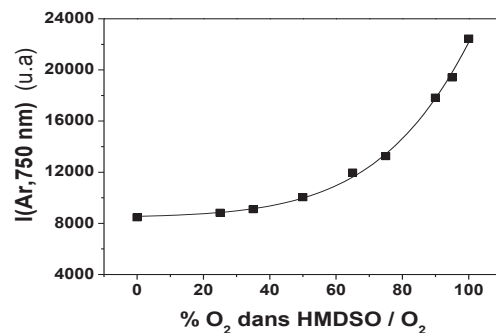


Figure 51: Evolution l'intensité du pic d'Ar à 750 nm en fonction du taux de O₂ dans le mélange HMDSO/O₂, 1mTorr, 400W [5]

Sur la Figure 52 plusieurs spectres pour différents taux de O₂ sont présentés. Ils font apparaître clairement que l'ajout d'oxygène dans le plasma de ZTB a pour effet d'augmenter les intensités des espèces excitées CO, CO⁺, CO₂, CO₂⁺ et OH. Cet effet est relié à la gravure des espèces hydrocarbonés par l'O atomique créée par l'ajout de O₂. Les réactions d'oxydation en volume sont moins probables car la très faible pression du plasma implique des libres parcours moyen de l'ordre de grandeur des dimensions de l'enceinte du réacteur. Ce phénomène de gravure a été étudié dans les plasmas à base d'organosiliciés dans lesquels les mêmes espèces sont observées [5][3][8].

De plus, l'ajout de O₂ permet de visualiser aussi l'émission d'espèces issues de la décomposition de O₂. Sur la Figure 53, nous pouvons remarquer plusieurs pics d'émission commun à un plasma de O₂ pur et à un plasma 5%ZTB/95% O₂. Cette comparaison nous permet d'identifier l'émission de l'O atomique et moléculaire O₂⁺ dans un plasma de ZTB+O₂.

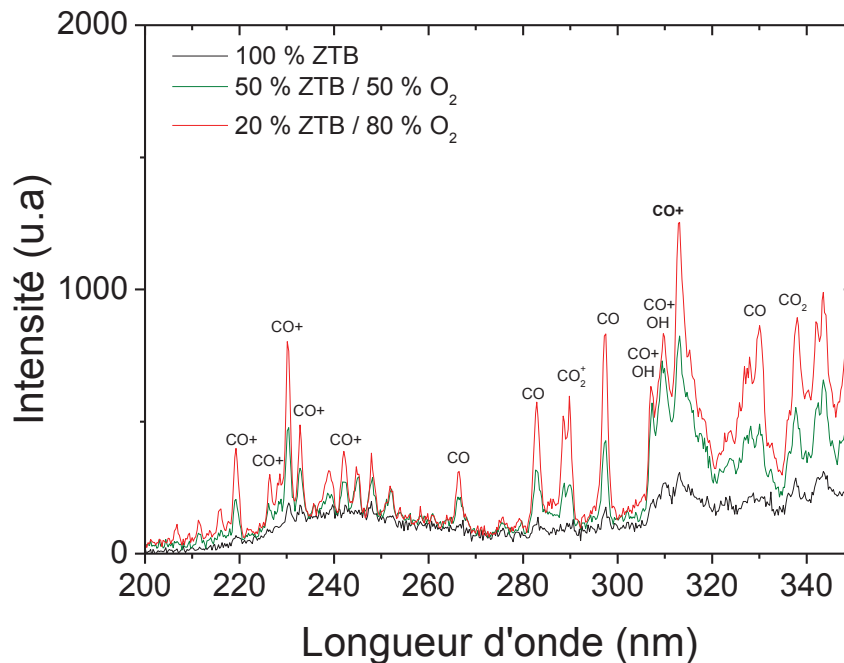


Figure 52: Spectres d'émission pour des plasmas 100% ZTB, 50%ZTB/50%O₂, 20%ZTB/80%O₂, 9% d'Ar

P=1,1mTorr, 400W

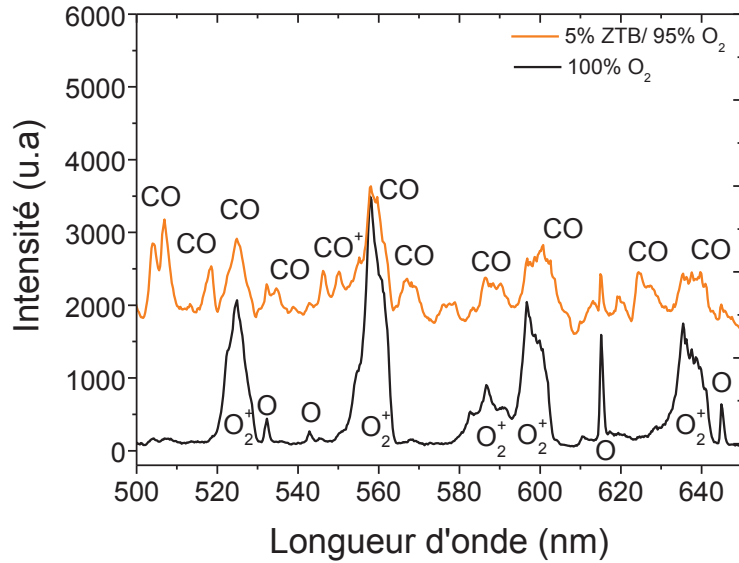


Figure 53: Comparaison des spectres d'émission de plasma 100% O₂ et 5%ZTB/95%O₂, 9% d'Ar P=1,1mTorr, 400W

Les évolutions des intensités des raies des espèces excitées H, CH, CO, CO₂⁺ et O en fonction du pourcentage d'oxygène sont présentées sur la Figure 54 et la Figure 55. Tout d'abord nous pouvons remarquer que plus la quantité de ZTB est faible plus l'intensité d'émission des espèces issues de sa décomposition diminue. Ceci est dû à l'effet de dilution du ZTB dans le O₂ (Figure 54). D'autre part, l'émission des espèces issues de la gravure par l'oxygène atomique atteint un maximum à 80% de O₂. A partir de ce point, l'émission de O atomique augmente tandis que celles des autres espèces diminuent. Ce point semble être un palier qui sépare deux régimes aboutissant à des types de films différents.

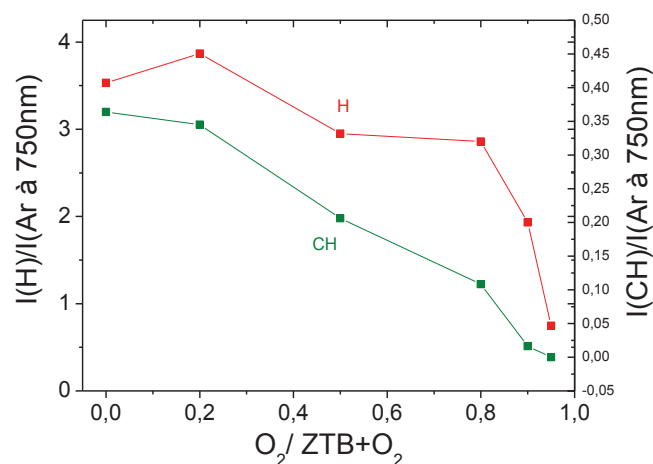


Figure 54: Evolution I(H α (656)) et I(CH(431)) normalisées en fonction du taux de O₂ pour un plasma de ZTB+O₂+9% Ar, P=1,1mTorr, 400W

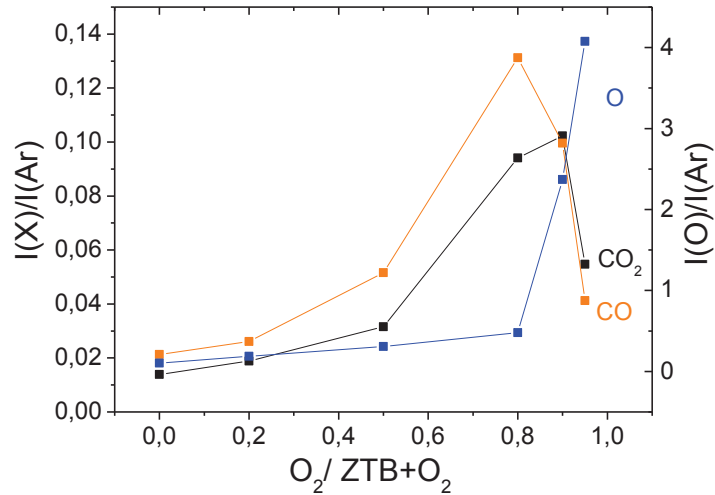


Figure 55: Evolution de I(CO (297)), I(CO₂⁺(289)) et I(O(777)) en fonction du taux de O₂ pour un plasma de ZTB+O₂+9% Ar, P=1,1mTorr, 400W

Ce palier à 80% de O₂ dans le mélange est aussi visible sur l'évolution de la pression, plasma allumé. En effet, pour chaque mélange, la pression du plasma augmente et se stabilise à une valeur supérieure à celle du mélange gazeux fixée à 1,1mTorr (cf Figure 56). Cette pression est l'image de la densité d'espèces dans le réacteur. Elle correspond à un équilibre entre la quantité d'espèces injectées dans le réacteur (création) et celles évacuées par le système de pompage (pertes).

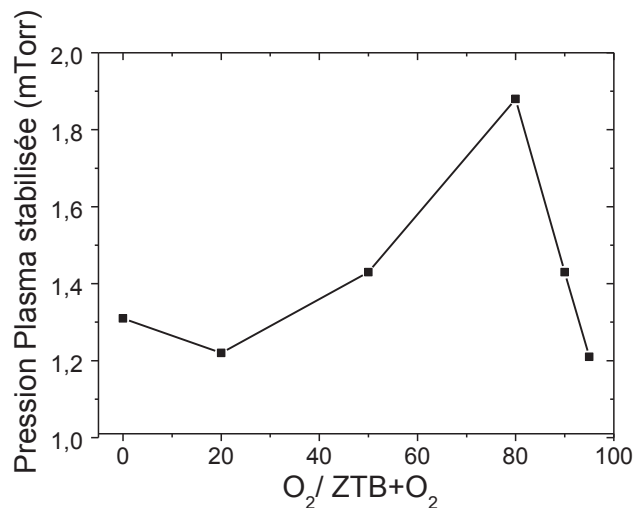


Figure 56: évolution de la pression plasma stabilisée en fonction du taux de O₂ dans le mélange ZTB+O₂+Ar, P=1.1mTorr, 400W

Si elle augmente à l'allumage du plasma c'est à cause des phénomènes d'absorption et de désorption des espèces réactives créées par le plasma qui déplacent l'équilibre création/perte d'espèces. Sur la Figure 56 nous pouvons observer qu'elle atteint sa valeur maximale pour un

mélange de 20%ZTB/80%O₂. Ceci est cohérent avec l'effet de gravure de surface qui a comme conséquence d'augmenter, entre autres, la création d'espèces volatiles types CO et CO₂. L'augmentation de la gravure déplace l'équilibre adsorption/désorption dans le sens de la désorption : plus d'espèces sont créées pour la même vitesse de pompage, ce qui provoque une augmentation de pression.

Dans le but de contrôler le système nous avons utilisé un marqueur du procédé: le rapport d'intensité des pics d'émission de H/O (cf Figure 57). Ces deux pics n'ont pas été choisis au hasard. En effet, les pics de H et O sont représentatifs des quantités de ZTB et de O₂ injectées, respectivement. Ce rapport est assez élevé jusqu'à 80% de O₂, au delà il est faible (inférieur à 1). Chaque mélange gazeux peut alors être identifié par ce rapport. Nous verrons l'utilisation de ce marqueur dans le chapitre 5 (p 167), en termes de contrôle de stabilité du plasma.

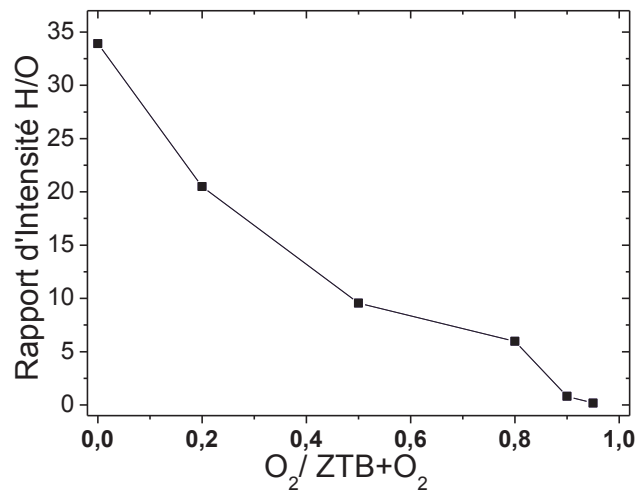


Figure 57: évolution du rapport H(656nm)/O(777nm) en fonction du taux de O₂ dans le mélange ZTB+O₂+Ar, P=1.1 mTorr, 400W

1.4 Conclusion

L'étude du plasma par spectroscopie d'émission optique a montré que le plasma de ZTB est très similaire au plasma de TEOS. Les deux possèdent sensiblement les mêmes espèces émettrices, principalement de l'H et des pics de faibles intensités de CO, CO⁺, CH, CO₂, H₂, C₂. Ces précurseurs ont la particularité de créer des CO sans addition d'O₂ du fait de la préexistence de cette liaison dans leur structure moléculaire.

La puissance micro-onde a pour effet d'augmenter la température et la densité électronique. Ceci se retrouve dans l'émission toujours plus intense de toutes les espèces excitées et en particulier de l'Ar. Un petit problème subsiste à partir de 600W où le transfert d'énergie aux électrons n'opère plus. Ceci nous a permis d'identifier un phénomène de désorption.

L'ajout de O₂ a pour conséquence d'augmenter l'émission des espèces issues de la gravure telles que CO, CO⁺, CO₂, CO₂⁺ et OH. De plus, les espèces issues de la décomposition de O₂ sont visibles (O et O₂⁺). Un palier dans l'évolution de l'émission des espèces excitées a été mis en évidence à 80% O₂.

2 Analyse des dépôts en fonction de la puissance micro-onde et du taux de O₂

2.1 Vitesse de dépôt et densité

Dans cette deuxième partie, l'évolution des vitesses de dépôts et de la densité des couches minces en fonction de la puissance micro-onde et du taux de O₂ seront présentées. L'étude a été réalisée pour des films déposés sur substrat de silicium au potentiel flottant (Vf), pour une pression de gaz égale à 1mTorr. La température du substrat (Ts) n'est pas contrôlée.

2.1.1 Vitesse de dépôt en fonction de la puissance micro-onde

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction la puissance micro-ondes est présentée sur la Figure 58. On peut observer que la vitesse de dépôt augmente pour atteindre son maximum à 400W puis se stabilise et diminue légèrement à 800W.

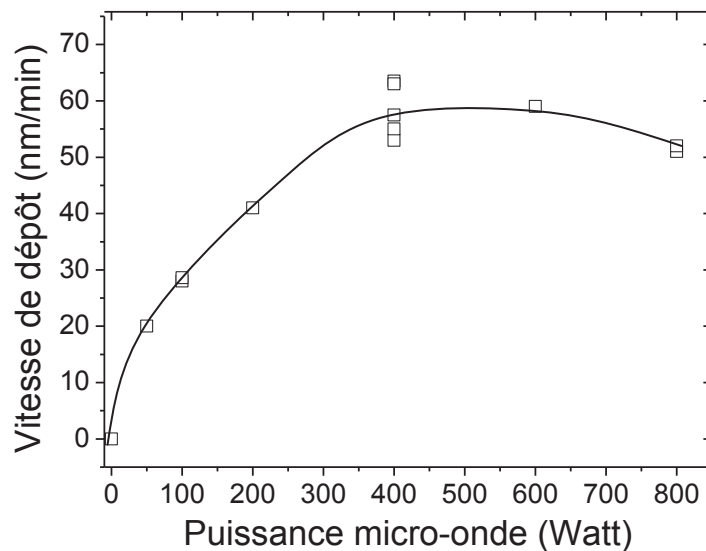


Figure 58: Vitesse de dépôt en fonction de la puissance micro-onde, 100% ZTB, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée

La puissance micro-ondes permet de contrôler la densité et la température électronique. Elles évoluent dans le même sens [3][17]. En augmentant la puissance, la densité et la température électronique augmentent ce qui favorise les impacts électroniques avec les molécules de ZTB. Il en résulte une augmentation du degré de décomposition de la molécule de ZTB comme nous

avons pu le voir sur l'étude du plasma par spectroscopie d'émission. Ceci implique un plus grand nombre d'espèces réactives participant à la croissance du film.

L'évolution de la vitesse de dépôt à partir de 400W ne peut pas être expliquée par l'évolution des paramètres électroniques du plasma. Cette baisse peut être attribuée à un changement de température du porte substrat. Sa température n'étant pas contrôlée, elle augmente par chauffage micro-ondes. Ce phénomène favorise la gravure par l'hydrogène et la désorption des espèces hydrocarbonés déposées menant ainsi à une baisse de la vitesse de dépôt [79]. Ces phénomènes, particulièrement la gravure par l'hydrogène, très sensible pour des faibles évolutions de température ont été observés dans des plasmas de CH₄ [12][80][81]. Au regard des grandes quantités de carbone et d'hydrogène amenées par le ZTB dans le plasma, il est très probable de retrouver ce phénomène dans notre procédé. Ce phénomène pour de fortes puissances est en accord avec les mesures réalisées par spectroscopie d'émission qui ont montré une augmentation de l'émission de H et CH pour Ne et Te fixe (cf 1.2. page 90).

2.1.2 Densité en fonction de la puissance micro-onde

Les densités des couches minces réalisées à 100% ZTB en fonction de la puissance micro-onde sont présentées sur la Figure 59. La densité augmente de 1.8 à 2.75 g.cm⁻³ pour une puissance variant de 200 à 800W.

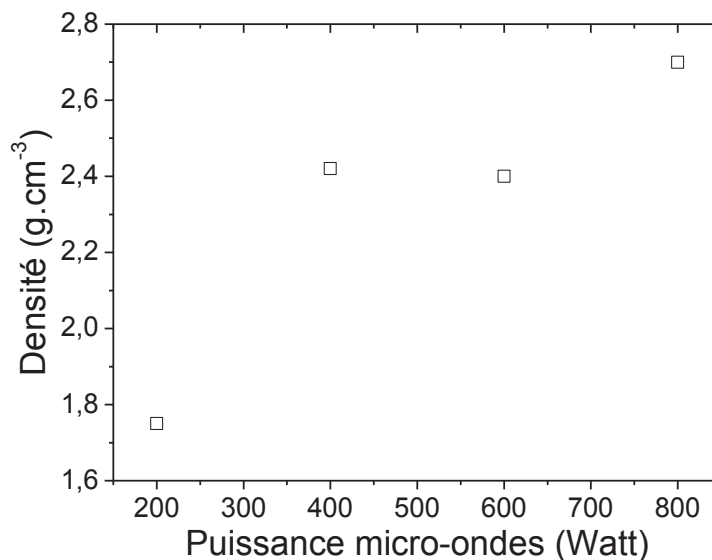


Figure 59: Densité des dépôts en fonction de la puissance micro-ondes, 100%ZTB, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée

Dans la littérature la densité d'une couche mince de ZrO₂ a été mesurée à 5.8 g.cm⁻³ et celle de couche de a:CH (carbone amorphe hydrogéné) à 1.2 g.cm⁻³ [82][42]. Comme la densité de nos couches réalisées à 100% ZTB est plus proche de celle des couches a:CH il semble que beaucoup

d'éléments hydrocarbonés soient présents dans les films. L'augmentation de densité serait alors liée à une diminution des parties hydrocarbonées présentes dans le film. Leur composition chimique se rapprocherait donc de celle du ZrO₂. Les analyses chimiques nous permettront de le préciser.

2.1.3 Vitesse de dépôt en fonction du temps de dépôt

Les vitesses de dépôts en fonction du temps ont été tracées pour un plasma de ZTB à 400W (Figure 60). On peut remarquer que plus le dépôt est long plus la température du porte substrat atteint une valeur élevée (pour 15 minutes de dépôts 82°C < T_s < 86°C).

La vitesse de dépôt semble diminuer en fonction du temps ce qui pourrait s'expliquer par le phénomène de gravure par l'hydrogène décrit ci-dessus. Cependant un doute subsiste quant à cette diminution à cause de la large distribution des points de mesure.

Cette large distribution des points de mesure peut provenir d'une instabilité d'injection. Si le flux de précurseur diminue ou augmente durant le dépôt, la pression évoluera ce qui provoquera un changement des vitesses de dépôt. Nous discuterons de cela au niveau du prochain chapitre.

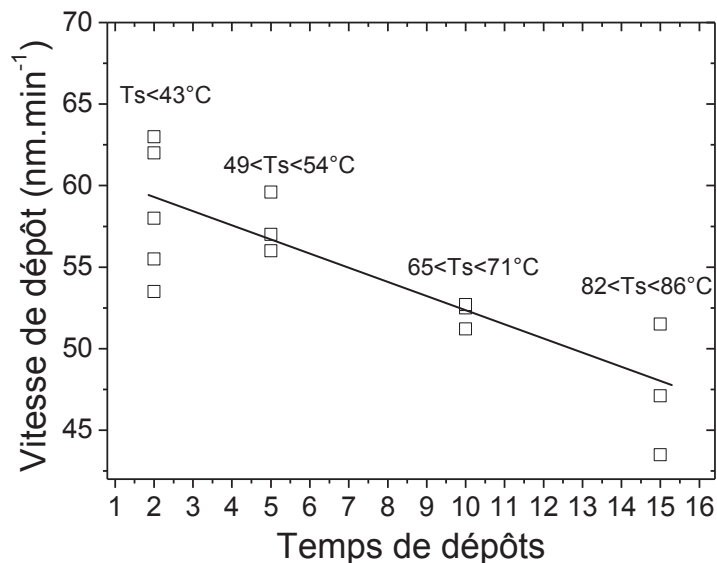


Figure 60: Vitesse de dépôt en fonction du temps de dépôt, 100%ZTB, 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée

2.1.4 Vitesse de dépôt en fonction du taux de O₂

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'oxygène pour une pression de 1mTorr et une puissance de 400W est présentée sur la Figure 61.

La vitesse de dépôt diminue avec l'augmentation du taux de O₂. Cette diminution est liée à deux phénomènes conjugués :

- Un effet de dilution du ZTB dans le O₂ (il y a de moins en moins de précurseur de dépôt dans le mélange gazeux)
- Un effet de gravure des parties hydrocarbonées du dépôt par l'oxygène atomique; phénomène mis en évidence par la spectroscopie d'émission (cf 1.3 page 92), [5][83][3]).

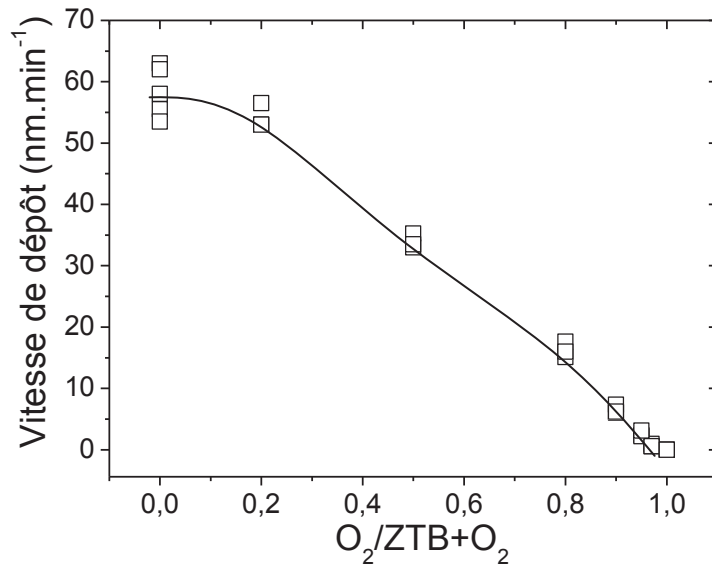


Figure 61: Vitesse de dépôt en fonction du rapport O₂/(ZTB+O₂), 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée

2.1.5 Densité en fonction du taux de O₂

La Figure 62 montre l'évolution de la densité des dépôts en fonction du taux de O₂. Deux méthodes ont été utilisées (pesage et XRR). Les deux méthodes donnent des résultats très proches.

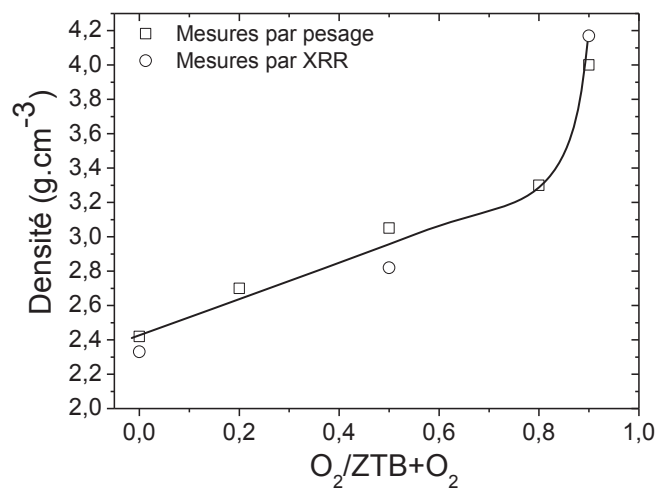


Figure 62: évolution de la densité en fonction du rapport O₂/ZTB+O₂, 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée

La densité évolue linéairement de 0 à 80% de O₂ pour ensuite augmenter de façon plus abrupte jusqu'à 90% de O₂. L'augmentation de la densité va dans le sens d'une oxydation de la couche car sa valeur maximale ($\approx 4,1 \text{ g.cm}^{-3}$) se rapproche de celle du ZrO₂ (5.8 g.cm^{-3}) mais reste cependant bien inférieure. Même pour des forts taux de O₂, le film doit surement contenir une quantité non négligeable de carbone et d'hydrogène.

On retrouve le même point de transition (80% de O₂) que dans l'évolution du pic d'émission de CO excité et de la pression plasma allumé (cf 1.3. page 92)

2.1.6 Conclusion

La puissance micro-onde et principalement l'ajout de O₂ ont comme effet de faire évoluer la densité des films. Ces changements semblent être une conséquence du changement de sa composition chimique. Les résultats des analyses des films par FTIR et XPS vont donc être exposés afin de préciser l'effet de ces deux paramètres du procédé.

Cette première partie a permis de mettre en évidence quelques problèmes :

- La température du substrat semble évoluer en fonction du temps et de la puissance micro-onde. Ceci a surement un impact sur la croissance des films. Son effet sera abordé dans le dernier chapitre (cf page 175).
- L'injection du ZTB semble subir de petites fluctuations. Ceci pourrait expliquer les différences observées pour les vitesses de dépôt de films réalisés dans les mêmes conditions. Nous éclaircirons aussi ce point dans le dernier chapitre.

2.2 Evolution de la nature des matériaux déposés : liaisons et composition chimiques

Cette partie commencera par une étude des spectres FTIR des dépôts à partir de ZTB. Un travail bibliographique a été mené afin de trouver l'assignation des pics d'absorption. L'évolution de ces pics sera présentée en fonction des deux paramètres utilisés jusqu'à présent (puissances micro-ondes et mélange gazeux).

La seconde partie se focalisera sur les analyses XPS des films. Ces analyses ont été menées principalement pour obtenir des profils en composition chimique suivant l'épaisseur des films.

2.2.1 Détermination des pics d'absorption infrarouge

2.2.1.1 ZTB liquide

Le spectre du ZTB liquide a été réalisé en déposant une goutte du produit liquide entre deux lames de KBr. Il est représenté sur la Figure 63. L'identification de ces pics va nous aider à identifier les pics des films déposés à partir d'un plasma de ZTB pur. En partant de l'hypothèse

que pour des plasmas de faible puissance le ZTB se décompose peu, certaines de ses structures chimiques pourrait se retrouver dans le dépôt. Les pics se trouvant sensiblement aux mêmes positions pourront alors être assimilés à la même vibration.

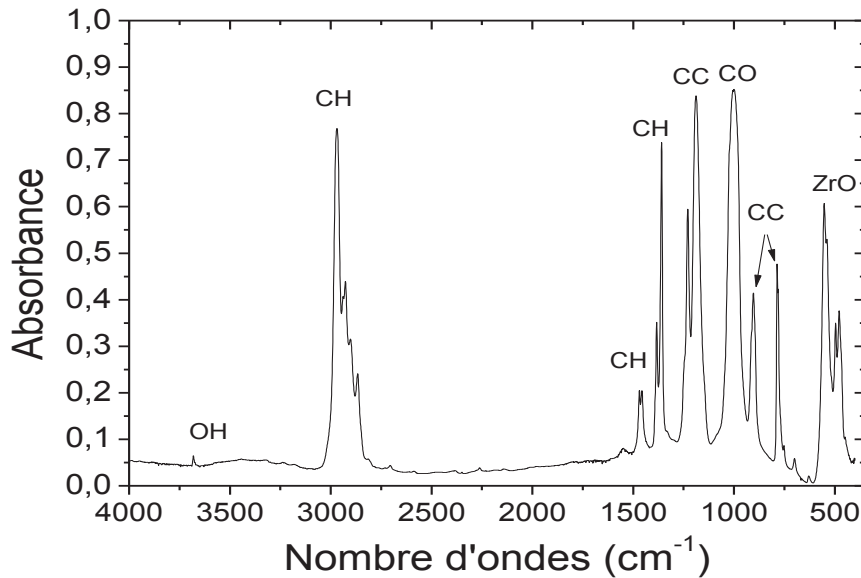


Figure 63: Spectre FTIR du ZTB liquide

La molécule de ZTB contient les liaisons chimiques C-C, C-O, C-H et Zr-O (cf 4.2 page 40). Les pics du spectre ont été assignés aux vibrations de ces liaisons dans le Tableau 6. Les positions des pics ont été comparées à celles obtenues dans une publication [84] dans laquelle du ZTB liquide a aussi été analysé par FTIR. Ainsi, les pics présents dans notre spectre sont « très proches » de ceux obtenus dans la publication de Lynch et al [84] malgré quelques différences. Ces différences proviennent probablement du fait qu'une partie du ZTB analysé s'est hydrolysé durant la mesure FTIR. L'hydrolyse du ZTB fait apparaître un pic correspondant à la vibration OH dans ZrOH [85][86][87][88] mais aussi plusieurs pics dans la bande des CH (3000-2800 cm⁻¹) correspondant aux vibrations de CH dans CH₂ (alors qu'il ne devrait y avoir que les pics de CH dans CH₃). Une autre différence se situe sur les pics à 539 et 495 cm⁻¹ que l'on ne retrouve pas dans la publication de Lynch et al [84]. Ces pics peuvent correspondre à la vibration Zr-O dans un environnement différent de celui du ZTB. Des pics de vibration de Zr-O ont été identifiés à de nombreuses positions entre 400 et 700 cm⁻¹ dans des couches minces et des poudres de ZrO₂ [89][90][91][92].

Position des pics du spectre de ZTB (cm ⁻¹)	Position des pics du spectre ZTB, Lynch et al [84] (cm ⁻¹)	Liaisons chimiques
3681		OH élongation dans ZrOH [85][86][87][88]
2968 2927 2902 2866	2976 2924 2865	C-H élongation asymétrique et symétrique dans CH ₃ et CH ₂ [84][93][64]
1469 1455 1383 1359	1471 1458 1381 1359	C-H torsion asymétrique et symétrique dans CH ₃ et CH ₂ [84][93]
1229 1188 903 786	1230 1186 901 785	C-C élongation dans le groupement C(CH ₃) ₃ [84][93]
1000	1002	C-O élongation [84][93]
552 539 495 478	548 479	??? ??? Zr-O élongation [89][90][91][92]. Zr-O élongation [89][90][91][92].

Tableau 6: tableau d'assignement des pics d'absorption infrarouge du ZTB liquide [84]

2.2.1.2 Films déposés à partir de ZTB

Le spectre infrarouge typique d'un dépôt réalisé à partir de ZTB est présenté sur la Figure 64. Certains pics présents dans le ZTB liquide se retrouvent dans ce spectre: OH (3700-3000 cm⁻¹), CH (3000-2800 cm⁻¹) et (1460-1350 cm⁻¹), CO et CC (1000-1230 cm⁻¹) et ZrO (700-400 cm⁻¹). De nouveaux pics apparaissent principalement dans la partie du spectre comprise entre 1700 et 1300 cm⁻¹. D'après la littérature ces pics peuvent correspondre aux vibrations des liaisons: C=O, C-O, OH, C=C, et Zr-H [64][94][95][85][96].

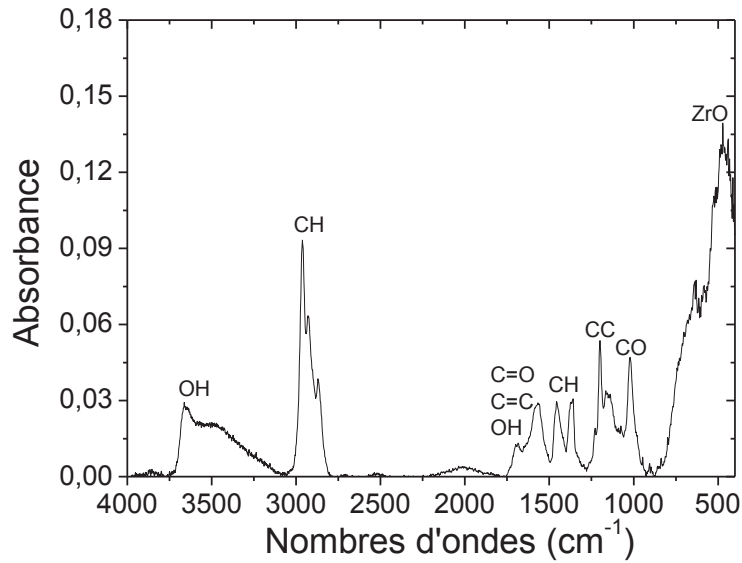


Figure 64: Spectre FTIR d'un dépôt de ZTB, 1mTorr, 200W, Vf, Ts non contrôlée

Il est intéressant d'observer de plus près chaque bande afin d'avoir des précisions sur l'environnement chimique de la liaison absorbante. Chaque bande du spectre a donc été déconvoluée.

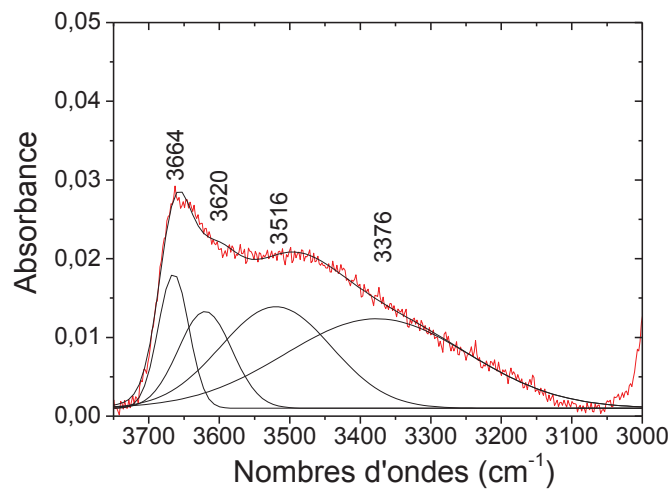


Figure 65: déconvolution de la bande des OH, 1mTorr de ZTB, 200W, Vf, Ts non contrôlée

La bande des OH présentée sur la Figure 65 a été déconvoluée en 4 pics situés à 3664, 3620, 3516 et 3376 cm⁻¹. Ces pics correspondent à l'élongation de la liaison O-H dans des environnements différents. Le pic à 3664 cm⁻¹ est attribué à la vibration OH bi ou tri-liée à Zr [85][86][87][88]. Les trois autres pics à plus basse fréquence sont attribués à la vibration O-H dans H₂O piégé en volume [86]. L'eau serait alors incorporée dans les films lors de la remise à l'air de l'échantillon.

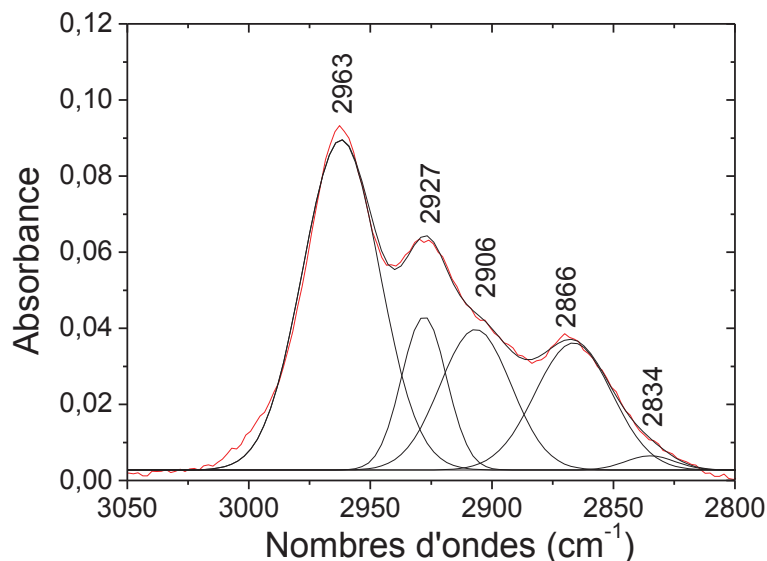


Figure 66: déconvolution de la bande des CH, 1mTorr de ZTB, 200W, Vf, Ts non contrôlée

La bande des CH est présentée sur la Figure 66. Elle est composée principalement de cinq pics situés à 2963, 2927, 2906, 2866 et 2834 cm^{-1} . Les pics à 2963 et 2866 cm^{-1} sont assignés aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de CH dans CH_3 . Les deux pics à 2927 et 2834 cm^{-1} sont assignés à la même vibration mais dans CH_2 . Le cinquième pic à 2907 cm^{-1} est assigné à la vibration d'élongation de C-H dans CH [93][64].

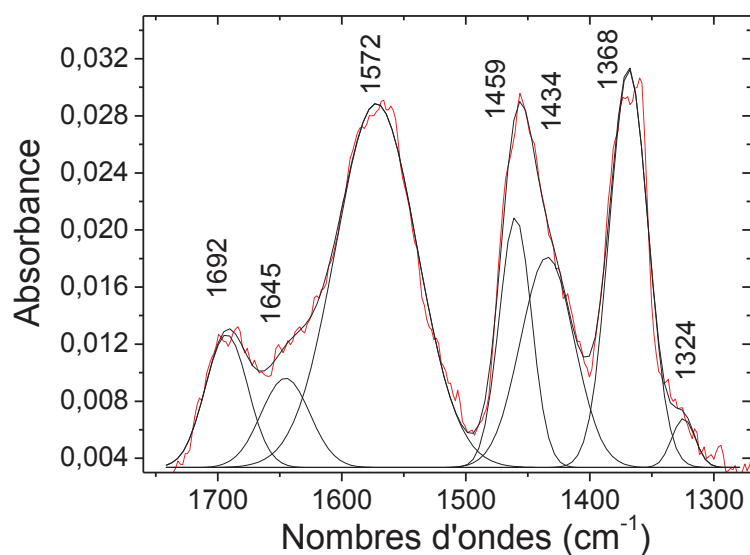


Figure 67: déconvolution de la bande des 1750-1250 cm^{-1} , 1mTorr de ZTB, 200W, Vf, Ts non contrôlée

La bande de 1750 à 1250 cm^{-1} est présentée sur la Figure 67. Cette bande a été déconvoluée en 7 pics situés à 1692, 1645, 1572, 1459, 1434, 1368 et 1324 cm^{-1} . Il est difficile d'assigner à chaque pic exactement la bonne vibration car cette zone contient beaucoup de pics

d'absorption qui se recouvrent. L'évolution des spectres en fonction de la puissance et du taux de O₂ nous aidera à choisir les bonnes assignations.

Cependant la présence des vibrations de déformation de CH dans CH₂ et CH₃ dans les gammes 1460-1440 cm⁻¹ et 1390-1335 cm⁻¹ respectivement apparait évidente [93] ainsi que la vibration de déformation de OH dans H₂O vers 1634 cm⁻¹ [94][97][98].

Il est possible aussi de trouver des liaisons de type C=C (sp²) aux alentours 1640 cm⁻¹; ce type de liaison est détectée dans les dépôts obtenus en plasma d'hydrocarbonés [95]. Comme la molécule de ZTB contient de gros éléments hydrocarbonés (C₄H₉) il n'est pas exclu de retrouver dans les films des liaisons chimiques de même type que dans le cas des plasmas d'hydrocarbonés purs.

Cette zone rassemble aussi beaucoup de vibrations dues aux liaisons chimiques des carbonates (CO₃²⁻) [87][94][99][33]. Ces types de composés ont été mis en évidence lors d'études sur l'absorption de CO et de CO₂ sur des surfaces d'oxydes métalliques, et en particulier sur du ZrO₂. Les carbonates se forment assez naturellement à température ambiante sur du ZrO₂ exposés à du CO₂ ou du CO [87]. L'analyse du plasma par OES a montré que le CO₂ et le CO étaient présents dans un plasma de ZTB (cf 1.3 page 92). Les films pourraient donc logiquement contenir des carbonates.

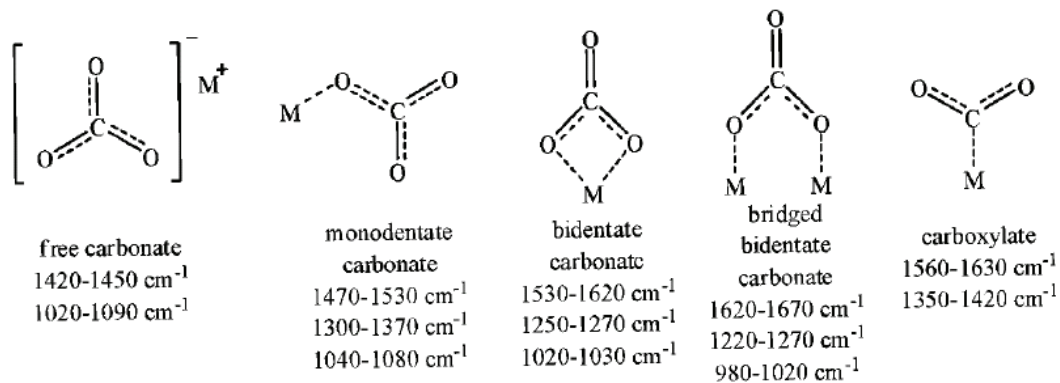


Figure 68: différentes structures de carbonate proposé par A. A Davydov, M : Métal [33]

Différentes structures de carbonates sont présentées sur la Figure 68. Toutes ces structures ont comme point commun de posséder des liaisons C=O et C-O qui absorbent dans la gamme spectrale 1670-980 cm⁻¹. Plusieurs pics dans cette zone seront donc identifiés comme les vibrations de ce type de structure.

Il peut y avoir aussi l'absorption de liaison type Zr-H. Le Zr-H a été identifié comme produit de réaction de H₂ sur du ZrO₂. Cette liaison possède trois pics d'absorption détectés expérimentalement à 1562, 1371 et 1116 cm⁻¹ [85][100].

Sur la Figure 69, le spectre d'absorption dans la gamme 1250-950 cm⁻¹ est présenté. Une proposition de déconvolution fait apparaître 8 pics situés à 1228, 1200, 1171, 1137, 1076, 1051, 1021 et 988 cm⁻¹.

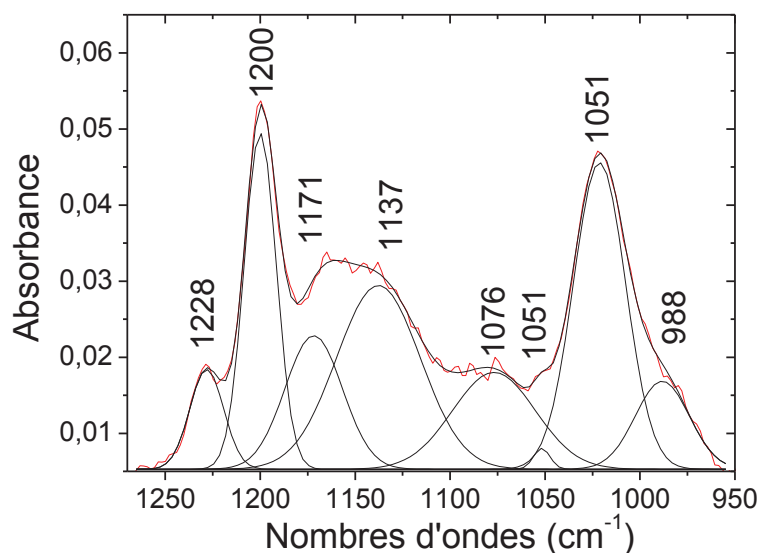


Figure 69: déconvolution de la bande 1250-950 cm⁻¹, 1mTorr de ZTB, 200W, Vf, Ts non contrôlée

Dans le spectre du ZTB liquide les deux pics à 1230 et 1181 cm⁻¹ correspondaient à la vibration C-C dans C(CH₃)₃ (cf. 2.2.1.1 page 101). Par comparaison, les pics du dépôt à 1228 et 1200 cm⁻¹ sont assimilés à la vibration C-C dans C(CH_x)_y.

Les autres pics correspondent à la vibration d'élongation de C-O dans des environnements différents comme par exemple les carbonates ou les methoxydes (ZrOCH₃ à 1149 cm⁻¹) [85].

On peut imaginer un environnement de type ZrO(C_xH_y) pour la vibration C-O par analogie à C-O dans ZrO(C₄H₉) qui absorbe à 1002 cm⁻¹ pour la molécule de ZTB (cf Tableau 6).

Finalement cette bande (1250 à 950 cm⁻¹) correspond principalement aux vibrations de C-C dans C(CH_x)_y et de C-O dans deux types d'environnement : Zr(CO₃²⁻) et ZrO(C_xH_y). Nous tenterons par la suite de choisir pour chaque pic de C-O un des deux environnements suivant leur évolution en fonction de la puissance micro-onde.

La déconvolution de la bande 900-400 cm⁻¹ est présentée sur la Figure 70. On retrouve ici 8 pics situés à 692, 629, 584, 534, 490, 466, 432 et 407 cm⁻¹. Nous pouvons identifier facilement les pics d'absorption de liaison ZrO de deux phases cristallines distinctes : monoclinique et tétragonale. Les pics situés à 407, 490 et 629 cm⁻¹ sont assignés à l'étirement de Zr-O monoclinique [92] [89][91].

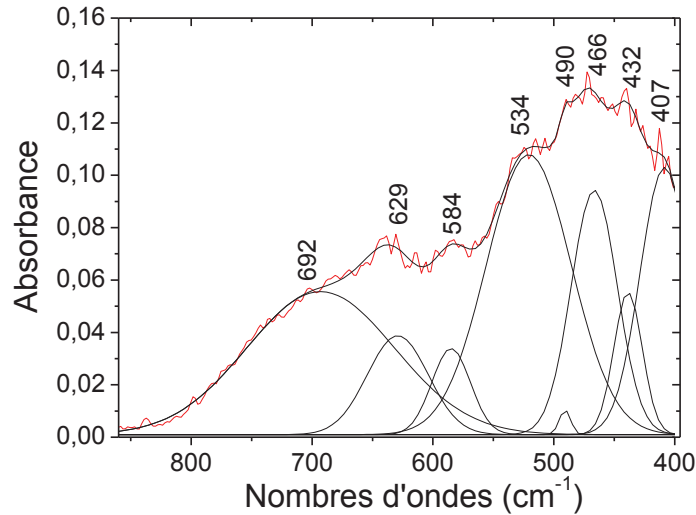


Figure 70: déconvolution de la bande 900-400 cm⁻¹, 1mTorr de ZTB, 200W, Vf, Ts non contrôlée

Les pics situés à 432, 466 et 584 cm⁻¹ sont assignés à l'étirement de Zr-O tétragonale [92][90]. Nous tenterons d'assigner les pics à 520 et 692 cm⁻¹ en fonction de leur évolution en fonction des paramètres du procédé.

2.2.1.3 Conclusion

Cette partie nous a permis de commencer à assigner les pics d'absorption infrarouge d'un film déposé à partir de ZTB. Le spectre FTIR du ZTB liquide nous a servi de base, par comparaison nous avons pu déterminer certains pics d'absorption. Les travaux réalisés par de nombreux chercheurs sur l'absorption de gaz tels que le CO, CO₂ et l'H₂ sur des surface de ZrO₂ ont permis de trouver d'autres assignations de pics. Nous tenterons de confirmer ces assignations en observant les évolutions de pics en fonction de la puissance micro-onde et du taux de O₂.

Nous avons mis en évidence plusieurs types de liaison : OH, CH, C=O, C=C, Zr-H, C-C, C-O, et Zr-O. Certaines de ces vibrations ont été définies dans des environnements spécifiques : OH dans (OH)-Zr_x et H₂O ; CH dans CH₃, CH₂ et CH ; C-C dans C(C_xH_y) ; C=O dans CO₃²⁻, C-O dans ZrO(C_xH_y) et CO₃ et Zr-O dans une structure monoclinique et tétragonale. Un récapitulatif de l'identification de tous les pics d'absorption infrarouge est présenté dans le Tableau 7.

Nous allons maintenant présenter l'évolution des spectres FTIR en fonction de la puissance micro-onde. En plus de voir l'effet de la puissance micro-onde sur les films déposés cette étude permettra de vérifier si les assignations choisies sont cohérentes.

Zone d'absorption d'un film déposé à partir de ZTB (cm ⁻¹)	Position des pics issues de la déconvolution (cm ⁻¹)	Liaisons chimiques correspondantes	Références
3700-3000	3664 3620, 3516 et 3376	Élongation OH dans OH(Zr) ₂ ou OH(Zr) ₃ Élongation OH dans H ₂ O	[85][86][87][88] [86]
3000-2800	2963 2927 2906 2866 2834	Élongation asymétrique CH dans CH ₃ Élongation asymétrique CH dans CH ₂ Élongation de CH dans CH Élongation symétrique CH dans CH ₃ Élongation symétrique CH dans CH ₂	[93][64]
1700-1250	1692 1645 1572 1459 1434 1368 1324	C=O dans Zr(CO ₃ ²⁻) Déformation de OH dans H ₂ O / Stretching C=C C=O dans Zr(CO ₃ ²⁻) / Zr-H Déformation CH dans CH ₃ / C=O dans Zr(CO ₃ ²⁻) C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) / Déformation CH dans CH ₂ / Zr-H C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻)	[85][87][64][94][95] [97][98] [99][33] [100]
1250-950	1228 1200 1171 1137 1076 1051 1021 988	Élongation C-C dans C(CH _x) _y Élongation C-C dans C(CH _x) _y Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y) Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y) / Zr-H Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y) Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y) Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y) Élongation C-O dans Zr(CO ₃ ²⁻) ou ZrO(C _x H _y)	[87][93][94][99][33]
900-400	692 629 584 534 490 466 432 407	? Zr-O monoclinique Zr-O tétragonale ? Zr-O monoclinique Zr-O tétragonale Zr-O tétragonale Zr-O monoclinique	[89][90] [91][92]

Tableau 7: Identification des pics d'absorption IR pour des films élaborés en plasma de ZTB

2.2.2 Evolution des liaisons chimiques en fonction de la puissance micro-onde

Nous allons maintenant aborder l'effet de la puissance micro-ondes sur les liaisons chimiques présentes dans les dépôts. Nous avons vu que la puissance avait un effet sur la vitesse de dépôt et la densité des films. Il apparaît intéressant de le relier aux évolutions des liaisons chimiques présentes dans le film. Afin de pouvoir les comparer les spectres ont été normalisés par l'épaisseur du film analysé.

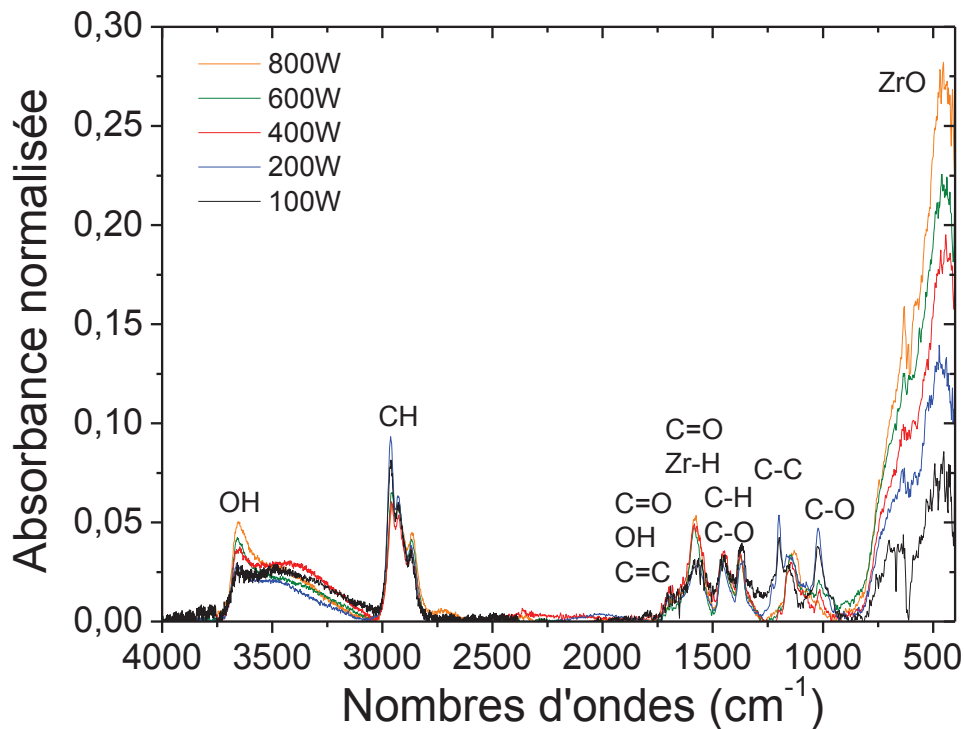


Figure 71: spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissances micro-ondes, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

L'évolution des spectres infrarouge montre qu'il y a un réel effet de la puissance micro-onde sur les liaisons chimiques des films déposés à partir de ZTB (Figure 71). Pour une meilleure analyse nous allons procéder par bandes spectrales.

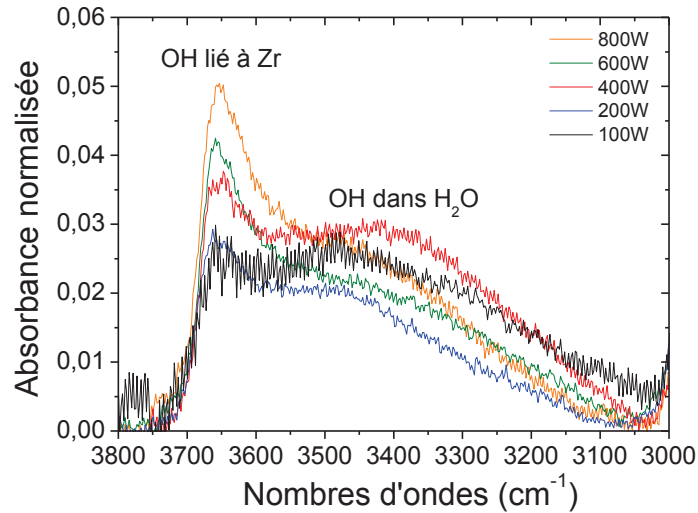


Figure 72: évolution de la bande des OH des spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée,

Ainsi, l'évolution de la bande des OH pour différentes puissances est présentée sur la Figure 72. Elle montre deux tendances d'évolution en fonction de la puissance micro-onde : Le pic de OH dans ZrOH (3668cm^{-1}) augmente avec la puissance tandis que les pics de OH dans H₂O évoluent de manière aléatoire sans jamais disparaître. Cette évolution non corrélée à la puissance des pics de OH dans H₂O s'explique par des temps et des conditions de stockage à l'air différents avant l'acquisition du spectre. Une étude plus spécifique serait nécessaire afin de tirer des conclusions sur ces pics. Cependant l'augmentation du pic de OH dans ZrOH, liaison qui n'existe pas dans le précurseur, montre que l'augmentation de la puissance micro-onde modifie la dissociation de la molécule et favorise ce type de liaison. C'est le résultat de la réaction en surface de deux fragments issus de la décomposition du ZTB. Une publication de Kondo et al reporte la création de Zr-OH par réaction de H₂ sur du ZrO₂ à température ambiante [100].

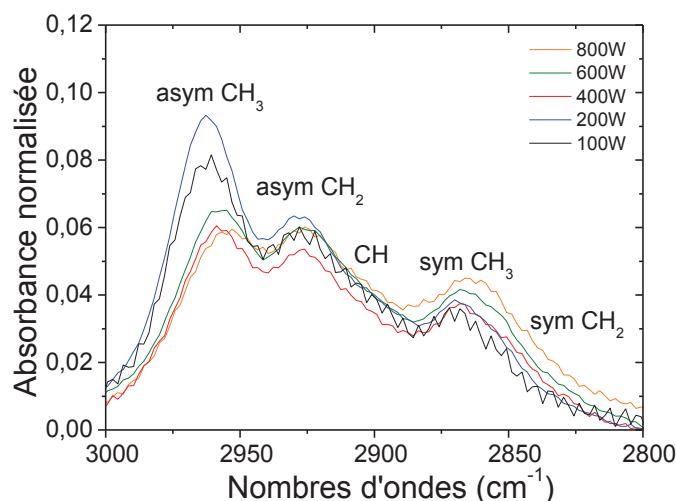


Figure 73: évolution de la bande des CH des spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

L'évolution de la bande des CH pour différentes puissances est présentée sur la Figure 73. On peut remarquer que la bande des CH₃ à 2963 cm⁻¹ diminue en fonction de la puissance tandis que les autres évoluent très peu. La puissance permet donc de diminuer légèrement le taux d'hydrocarbonés dans les films. Cette évolution est en accord avec une augmentation de la densité des films.

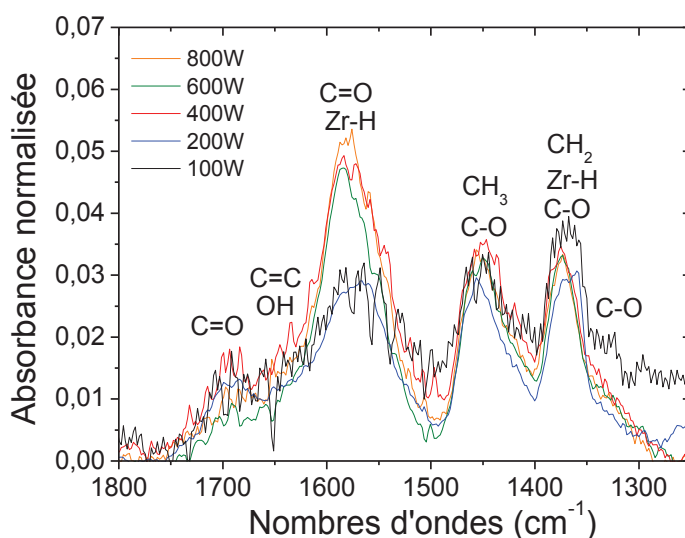


Figure 74: évolution de la bande 1750-1250 cm⁻¹ des spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

L'analyse de la bande 1750-1250 cm⁻¹ (Figure 74) montre qu'il n'y a que le pic à 1572 cm⁻¹ (C=O dans CO₃²⁻ et/ou Zr-H) qui a une augmentation marquée en fonction de la puissance.

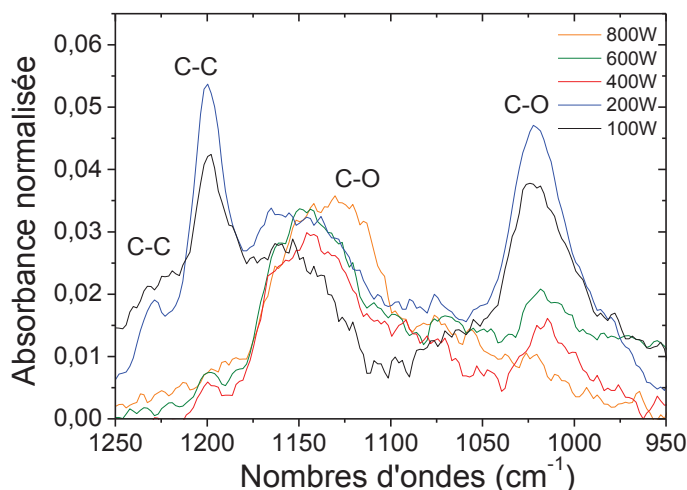


Figure 75: évolution de la bande 1250-950 cm^{-1} des spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

Dans la gamme 1250-950 cm^{-1} (Figure 75), les pics à 1225, 1200, 1020 et 980 cm^{-1} diminuent en fonction de la puissance tandis que les pics dans la région 1130 cm^{-1} augmentent. La diminution des pics vers 1200 cm^{-1} va dans le sens de la disparition des liaisons chimiques du précurseur dans le dépôt (meilleure décomposition). L'assignation de ces pics à C-C dans $\text{C}(\text{C}_x\text{H}_y)$ semble donc convenir. Le même raisonnement peut s'appliquer aux pics à 1020 cm^{-1} . Ceci permettrait de les assigner à la vibration C-O dans l'environnement $\text{ZrO}(\text{C}_x\text{H}_y)$. Ces évolutions vont dans le sens d'une diminution des parties hydrocarbonées en accord avec l'évolution de la bande des CH_x .

L'augmentation de la bande à 1130 cm^{-1} pourrait signifier qu'elle correspond à la vibration C-O dans CO_3^{2-} . Cette bande est favorisée par l'augmentation de la puissance micro-ondes et donc par la décomposition du précurseur. Son évolution est en accord avec le pic à 1572 cm^{-1} correspondant à C=O dans CO_3^{2-} .

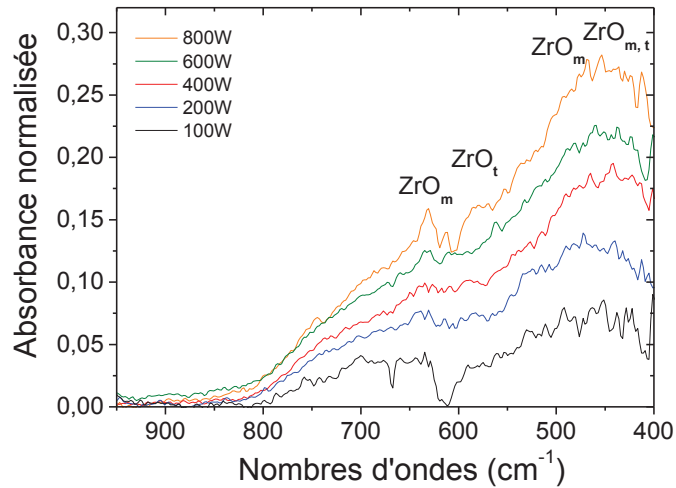


Figure 76: évolution de la bande 950-400 cm⁻¹ des spectres FTIR de films réalisés pour différentes puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

L'évolution de la bande 950-400 cm⁻¹ (Figure 76, pics de Zr-O) montre que tous les pics augmentent avec l'augmentation de la puissance micro-onde. La puissance favorise donc l'oxydation de la couche. Cette évolution va dans le sens d'une densification du film.

1.1.1.1.1 Conclusion

L'augmentation de la puissance micro-ondes a donc montré les modifications suivantes des spectres FTIR des films:

- Une légère diminution du pic CH₃ de la bande des CH
- Une légère augmentation du pic à 1572 cm⁻¹ qui pourrait correspondre à la vibration C=O ou Zr-H
- Une forte diminution des pics à 1225, 1200, 1020 et 980 cm⁻¹. Cette diminution pourrait signifier que ces pics sont liés à des liaisons présentes dans le précurseur tel que C-C et C-O dans l'environnement ZrO(C_xH_y).
- Une nette augmentation des pics ZrO

L'effet de l'augmentation de la puissance micro-onde est de favoriser la décomposition du précurseur et donc de créer des fragments plus petits [35]. Ces petits fragments mènent à une croissance d'un film plus dense comme le confirment les mesures de densité (cf 2.1.2 page 98). L'évolution de nos spectres va dans ce sens. L'augmentation significative des pics de ZrO avec l'augmentation de la puissance pour des spectres normalisés à l'épaisseur signifie que pour une même épaisseur la quantité de liaison ZrO est plus importante à forte puissance qu'à faible puissance. Ceci ne peut que rapprocher la densité du film de celle du ZrO₂, c'est à dire l'augmenter.

Nous allons maintenant regarder l'influence de l'ajout d'oxygène sur les liaisons chimiques des films déposés. Ceci devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer les assignations déterminées ci-dessus.

2.2.3 Evolution des liaisons chimiques en fonction du taux de O₂

Dans la première partie de ce chapitre il a été montré que l'ajout de O₂ dans le mélange a comme effet de diminuer la vitesse de dépôt et d'augmenter la densité des films. La gravure des parties hydrocarbonées a été donnée comme explication de ces changements. Ce phénomène a été aussi mis en évidence par spectroscopie d'émission optique (cf 1.3 page 92). Nous allons donc regarder l'effet de la gravure sur l'évolution des liaisons chimiques. Comme précédemment lors de l'étude en fonction de la puissance micro-onde, l'intégralité des spectres (Figure 77) sera présentée puis chaque zone spectrale sera analysée en détail

L'analyse infra-rouge montre dans un premier temps que l'ajout de O₂ ne semble pas provoquer d'apparition de nouveaux pics. L'évolution se caractérise par l'augmentation ou la diminution (voire la disparition) de pics déjà existants dans des dépôts obtenus à partir de ZTB pur.

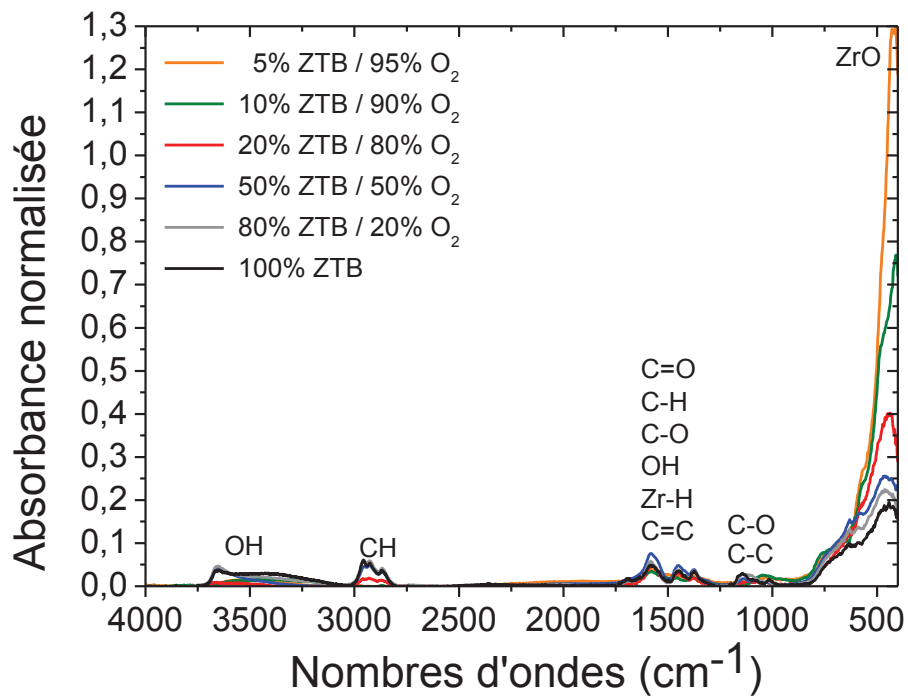


Figure 77 spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, 400W, Vf, Ts non contrôlée

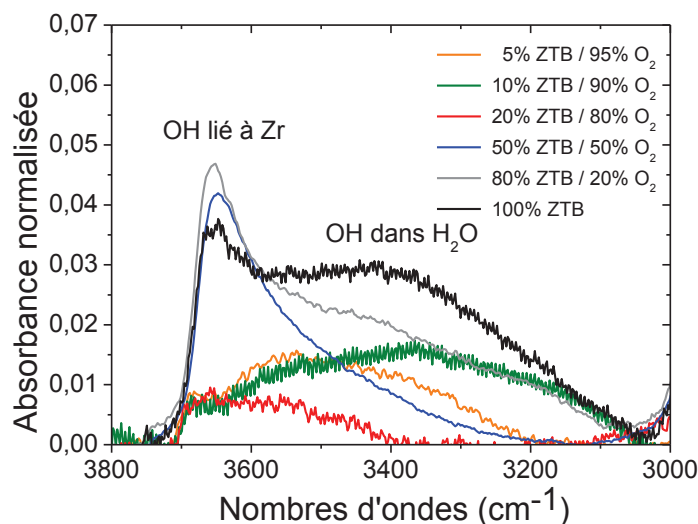


Figure 78: évolution de la bande des OH des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, Vf, Ts non contrôlée

Dans la zone des OH, l'ajout de O₂ a pour conséquence de diminuer la quantité des OH liés à Zr comme le montre la diminution du pic à 3664 cm⁻¹ (Figure 78). L'intensité de ce pic reste importante jusqu'à 50% O₂, elle chute de manière abrupte et reste quasiment constante pour des mélanges plus riches en O₂.

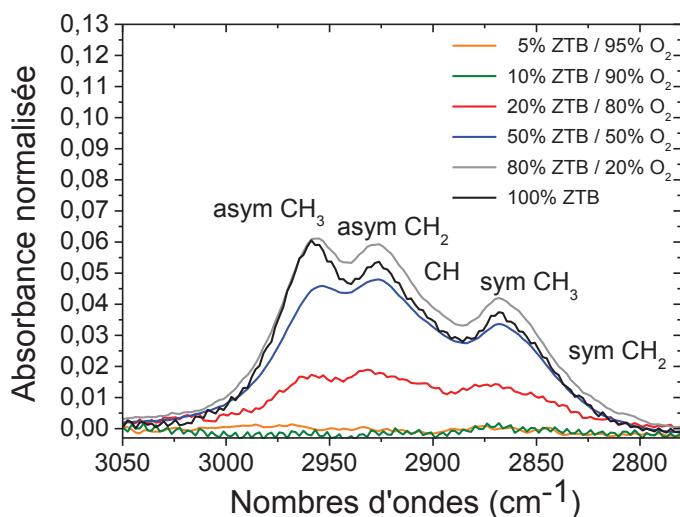


Figure 79: évolution de la bande des CH des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, Vf, Ts non contrôlée

L'effet de la gravure est encore plus remarquable sur la bande des CH (Figure 79). A partir de 90% de O₂, l'intensité de cette bande devient nulle (limite de détection). Les pics de CH dans la bande 1750-1250 cm⁻¹ ne s'annulent pas (1460-1440 cm⁻¹ et 1390-1335 cm⁻¹ voir Figure 80). Ceci confirme le fait que d'autres pics (C=O, C-O et Zr-H) partagent les fréquences d'absorption des vibrations de déformation des CH.

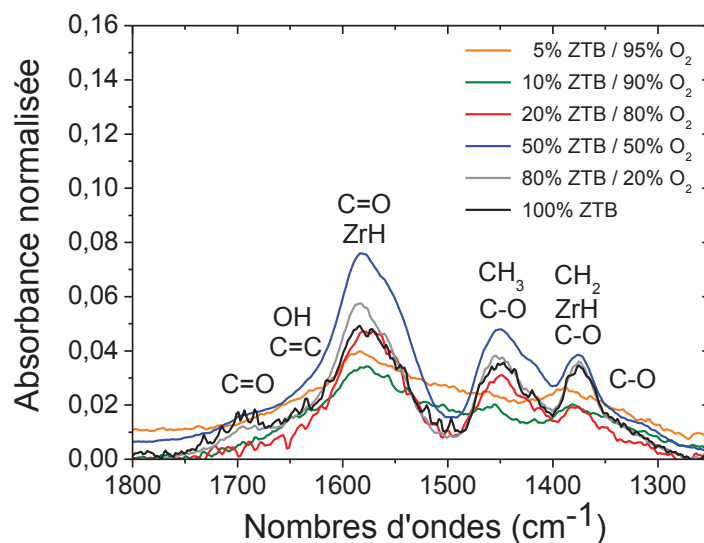


Figure 80: évolution de la bande 1750-1250 cm⁻¹ des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, Vf, Ts non contrôlée

Jusqu'à 50% O₂ dans le mélange les pics des carbonates augmentent (Figure 80). Ceci se corrèle bien avec la spectroscopie d'émission qui a montré une augmentation de la production des CO et CO₂ avec les ajouts de O₂. Ces pics sont toujours présents pour de forts taux de O₂. Ils sont aussi visibles sur la bande 1250-950 cm⁻¹ (voir Figure 81).

L'ajout de O₂ a aussi pour effet d'augmenter la concentration des liaisons Zr-O (voir Figure 82), conséquence de la diminution du taux d'hydrocarbonés par gravure, ce qui induit une augmentation de la densité.

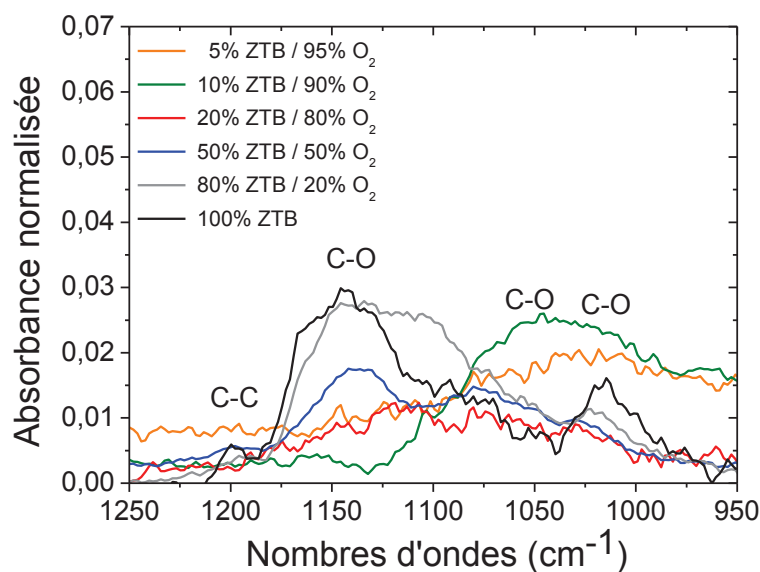


Figure 81: évolution de la bande 1250-950 cm⁻¹ des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, Vf, Ts non contrôlée

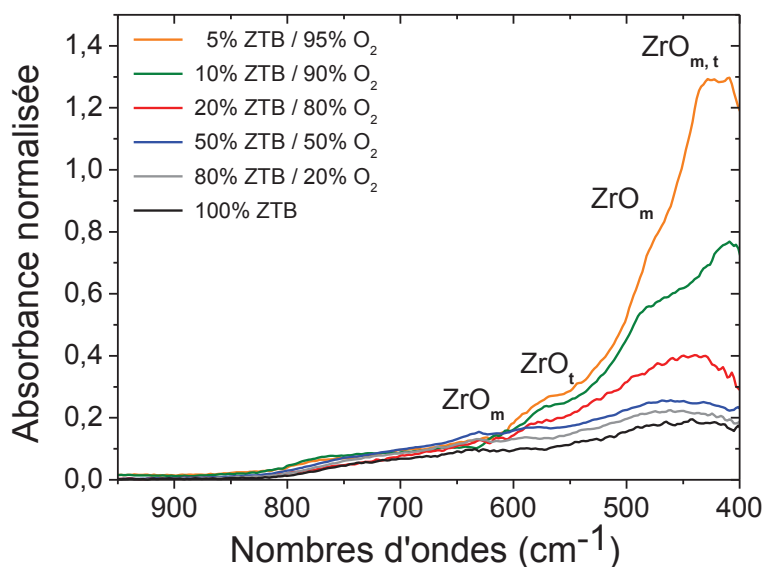


Figure 82: évolution de la bande 950-400 cm⁻¹ des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de ZTB+O₂, Vf, Ts non contrôlée

L'ajout de O₂ au ZTB permet de graver en surface les parties hydrocarbonées du film au fur et à mesure du dépôt. Cet effet a déjà été mis en évidence par spectroscopie d'émission en première partie du chapitre. Cet effet est très visible sur les spectres FTIR grâce à la diminution des liaisons CH et OH et à l'augmentation de celle de ZrO. Cependant, même à fort taux de O₂ (95%) le carbone est toujours présent sous forme de liaisons C=O et C-O. Ces liaisons sont favorisées par ajout de O₂ (jusqu'à la limite de 50%) puis diminuent sans s'annuler pour de forts taux de O₂. Elles semblent être les résultats de la création de CO et CO₂ dans la phase plasma, visible en spectroscopie d'émission, qui réagissent en surface pour créer des liaisons C=O et C-O sous différentes structures chimiques (les carbonates). Un palier dans l'évolution des liaisons chimiques a été repéré à 80% O₂ à partir duquel les pics d'absorption relatifs aux liaisons C et H diminuent et ceux relatifs au ZrO augmentent brusquement.

Ces résultats sont très similaires à ceux du TEOS. Les films élaborés par plasma de TEOS/O₂ contiennent la liaison C=O (1710 cm⁻¹) qui possèdent sensiblement la même évolution que le pic des carbonates sauf qu'il s'annule pour des taux de O₂ > 70% [8][5]. L'évolution des pics IR montrent aussi l'existence d'un palier mais qui intervient pour des taux de O₂ plus faibles (aux alentours de 50% de O₂) (Figure 83 et Figure 84). Ce palier limite le passage d'un film type organique à un film type inorganique.

Par analyse FTIR le ZTB se comporte donc comme le TEOS face à l'ajout de O₂ mais avec une évolution décalée qui provient de la quantité de C et H qui est bien supérieure dans la molécule de ZTB que dans celle du TEOS.

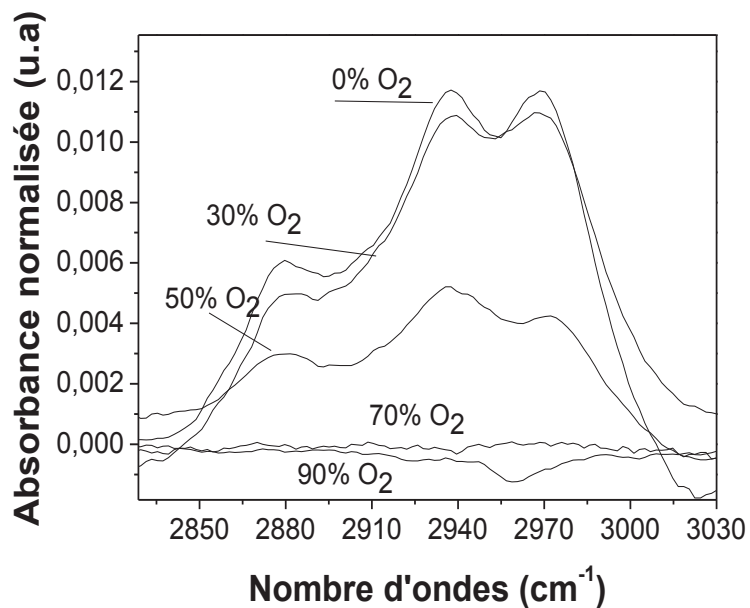


Figure 83: évolution de la bande des CH des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de TEOS+O₂, Vf, Ts non contrôlée [5]

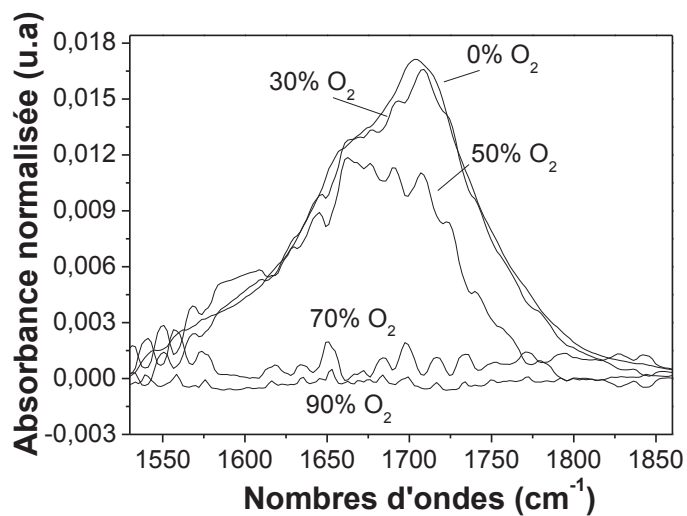


Figure 84: évolution de la bande des C=O des spectres FTIR de films réalisés pour différents taux de O₂, 1mTorr de TEOS+O₂, Vf, Ts non contrôlée [5]

2.2.4 Détermination de la composition chimique des films

Des mesures de spectroscopie de photo-électrons par rayons X ont été réalisées sur une série d'échantillons pour différents mélanges ZTB/O₂ et pour une puissance micro-onde de 400W (Figure 85). Les mesures ont été réalisées «à cœur» de l'échantillon après un bombardement ionique par Ar⁺ afin d'enlever la couche de pollution due à la remise à l'air de l'échantillon.

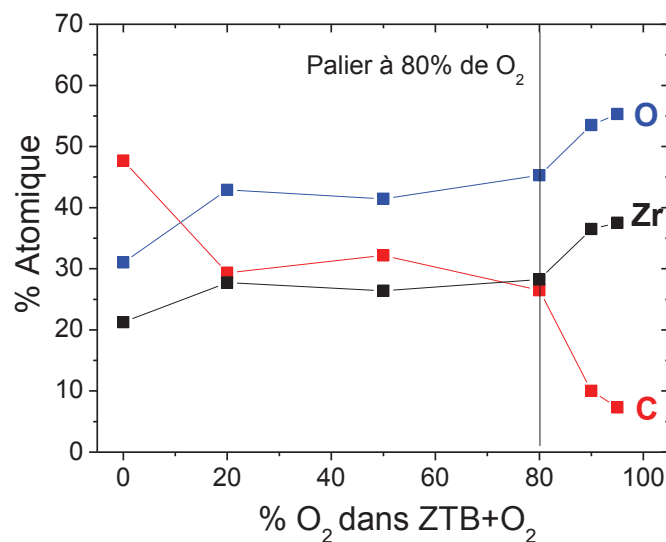


Figure 85: évolution du pourcentage atomique de Zr, O et C en fonction du taux O₂, 1mTorr de TEOS+O₂, 400W, Vf, Ts non contrôlée

L'ajout d'une petite quantité de O₂ a un impact direct sur la stœchiométrie. Elle varie de (ZrO_{1.45}C_{2.2}:H) pour un film de ZTB pur à (ZrO_{1.6}C₁:H) pour un film de 80% ZTB/20% O₂.

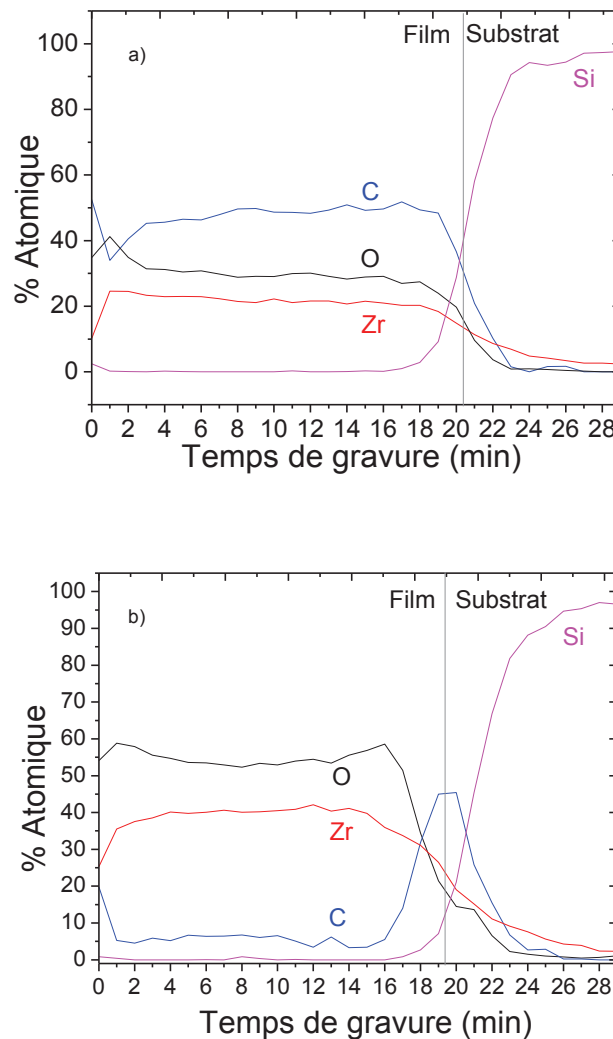
La concentration atomique des trois éléments évolue très peu de 20 à 80% d'O₂. A partir de ce point la concentration en carbone chute et la stœchiométrie passe à (ZrO_{1.47}C_{0.19}:H) pour un film déposé avec 95% de O₂. Cette évolution est en accord avec l'évolution des pics des liaisons carbonées (CH) et oxydés (ZrO) en FTIR en particulier sur l'apparition d'un palier à 80% de O₂.

Tous les films obtenus sont sous stœchiométrique par rapport à l'oxyde de zirconium ZrO₂. Cet effet est à relié au bombardement ionique avant chaque analyse. D'après les travaux de thèse de Vallée [8] le bombardement de dépôts de SiO_xC_yH_z induit une baisse du rapport O/Si et C/Si comparé à des mesures RBS (Rutherford Back Scattering). Ceci est du à une pulvérisation préférentielle des atomes de carbone et d'oxygène par rapport au silicium. L'erreur est d'autant plus importante que le matériau est organique. Pour corriger notre profil il faudrait donc augmenter de manière significative les niveaux de carbone et d'oxygène des films déposés avec de faibles taux de O₂ et légèrement ceux à forts taux de O₂.

En prenant en compte ces considérations la chute de carbone à 80% reste toujours significative d'une réelle baisse de carbone.

Pour notre étude, le bombardement ionique nous a servi à analyser l'homogénéité des films en profondeur. Ainsi la Figure 86 présente les profils de concentrations atomiques de deux dépôts avec des paramètres de procédé « extrêmes » (100% ZTB et 10% ZTB/90 %O₂).

Nous pouvons remarquer que le profil d'un film déposé à 100% de ZTB est très homogène. La différence observée pour les premiers points proches de la surface est due à la contamination superficielle. Dans le cas du film déposé à 10% ZTB/90%O₂ le profil montre une interface beaucoup plus carbonée que le reste du dépôt. Le niveau de carbone atteint celui d'un film déposé avec 100% ZTB. L'origine de cette interface peut être due à des problèmes de stabilité d'injection ou de contamination des parois du réacteur par des espèces hydrocarbonées provenant des dépôts antérieurs. Nous approfondirons ce point au cours du dernier chapitre. Cela nous a paru important car il est primordial pour des applications de type « filtres optiques » de déposer des films homogènes.



**Figure 86: Profil de concentration atomique mesuré par XPS, a) 100% ZTB, 1mTorr, 400W
b) 10% ZTB/90%O₂, 1mTorr, 400W; Vf, Ts non contrôlée**

2.3 Evolution des caractéristiques physiques des couches minces en fonction du taux de O₂

Après avoir obtenu et analysé les informations sur le contenu chimique des couches déposées à partir de ZTB notre intérêt s'est porté sur leur morphologie et leur structure. Nous commencerons par exposer les résultats des analyses par microscopie à force atomique (AFM). Nous compléterons l'étude par des images de microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, nous finirons en présentant des résultats sur la microstructure des films obtenus par des mesures de diffraction de rayons X (XRD).

2.3.1 Analyse de la topographie

L'image AFM d'un dépôt 100% ZTB est présentée sur la Figure 87. Sa surface est parfaitement plane, sa rugosité est de l'ordre de 0.27 nm (Ra). L'effet de l'ajout d'O₂ sur la topographie de surface est très visible. La rugosité des films augmente petit à petit avec l'addition de O₂ jusqu'à 80%. Cette augmentation s'accompagne de l'apparition de grains sphériques dont le diamètre augmente avec le taux de O₂ (Figure 88, Tableau 8).

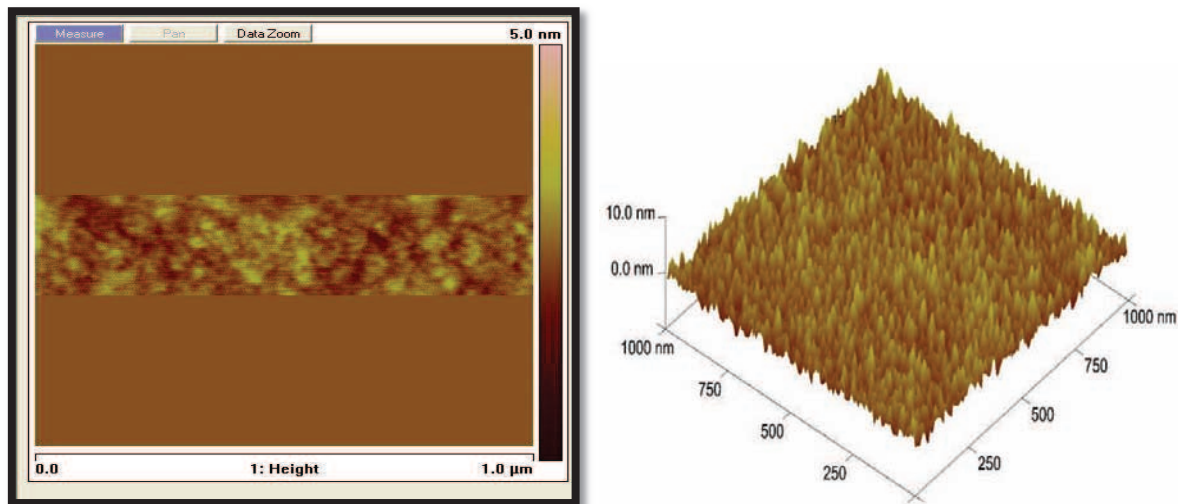


Figure 87: Image AFM d'un dépôt 100%ZTB, 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée, surface mesurée: 1 μm^2 , Ra \approx 0.27nm

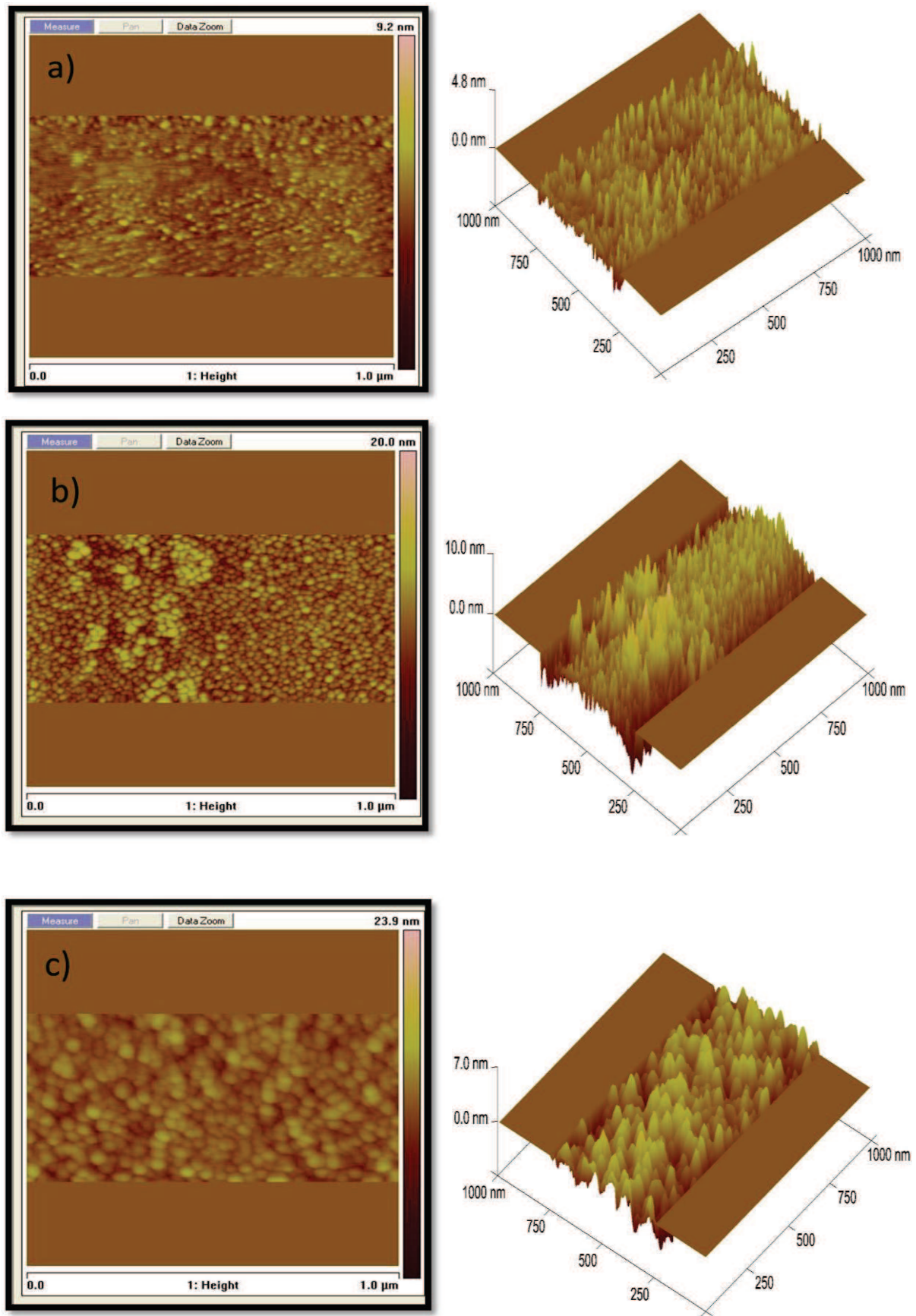


Figure 88: image AFM d'un film, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, a) 50%ZTB/50%O₂, Ra≈0.42nm b) 20%ZTB/80%O₂, Ra≈1.79 nm c) 10%ZTB/90%O₂, Ra≈1.13nm, surface mesurée: 1 μm²

%O ₂	0	50	80	90
Épaisseur (nm)	120	140	120	90
Ra (nm)	0.27	0.42	1.79	1.13
Taille de grain (nm)	0	23	36	46

Tableau 8: Rugosité arithmétique moyenne (Ra) et taille de grains pour différents taux de O₂

La diminution du Ra entre 80 et 90%O₂ est probablement due à la diminution de l'épaisseur du film (120 à 90nm)[101].

Ces résultats sont différents de certains travaux réalisés par plasma à partir de ZTB. Les résultats de Cho et al [65] montrent une diminution de la rugosité en fonction du taux de O₂. Une rugosité de 0.15 nm est mesurée pour un film de ZrO₂ déposé par un réacteur RCE fonctionnant à 20 mTorr de ZTB+Ar+O₂.

C'est aussi le cas pour des films déposés à partir de TEOS+O₂. Dans les travaux de thèse de C. Vallée [8], la valeur de la rugosité diminue avec le taux de O₂.

La topologie des films est donc très dépendante des conditions de mélange. Nous allons comparer maintenant ces mesures à celle obtenues par MEB.

2.3.2 Analyse de la morphologie

L'observation par MEB de la surface d'un film élaboré sans O₂ fait apparaître des structures d'une centaine de nm de largeur. Cependant il semble que la densité surfacique de ces structures soit différente pour des films élaborés dans les mêmes conditions (Figure 89). En effet, pour des images prises à des grossissements très proches, de nombreuses structures sont visibles sur l'image a) tandis qu'une seule est visible sur l'image b). L'apparition de ces structures n'est donc pas reproductible. Leur origine doit sûrement dépendre d'un paramètre non contrôlé. Cela peut venir de la pollution des parois du réacteur. Au fur à mesure des expériences les parois du réacteur se chargent en dépôts. A partir d'une certaine épaisseur de dépôt, des fragments peuvent retomber sur l'échantillon et être piégés ou enterrés pendant la croissance du film.

En revanche les trois images montrent une homogénéité en épaisseur, sans structure apparente particulière. Pour un film réalisé à 50% ZTB/50% O₂ l'apparence générale ne change pas, l'évolution de la rugosité mesuré par AFM n'est pas observable (Figure 90). Les structures de surface ne sont pas observables.

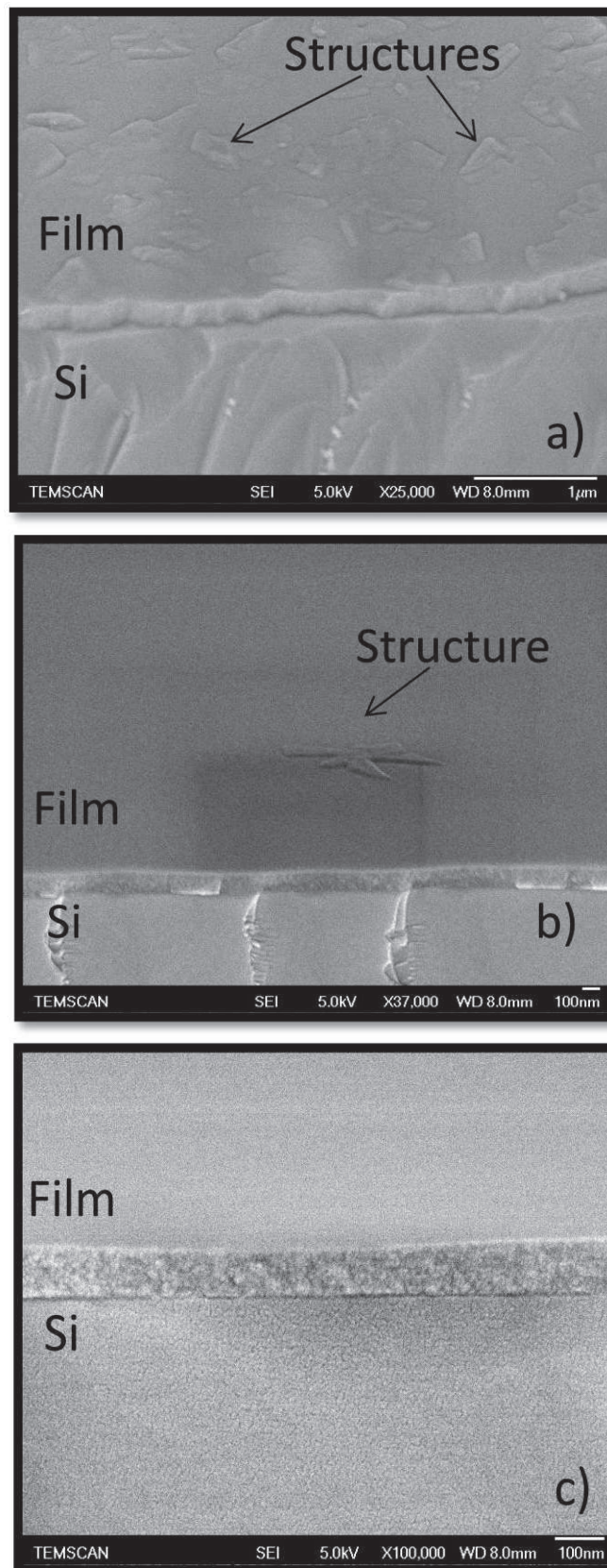


Figure 89: images MEB de plusieurs films élaborés par plasma de ZTB pur, 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur : a) X 25 000, 190 nm, b) X 37 000, 100 nm, c) X 100 000, 100 nm

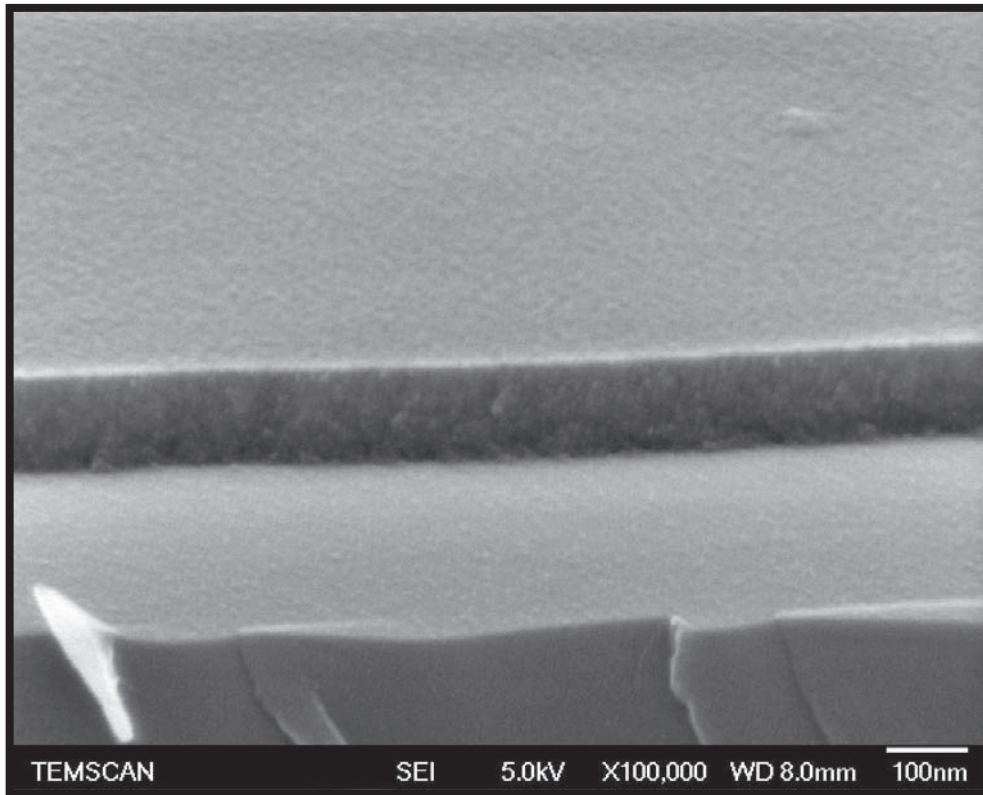


Figure 90: Image MEB d'un film élaboré par plasma 50%ZTB/50% O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur : X 100 000, 140nm

Un phénomène remarquable apparaît à partir de 80%O₂: la croissance du film est colonnaire (cf Figure 91, Figure 93 et Figure 94). Les colonnes se développent perpendiculairement à la surface du substrat et leur diamètre est de l'ordre d'une dizaine de nm. Il est difficile de voir l'évolution du diamètre en fonction de l'épaisseur. Cependant pour un film plus épais (860 nm, Figure 95) nous pouvons voir que les colonnes à la base du dépôt ont un diamètre plus petit. Les colonnes paraissent s'élargir avec l'augmentation de l'épaisseur du film, particulièrement dans la première centaine de nanomètres.

L'apparition des colonnes pour des dépôts réalisés à partir de ZTB a été observée (dans une publication de Colpo [48]) dans un réacteur ICP fonctionnant avec un mélange ZTB+Ar+O₂ d'une centaine de mTorr et avec un substrat chauffé entre 280 et 350 °C. L'auteur décrit les images sans proposer d'interprétation. Les autres chercheurs ayant travaillé avec le ZTB par PECVD, CVD ou ALD observent des dépôts homogènes sans colonne [65][60][37].

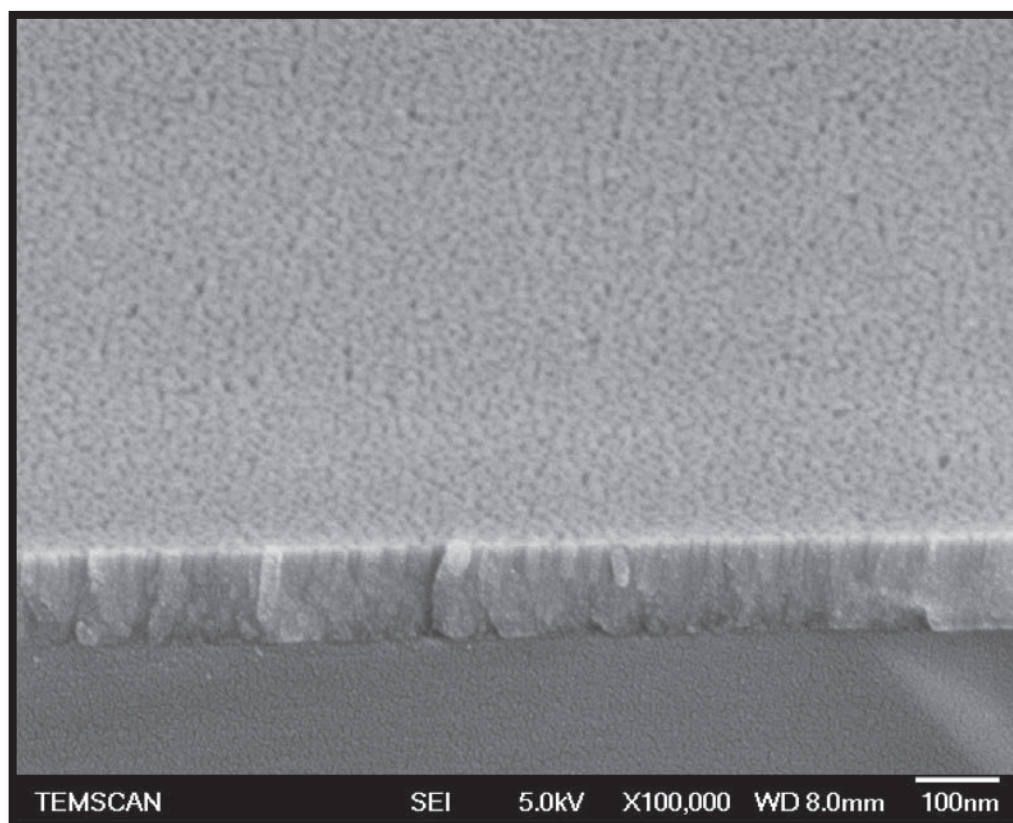


Figure 91: Image MEB d'un film élaboré par plasma 20% ZTB/80% O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur : X 100 000, 120 nm

Il est remarquable de noter que la morphologie de ces films est la même que celle des films obtenus à partir d'un autre précurseur organométallique : le Titanium Tetrakis IsoPropoxide (TTIP, TiO₄C₁₂H₂₈). Une équipe Espagnole de l'institut de science des matériaux de Séville travaille sur l'évolution de la morphologie des films à partir de TTIP déposé par plasma dans des conditions très similaires aux nôtres [102][34][103]. Leurs films sont réalisés à 4 mTorr dans un réacteur micro-onde sur un substrat de silicium au potentiel flottant et sans contrôle de la température.

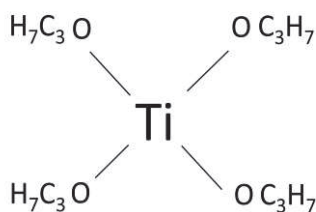


Figure 92: molécule de le Titanium Tetrakis IsoPropoxide &(TTIP)

Sur le plan expérimental ils obtiennent des résultats équivalents aux nôtres : une morphologie homogène pour un faible taux de O₂, puis colonnaire pour un taux élevé (cf Figure 96). Sur le plan théorique, un modèle de Monte Carlo a été développé afin d'interpréter la croissance en colonnes de leur dépôt. Ils montrent que les colonnes se développent dans le cas où le flux d'espèces est isotrope, de faible énergie, à fort coefficient de collage et sans diffusion de surface (« elles collent là où elles arrivent »). Ces conditions permettent l'apparition de croissance en ilots (3D) puis, par effet d'ombrage des ilots aux particules incidentes, les colonnes se développent [101][102][103][104].

Dans notre procédé, le porte substrat étant au potentiel flottant, le flux d'ions est de faible énergie. La majorité du flux des espèces incidentes est due essentiellement à la diffusion en régime moléculaire des espèces neutre du plasma. Le flux est donc isotrope.

La différence de morphologie entre les films réalisés à faible et à fort taux de O₂ traduit d'après les hypothèses de l'équipe Espagnole que les espèces créées en surface n'ont pas la même diffusivité: Une forte diffusion pour de faibles taux de O₂ et donc des films homogènes ; une faible diffusion pour de fort taux de O₂ et donc des films colonnaires.

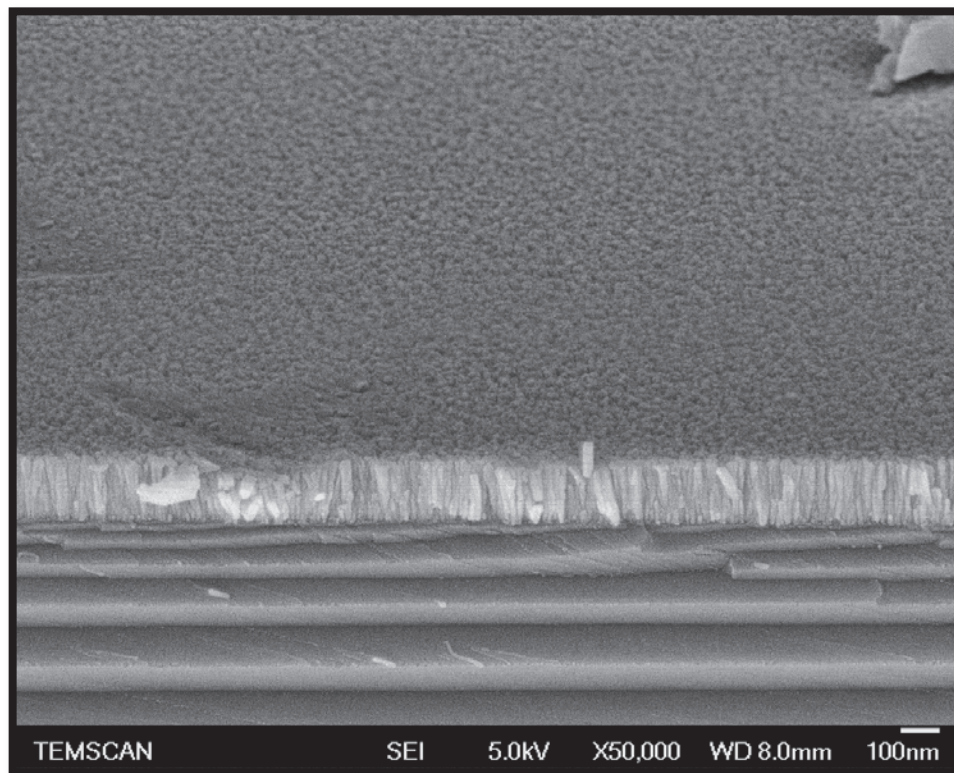


Figure 93: Image MEB d'un film élaboré par plasma 10% ZTB/90% O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur : X 50 000, 170nm

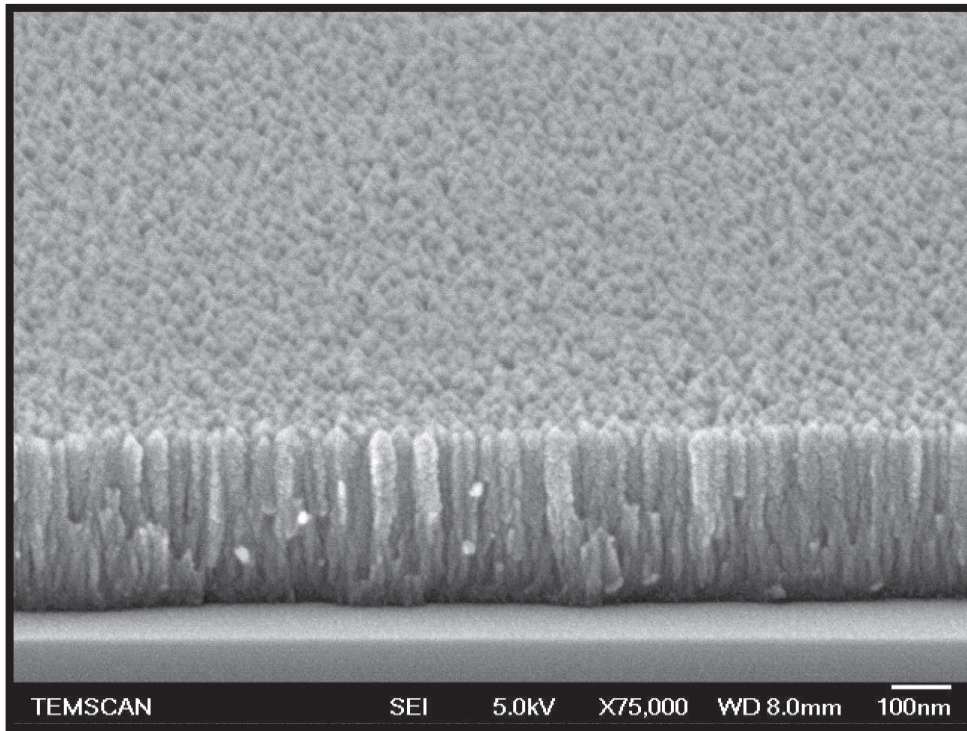


Figure 94: Image MEB d'un film élaboré par plasma 10% ZTB/90% O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur: X 75 000, 390nm

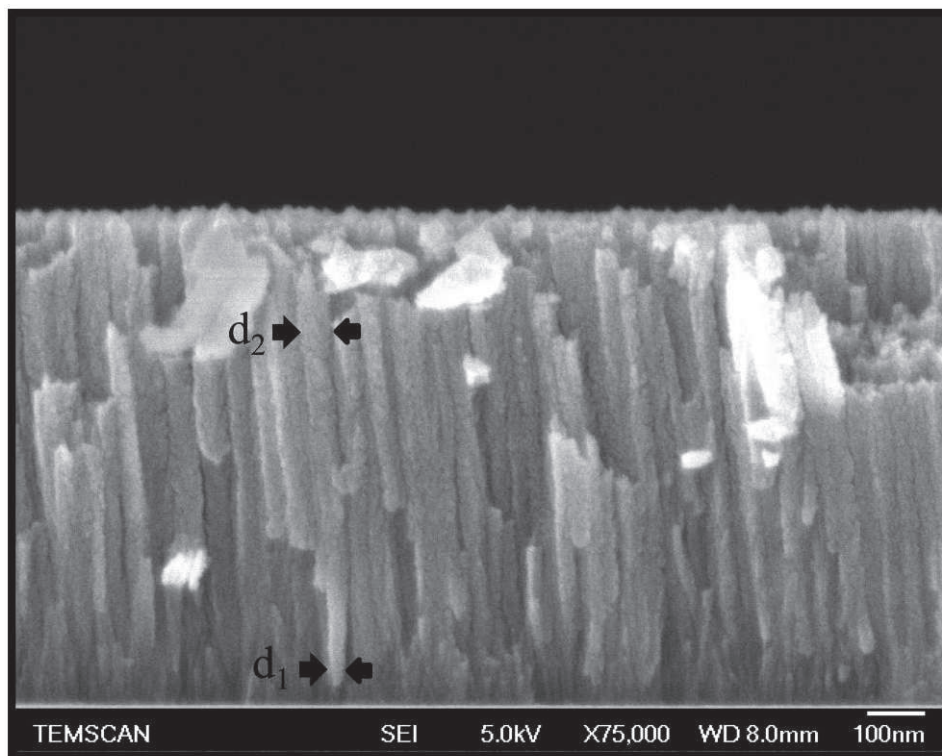


Figure 95: Image MEB d'un film élaboré par plasma 10% ZTB/90% O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée, grossissement et épaisseur : X 75 000, 860nm, d₁<d₂

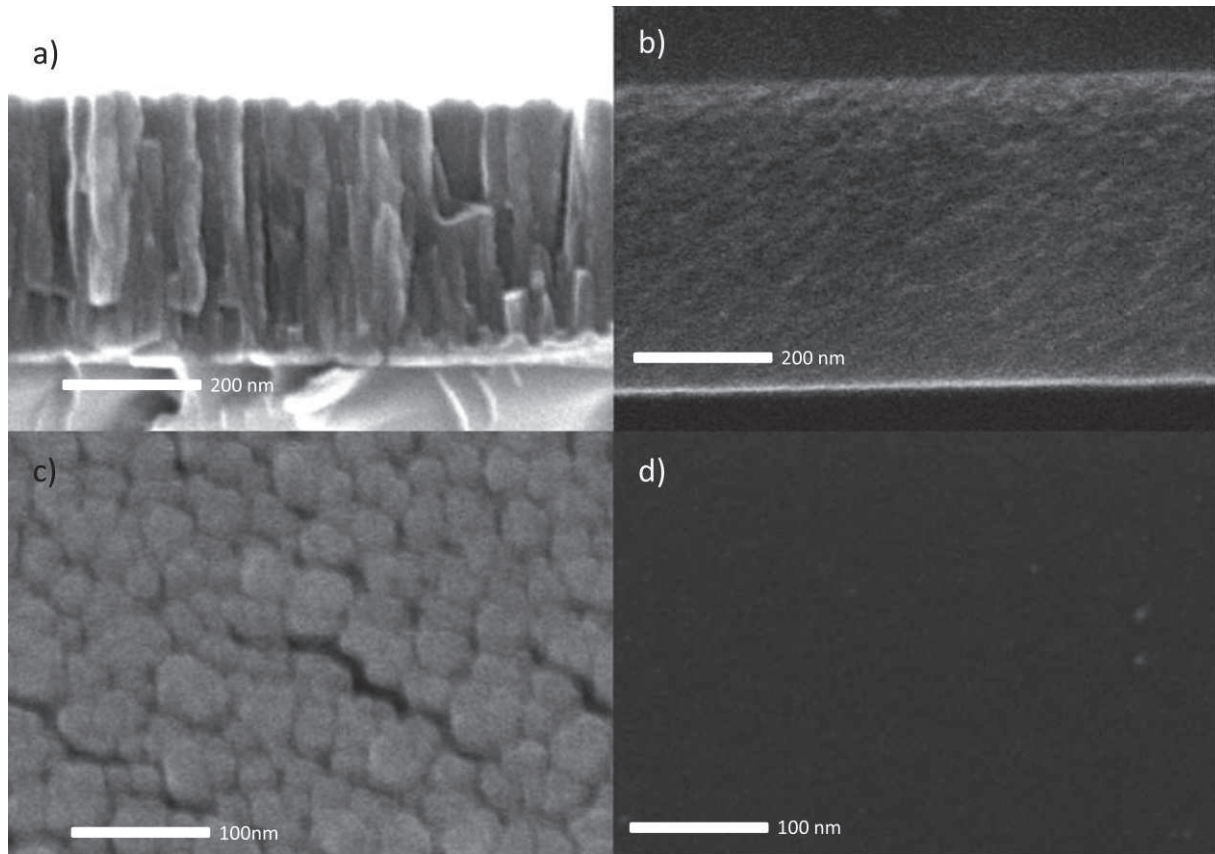


Figure 96: image MEB de la surface et de la section de films élaborés par plasma micro-onde de TTIP/O₂/Ar, 4 mTorr, 400W, a) et c) 100%O₂, b) et c) 10% O₂ [103]

N'oublions pas que l'ajout d'oxygène provoque la gravure des parties hydrocarbonées des espèces surfaciques. Les espèces surfaciques très hydrocarbonées auraient donc une diffusivité supérieure aux espèces non hydrocarbonées.

Ces interprétations permettent d'imaginer qu'une augmentation de la diffusion de surface ou une modification du flux incident à la surface, permettrait de changer la morphologie du dépôt. Nous présenterons ces expériences dans le prochain chapitre.

L'apparition de colonnes ne semble cependant pas propice à l'obtention de bonnes propriétés barrières. En général les dépôts colonnaires possèdent un certain pourcentage de vide entre chaque colonne [34]. On peut donc imaginer que leur propriété barrière sera mauvaise.

Nous allons maintenant aborder les résultats concernant la structure cristalline des films. Il sera intéressant de voir si le taux de O₂ joue un rôle important.

2.3.3 Analyse de la structure

Les diagrammes de diffraction de films pour différents taux de O₂ sont présentés sur la Figure 97. Le diffractogramme du substrat de silicium a été rajouté. Il permet de ne pas confondre les pics du substrat et ceux du film. L'intensité des pics de diffraction augmente en fonction du taux de O₂. Ils ont été identifiés aux structures cristallines monoclique et tétragonale du ZrO₂

[105][106]. Les films obtenus pour de fort taux de O₂ sont donc polycristallins. L'apparition de ces deux structures est en accord avec les résultats observés par spectroscopie d'absorption infrarouge (cf 2.2.1.2 page 103). Ce type de structure a été observé dans les travaux de Cho et al [65] dans lesquels les diffractogrammes suivent la même évolution en fonction du taux de O₂.

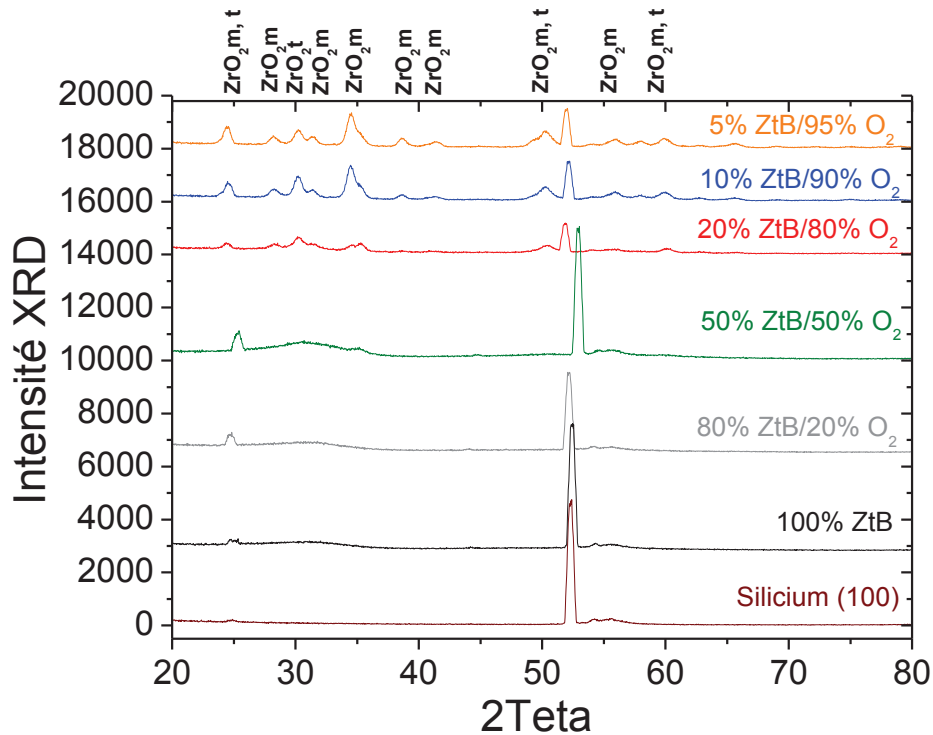


Figure 97: Spectres XRD de films ZtB+O₂, 400W, 1mTorr pour différents taux de O₂, m : monoclinique, t : tétragonale

Les pics commencent à être clairement identifiables à partir de 80% de O₂, palier commun à toutes les analyses, qui délimite un changement brusque de composition chimique.

Cette partie a permis de mettre en avant plusieurs points importants pour les films déposés à fort taux de O₂:

- La découverte d'une croissance colonnaire qui sous entend un mode de croissance tridimensionnel.
- Le mode de croissance tridimensionnelle traduit une faible diffusion de surface
- Une structure poly-cristalline
- Ces changements interviennent toujours à partir du même palier à 80% de O₂ dans le mélange.

3 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre le plasma et les couches minces déposées en faisant varier la puissance micro-ondes et le taux de gaz oxydant ont été caractérisées par plusieurs méthodes de diagnostic. L'analyse du plasma a mis en évidence que :

- Le plasma de ZTB est très similaire aux plasmas à base de monomères organosiliciés et en particulier au TEOS. Les analyses par spectroscopie d'émission ont montré que les pics de grandes intensités étaient relatifs à l'H et ceux de moindres intensités à CO, CO⁺, CO₂, OH, H₂, CH, C₂ et C. Le grand point commun entre le ZTB et le TEOS est sur l'observation du CO excité sans ajout de O₂.
- La puissance micro-onde permet d'augmenter la densité et la température électronique du plasma jusqu'à 600W. Ceci a pour conséquence d'augmenter la décomposition du précurseur et ainsi la création de petites espèces de type CH et H.
- L'ajout de O₂ dans le mélange gazeux a pour effet d'augmenter les intensités relatives aux produits de réaction d'oxydation sur les parties hydrocarbonés (gravure par l'oxygène atomique): CO, CO⁺, CO₂, CO₂⁺, OH. De plus, les espèces émissives issues de la décomposition et de l'excitation du O₂ sont aussi observables : O et O₂⁺.

L'analyse des films en fonction de la puissance micro-ondes a été menée sur des films déposés à partir de ZTB pur; il a été mis en évidence que :

- Ces films sont très hydrocarbonés : les spectres FTIR ont montré que le carbone et l'hydrogène étaient présents sous forme de liaisons CH, C=O, C-O et O-H. Des liaisons de type C=C et Zr-H peuvent aussi probablement exister.
- La puissance a comme effet de densifier les films (de 1.8 à 2.75 g.cm⁻³ pour une puissance variant de 200 à 800W). L'analyse FTIR confirme cette augmentation de densité par l'absorption toujours plus intense des pics relatifs au ZrO.

L'analyse des films en fonction du taux de O₂ dans le mélange a été menée sur des films déposés pour une puissance de 400W. Il a été mis en évidence que deux principaux types de films étaient obtenus.

- Les films déposés avec des teneurs en O₂ jusqu'à 80% dans le mélange sont très hydrocarbonés : les spectres FTIR ont montré que le carbone et l'hydrogène étaient toujours présents sous forme de liaisons CH, C=O, C-O et O-H. L'analyse XPS a confirmé la haute teneur en carbone avec des stœchiométries variant de (ZrO_{1.45}C_{2.2}:H) à (ZrO_{1.6}C₁:H). Cette forte concentration en parties hydrocarbonées se traduit par une faible densité des films (de 2.3 à 3.3 g.cm⁻³) comparées à celle du ZrO₂ (5.8 g.cm⁻³)
- Les films déposés avec des taux supérieurs à 80% de O₂ dans le mélange sont beaucoup moins riches en hydrocarbonés : les spectres FTIR ne montrent plus de pics

d'absorption de type CH. Le carbone et l'hydrogène sont présents sous forme de C=O, C-O et O-H. L'analyse XPS a confirmé cette baisse par une stœchiométrie égale à (ZrO_{1.47}C_{0.19}:H) pour un mélange à 95% de O₂. Cette diminution importante des parties hydrocarbonées a pour conséquence d'augmenter la densité à une valeur de 4.1 g.cm⁻³ (pour un mélange à 90% de O₂).

Le palier à 80% de O₂ délimite donc le passage du dépôt de film de type « organique » à celui de type « inorganique ». Ces films évoluent donc en fonction du taux de O₂ de la même manière que les films élaborés à partir de TEOS [8][5]. Une petite différence réside dans le fait que le palier, dans le cas des films à base de TEOS, apparaît pour des taux de O₂ dans le mélange plus faible (50% de O₂). Cette différence est à relier à la quantité d'atomes de carbone et d'hydrogène supérieure dans la molécule de ZTB par rapport à celle dans la molécule de TEOS.

Une autre différence remarquable entre les films déposés à base de ZTB et de TEOS porte sur la morphologie. Les films « inorganiques » déposés à partir de ZTB sont colonnaires alors que ceux à partir de TEOS sont homogènes [8]. Ceci traduit une différence de diffusion des espèces en surface entre ces deux précurseurs.

Nous allons maintenant aborder dans le prochain chapitre les propriétés des couches minces relatives aux applications dans le cadre du projet Pixcell :

- Propriétés optiques
- Multicouches-antireflet
- Couches barrières
- Propriétés mécaniques

Quatrième chapitre

Quatrième chapitre : application des films à base de ZTB à la conception d'un antireflet.

Le but de nos travaux pour le projet Pixcell est de déposer sur le système optique pixellisé un système de multicouches ayant des propriétés antireflet et barrière à l'oxygène. Ces multicouches doivent aussi posséder des propriétés mécaniques spécifiques. En effet il est nécessaire qu'elles supportent la procédure de report du système pixellisé sur un verre ophtalmique (cf contexte et objectifs de la thèse), c'est-à-dire qu'elles supportent de pouvoir être déformées sans se fissurer.

Cette partie débutera donc par une étude des propriétés optiques des films déposés en fonction des deux paramètres de procédé utilisés depuis le début de cet exposé (puissance micro-onde et mélange ZTB/O₂): les indices optiques déterminés par ellipsométrie spectroscopie seront présentés ainsi que des mesures de transmission dans le domaine visible (400-800nm).

Ensuite seront exposés les résultats sur la simulation de modèles multicouches à partir des indices optiques déterminés précédemment. Les modèles simulés seront ensuite utilisés pour concevoir un antireflet déposé par plasma dont les propriétés optiques seront présentées.

Cette partie se poursuivra par la présentation des résultats sur les propriétés barrières des films et des multicouches utilisés lors de cette étude.

Elle se terminera par une étude comparative des propriétés mécaniques de chaque film utilisé dans l'antireflet multicouche.

1 Evolution des propriétés optiques

1.1 Evolution en fonction de la puissance micro-onde

Les films pour cette étude sont déposés à partir d'un plasma de 1 mTorr de ZTB pur sur un substrat de silicium, au potentiel flottant (Vf) et pour une température non contrôlée.

L'évolution de l'indice de réfraction et de la densité des films en fonction de la puissance micro-ondes sont présentés sur la Figure 98. L'indice augmente de 1.58 à 1.76 pour une puissance allant de 100 à 800W. Cette évolution se corrèle très bien avec l'augmentation de la densité des films. Ceci semble signifier que l'augmentation de l'indice est due au changement de densité du matériau qui est de moins en moins hydrocarboné.

Malgré l'augmentation de l'indice pour de fortes puissances (1,76), il reste éloigné de celui du ZrO₂ ($\approx 2.1 \pm 0.1$ [10][9][43][38][37]). Ceci est du à la densité toujours très éloignée de celle du ZrO₂, à cause de la grande quantité d'espèces hydrocarbonées encore présentes. De plus, les

spectres FTIR ont montré l'existence d'un pic dû à la liaison OH dans H₂O élevé (cf 2.2.1.2 page 103). Ceci peut témoigner d'une forte reprise en eau de l'échantillon lors de sa remise à l'air; ces films sont donc susceptibles d'être très poreux.

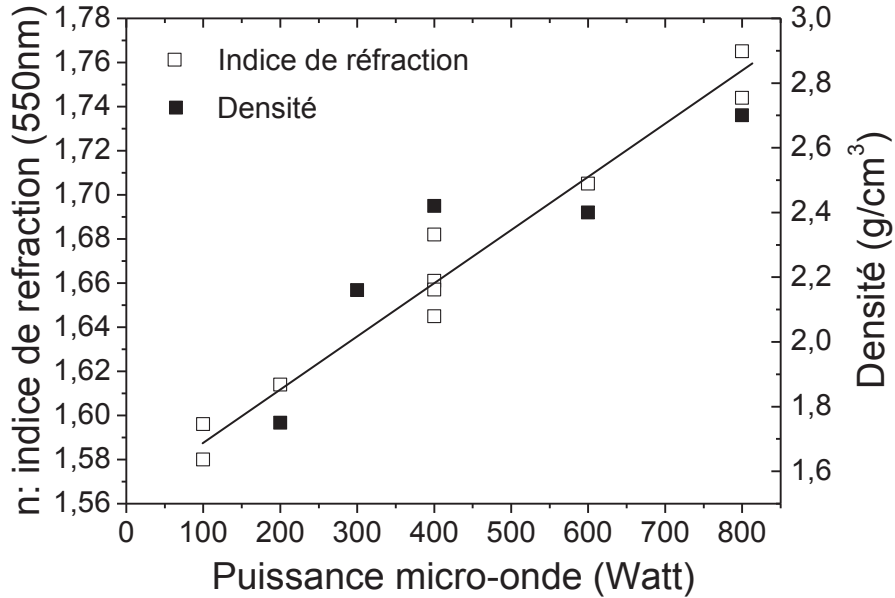


Figure 98: évolution de l'indice de réfraction « n » à 550 nm et de la densité des films en fonction de la puissance micro-onde, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

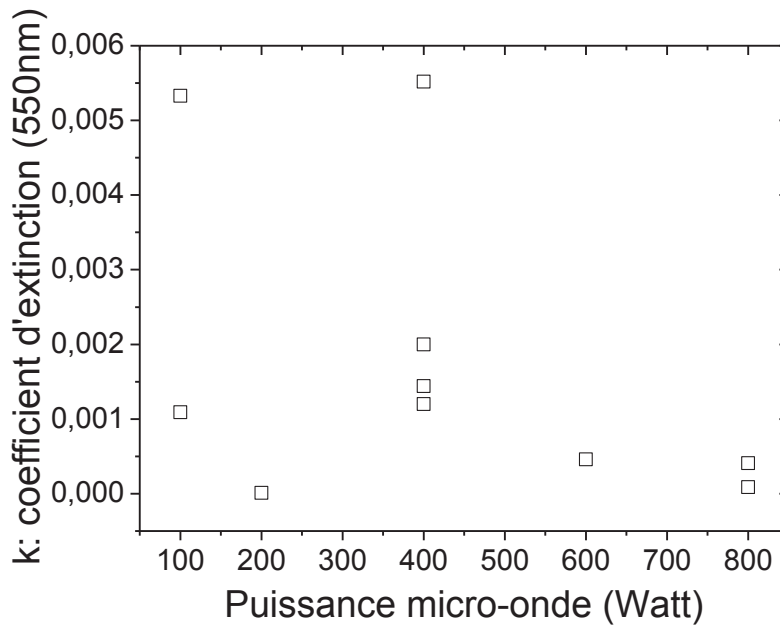


Figure 99: évolution du coefficient d'extinction « k » à 550 nm en fonction de la puissance micro-ondes, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

La puissance n'a pas beaucoup d'effet sur les valeurs du coefficient d'extinction « k ». Pour toutes les conditions ses valeurs sont dans la gamme des 10^{-3} , ce qui est synonyme d'une très faible absorption (Figure 99).

Ces faibles valeurs d'absorption sont confirmées par les spectres en transmission dans le domaine du visible de ces films déposés sur un substrat de PET (cf. Figure 100). Quelle que soit la puissance, les dépôts ne modifient que de quelques pourcents la transmission du PET. La coupure dans l'UV est un peu plus prononcée. Les causes de ces petites différences peuvent être dues à de l'absorption et/ou de la réflexion. En effet, les liaisons de type C=C et C=O potentiellement présentes dans les films pourraient être responsables de l'absorption dans l'UV. De plus comme l'indice de réfraction du film est supérieur à celui du PET, la réflexion de l'ensemble film+PET est augmentée par rapport au PET vierge.

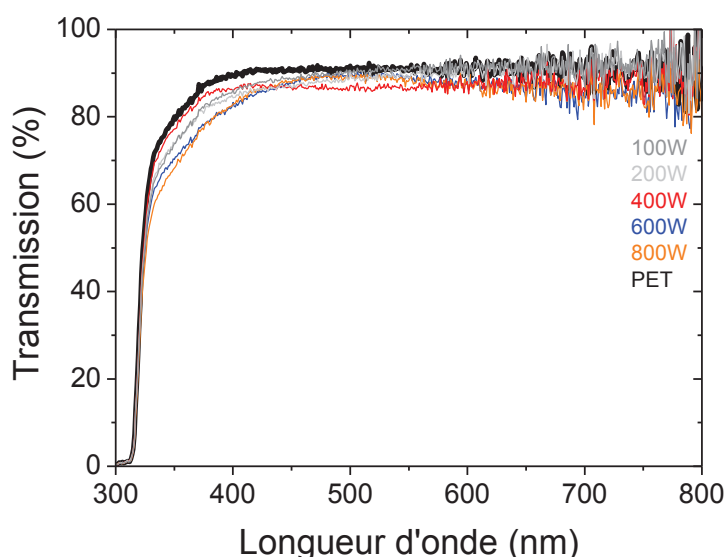


Figure 100: Spectres en transmission dans la gamme 300 à 800 nm pour différentes puissances micro-ondes, 1mTorr de ZTB, Vf, Ts non contrôlée

La variation de la puissance permet donc de modifier l'indice de réfraction des films mais sur une gamme relativement faible. Les films peuvent être définis comme étant transparents. L'effet de l'ajout de O_2 sur les propriétés optiques va maintenant être étudié. D'après l'analyse FTIR présentée au chapitre 3, nous nous attendons à avoir un gain d'indice plus important.

1.2 Evolution en fonction du taux de O_2 dans le mélange ZTB/ O_2

Les films pour cette étude sont déposés à partir d'un plasma de 1 mTorr de ZTB+ O_2 sur substrats de silicium, au potentiel flottant, pour une température non contrôlée et pour une puissance micro-onde fixe de 400W.

L'ajout d'une petite quantité de O_2 (20% O_2) a un effet immédiat sur l'indice de réfraction, il augmente jusqu'à 1.7 et se stabilise autour de cette valeur jusqu'à 80% O_2 (Figure 101). Au-delà de cette valeur, l'indice augmente de manière plus significative pour atteindre sa valeur maximale de 1.9 à 95% d' O_2 . Ceci traduit l'augmentation du niveau d'oxydation des films. Toutefois l'indice reste toujours en deçà de celui du ZrO_2 ($\approx 2,1$). Ceci peut s'expliquer par la présence de carbone malgré un taux de O_2 très élevé mais aussi par l'apparition de colonnes qui a comme conséquence d'introduire un niveau de vide non négligeable et qui induit naturellement une diminution de l'indice. Sur cette courbe nous pouvons aussi observer le palier correspondant au passage d'un film organique à inorganique pour un taux de O_2 de 80%

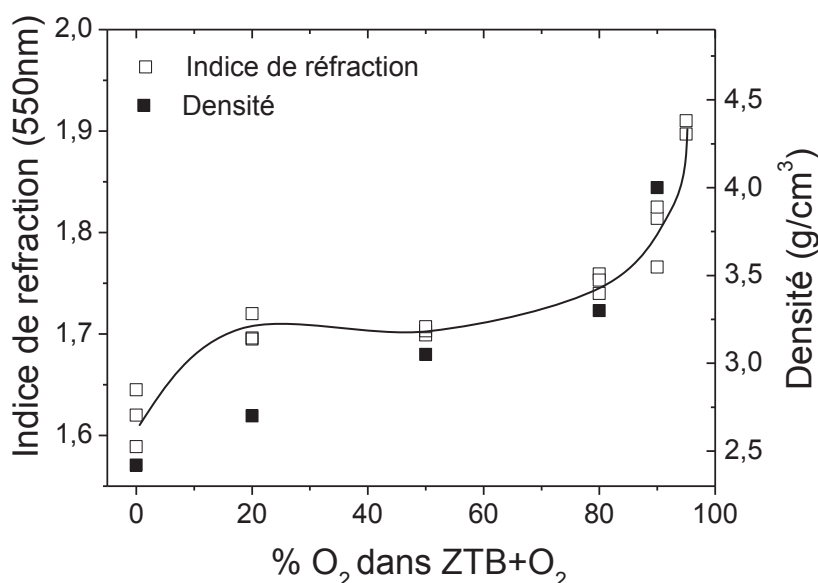


Figure 101: évolution de l'indice de réfraction à 550 nm en fonction du taux de O_2 , 1mTorr ZTB+ O_2 , 400W, Vf, Ts non contrôlée

Les modèles utilisés pour les régressions des mesures ellipsométriques (ψ , δ) sont composés pour la plupart d'une seule couche. Pour certains films et particulièrement ceux réalisés avec des taux de $O_2 > 80\%$, il a été nécessaire d'introduire dans le modèle deux couches pour obtenir une bonne régression (concordance entre la mesure et le modèle). Ceci est dû à l'interface très carbonée que les profils en composition ont montré (cf quatrième chapitre 2.2.4). Ainsi dans le modèle, une couche intermédiaire supplémentaire correspondant à un film 100% ZTB a été rajoutée au niveau de l'interface (Figure 102). Des régressions avec une meilleure déviation

standard et des erreurs sur les paramètres du modèle plus faibles et acceptables ont ainsi pu être obtenues (Tableau 9).

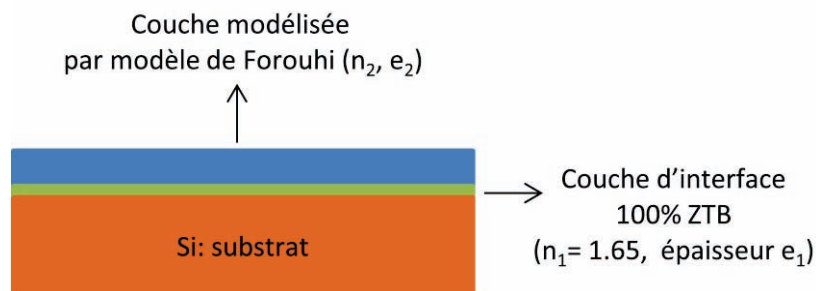


Figure 102: structure d'un modèle de régression ellipsométrique à deux couches

Paramètres	Une couche	Deux couches
Déviatoin standard	$2.28 \cdot 10^{-3}$	$6.67 \cdot 10^{-4}$
Epaisseur totale (nm)	74.96	73.77
Epaisseur e_1	0	19.45 ± 2.137
Epaisseur e_2	74.96 ± 3.25	54.32 ± 1.39
N_{∞}	1.707 ± 0.0370	1.53 ± 0.00887
E_g (e.V)	4.99 ± 0.486	4.76 ± 0.1208
A	0.1354 ± 0.1570	0.1639 ± 0.0564
B	14.015 ± 1.404	14.052 ± 0.183
C	50.16 ± 11.28	50.27 ± 1.2388
n_1 (à 550nm)	0	1.65
n_2 (à 550 nm)	1.81	1.83

Tableau 9: Comparaison des paramètres de régression de Forouhi pour un modèle une et deux couches d'un film 10%ZTB/90%O₂, 400W, Vf, Ts non contrôlée

L'ajout de O₂ n'a d'effet sur le coefficient d'extinction qu'à partir du moment où le film commence à être oxydé (Figure 103). Jusqu'à 80% O₂ le coefficient d'extinction des films est dans la gamme des 10⁻³ et au-delà il devient supérieur à 1.10⁻². Dans ces conditions les films sont donc un peu plus absorbants. Dans la littérature, des valeurs de coefficient d'extinction dans la gamme des 10⁻² ont été mesurées pour des films de ZrO_xC_y déposés par pulvérisations simultanées de cibles de ZrO₂ et de graphite [107].

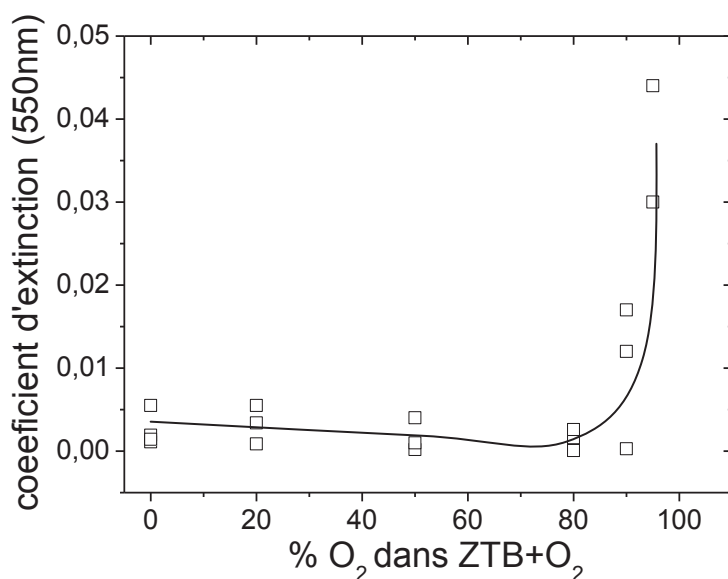


Figure 103: évolution du coefficient d'extinction à 550 nm en fonction du taux de O₂, 1mTorr ZTB+O₂, 400W, Vf, Ts non contrôlée

L'absorption des films oxydés se confirme sur les spectres en transmission dans le domaine visible (Figure 104). Ces mesures ont été réalisées pour des films déposés sur des substrats de quartz. Nous pouvons observer qu'à 550 nm la transmission des films à fort taux d'O₂ (90 et 95% O₂) est la plus basse. Toutefois cela peut aussi correspondre à de la réflexion car leur indice de réfraction est plus élevé.

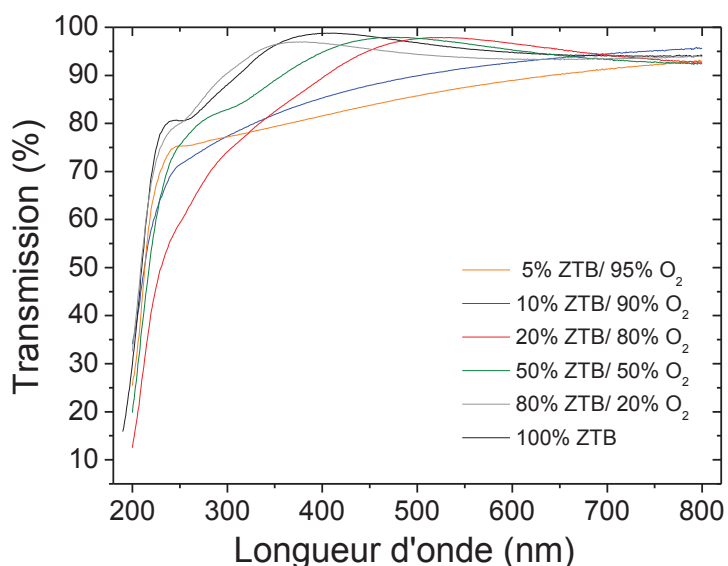


Figure 104: Spectres en transmission de 300 à 800 nm pour différents taux de O₂, 1mTorr ZTB+O₂, 400W, Vf, Ts non contrôlée

Pour confirmer les indices optiques obtenus par le modèle de Forouhi-Bloomer nous avons simulé avec ces indices les courbes de transmission correspondantes. Elles ont été ensuite comparées à celle mesurées (Figure 105). Ainsi les transmissions simulées ont la même évolution que les transmissions mesurées malgré un petit écart de quelques % peut être observé. Cet écart est dû à une différence entre la mesure et la simulation. En effet la simulation ne prend pas en compte la réflexion en face arrière du substrat contrairement à la mesure. Les transmissions simulées ont donc été corrigées en leur rajoutant cette réflexion.

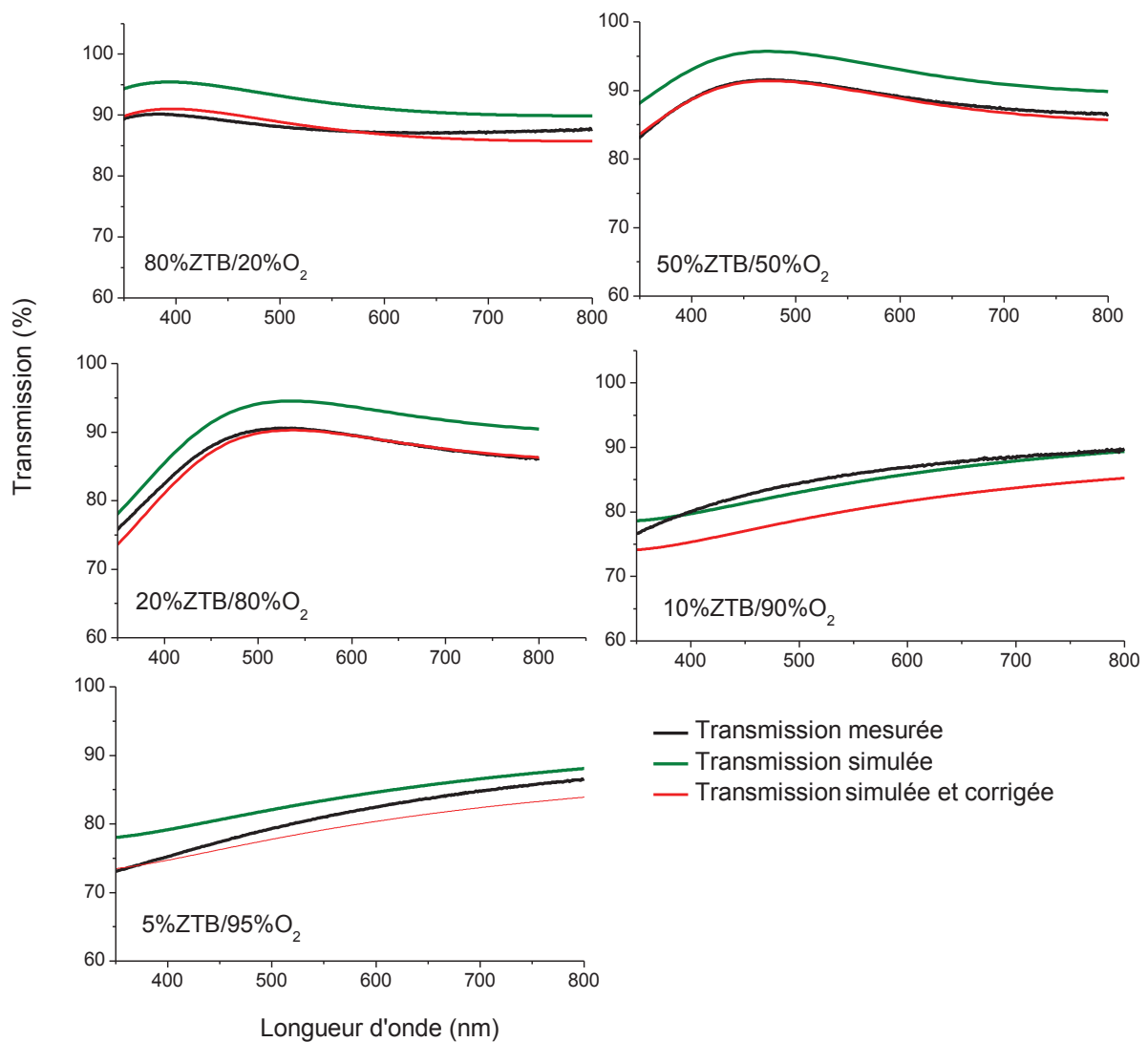


Figure 105: comparaison entre la mesure de la transmission et la simulation de la transmission à partir des indices de réfraction calculés par un modèle Forouhi

Les transmissions « simulées-corrigées » sont en accord avec celles mesurées pour les films déposés avec de faible taux de O₂. Ceci permet de valider la mesure d'indice optique pour ces types de films. Par contre à partir de 90% de O₂ nous pouvons remarquer une différence importante entre les valeurs « simulés-corrigées » et mesurées : proche de 5.5 % pour le film

déposé à 90%O₂ et de 2% pour le film déposé à 95%O₂ (à 550nm). Cette différence peut être due à une surévaluation de l'indice de réfraction. En effet une valeur surestimée de l'indice aurait comme conséquence de surestimer la réflexion et donc de diminuer la transmission. Cette différence peut provenir aussi d'une surévaluation du coefficient d'extinction qui aurait comme conséquence d'augmenter l'absorption et donc de diminuer aussi la transmission.

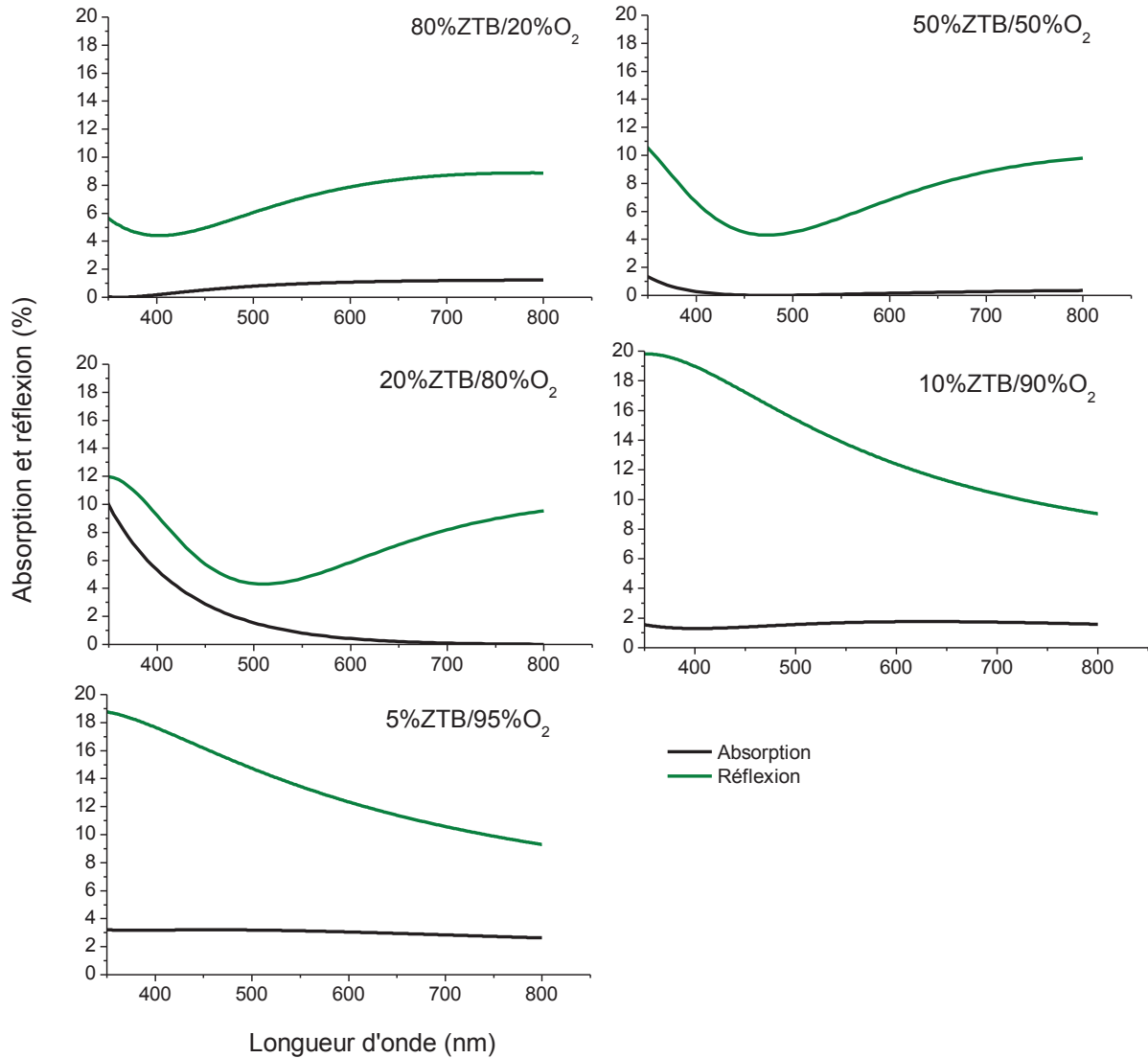


Figure 106: Simulation de la réflexion et de l'absorption à partir des indices de réfraction calculés par un modèle de Forouhi

Ces erreurs dans la détermination des indices optiques sont dues à la non homogénéité des films mais peuvent aussi être dues à la présence de colonnes. Les colonnes peuvent rendre le milieu légèrement anisotrope, le film serait donc un peu biréfringent. Ces deux problèmes rendent donc la détermination des indices optiques peu précise pour les films élaborés avec un taux de O₂ supérieur à 80%.

La simulation de la réflexion et de l'absorption de ces films est présentée sur la Figure 106. La majorité des pertes est liée à la réflexion. Les pertes par absorption ne représentent que quelques %. Cependant ces quelques % sont suffisants pour colorer légèrement un substrat de quartz transparent sur lequel un film a été déposé (Figure 107).

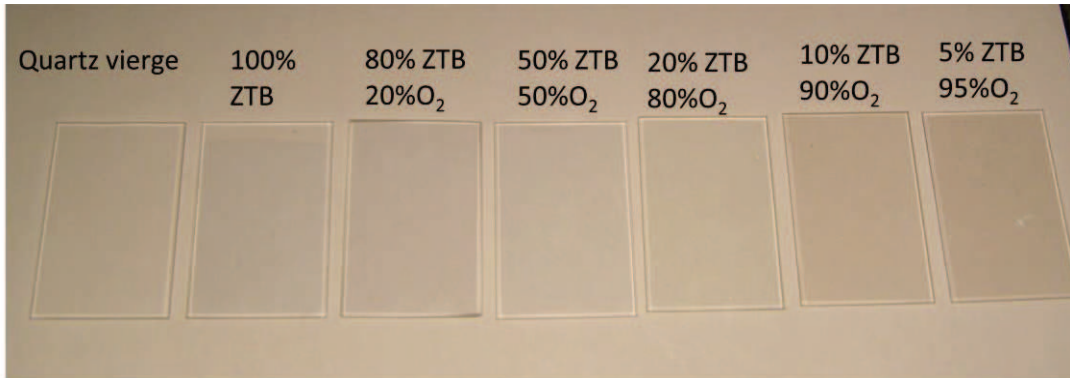


Figure 107: Photographies de quartzs recouverts d'un film de ZTB+O₂, 1 mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée

Finalement les films déposés à partir du mélange ZTB/O₂ ont des indices optiques qui sont fonction du pourcentage de O₂. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction semblent augmenter avec le pourcentage de O₂. Ceci parait logique de par l'évolution des films qui deviennent de plus en plus oxydés mais qui contiennent toujours du carbone. Par contre la mauvaise homogénéité suivant l'épaisseur et la croissance colonnaire ne permettent pas d'avoir une bonne détermination des indices optiques pour des films déposés avec de forts taux de O₂.

Nous allons maintenant utiliser ces couches pour la conception d'un antireflet

2 Conception d'un Antireflet

Afin de mettre en application les films caractérisés dans les parties précédentes, quelques modifications de paramètres expérimentaux ont été nécessaires. Un des problèmes majeurs rencontrés est la faible vitesse de dépôt que nous obtenons pour les films à fort taux de O_2 . Afin de palier ce problème nous avons augmenté le flux de ZTB et la vitesse de pompage de notre réacteur. Cela nous permet de rester à la même pression totale et d'avoir une vitesse de dépôt plus élevée. Cependant le temps de résidence des espèces dans le plasma est modifié. Nous avons vérifié que cela avait peu d'influence sur la nature et la composition des films.

2.1 Films déposés à faible temps de résidence

Les films très oxydés ont donc été « refaits » à plus faible temps de résidence. Nous n'avons pas pu explorer toute la gamme en taux de O_2 car la pression maximale de ZTB que nous avons pu stabiliser était de 0.2mTorr. Dans le but de garder la pression totale de gaz à 1mTorr, nous avons pu seulement étudier les films dans les conditions suivantes : 20%ZTB/ 80% O_2 , 10%ZTB/90% O_2 et 5%ZTB/95% O_2 . Nous avons rajouté une dernière condition à 3%ZTB/97% O_2 . Les vitesses de dépôts respectivement de ces quatre conditions sont respectivement de l'ordre de 65, 20, 11 et 5 nm/min (Figure 108). La diminution du temps de résidence permet donc d'augmenter les vitesses de dépôt d'un facteur 3 à 4.

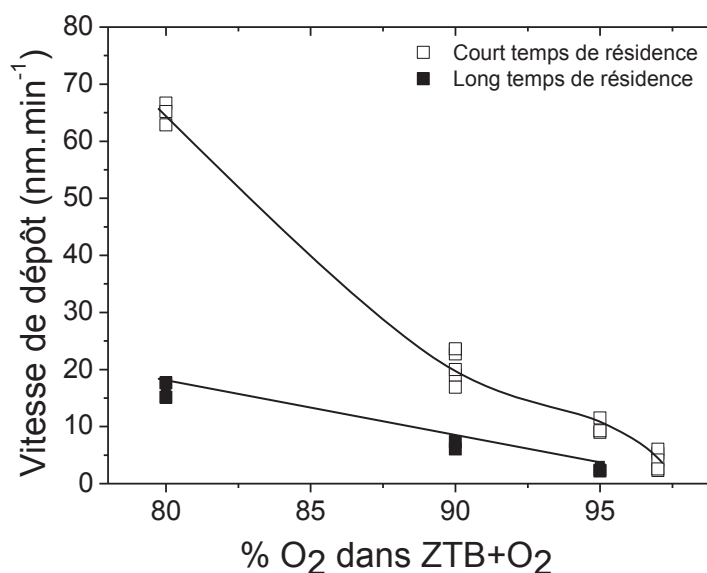


Figure 108: Comparaison de la vitesse de dépôt entre un faible et un fort temps de résidence pour différents taux de O_2 , 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée,

La variation d'indice de réfraction est quasi similaire à celle des films à plus fort temps de résidence (Figure 109). Pour le mélange à 97% O_2 l'indice de réfraction atteint la valeur de 1.95.

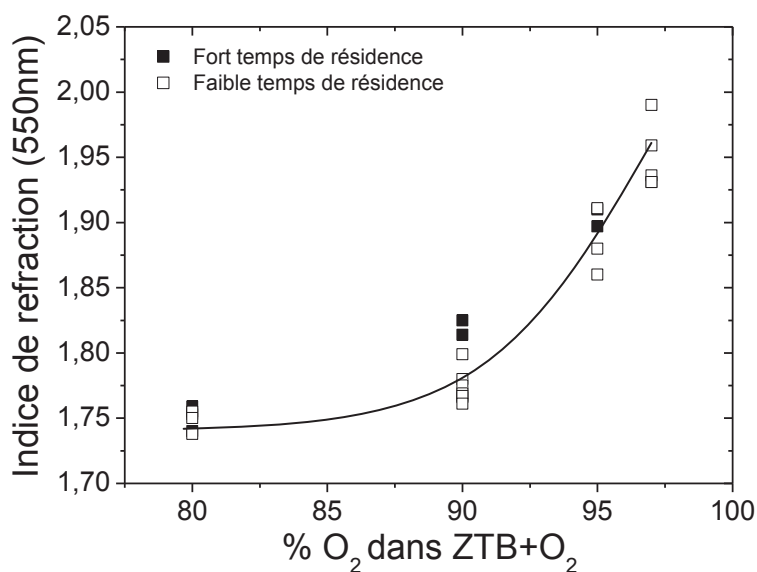


Figure 109: Comparaison de l'indice de réfraction entre un faible et un fort temps de résidence pour différent taux de O₂, 400W, 1mTorr, Vf, Ts non contrôlée,

Le temps de résidence est donc un paramètre très intéressant car sa diminution a permis de multiplier par 3 ou 4 les vitesses de dépôt sans changer les indices de réfraction des films. Pour une éventuelle industrialisation de ce procédé il serait donc nécessaire d'optimiser ce paramètre.

2.2 Simulation d'un antireflet

Deux types d'antireflet ont été simulés avec le logiciel MacLeod :

Le premier est un empilement quatre couches dans lequel sont utilisés un matériau bas indice et un matériau moyen indice (**AR 4 couches**).

Le second est un empilement trois couches avec 3 types de films : un bas, un moyen et un haut indice (**AR 3 couches**).

Le matériau bas indice est un film déposé à partir de 10%HMDSO/90%O₂.

Le matériau moyen indice est un dépôt 20% ZTB /80% O₂.

Le matériau haut indice est un dépôt de 3% ZTB /97% O₂.

Le substrat utilisé est un PET sur lequel a été déposé une couche de trois micromètres de vernis.

Les performances à atteindre, en terme de réflectivité, ont été fixées à <1% sur la gamme 450-700nm.

Pour l'empilement quatre couches l'algorithme d'optimisation a calculé les épaisseurs de chaque couche afin de se rapprocher le plus possible des performances demandées (Figure 110).

La simulation de la courbe en réflexion correspondante est présentée sur la Figure 111.

Bien que l'empilement calculé ne permette pas d'atteindre strictement les performances voulues (<1%), cela montre que le niveau de réflexion pourra être « fortement » diminué par rapport au substrat nu.

n	Matériaux	Epaisseur (nm)
1.47	10%HMDSO/90%O ₂	87
1.76	20%ZTB/80%O ₂	76.75
1.47	10%HMDSO/90%O ₂	27.5
1.76	20%ZTB/80%O ₂	29.16
1.56	Substrat Vernis	XXXX

Figure 110: Epaisseurs calculées pour AR 4 couches

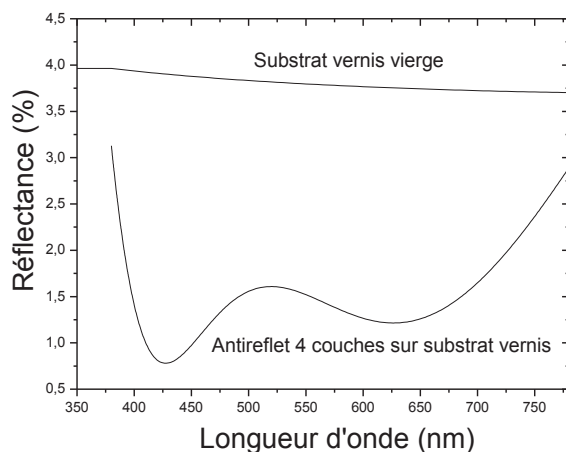


Figure 111: Réflexion simulée du substrat PET vernis avec et sans AR quatre couches (bas et moyen indice de réfraction)

La simulation de l'AR 3 couches donne de meilleures performances au niveau réflexion (Figure 113). Il permet d'atteindre une réflexion inférieure à 1% dans la gamme 410-650 nm. L'étendue spectrale est cependant légèrement inférieure à celle du 4 couches.

Que ce soit l'AR 3 ou 4 couches les courbes en réflexion sont en forme de W. Elles sont caractérisées par deux minima de réflexion aux alentours de 430 nm et 600 nm et un maximum à 500nm.

n	Matériaux	Epaisseur (nm)
1.47	10%HMDSO/90%O ₂	84
1.96	3%ZTB/97%O ₂	69.4
1.76	20%ZTB/80%O ₂	69
1.56	Vernis	XXXX

Figure 112: épaisseurs calculées pour AR 3 couches

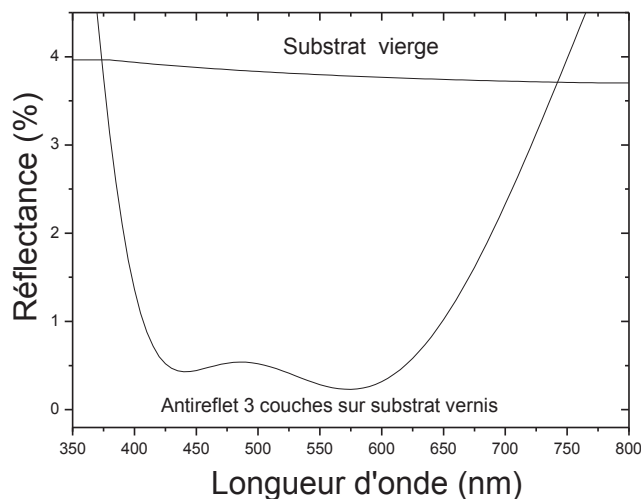


Figure 113: Réflexion simulée du substrat vernis avec et sans AR trois couches (bas, haut et moyen indice de réfraction)

D'après ces simulations, nous avons choisi de réaliser ces deux antireflets. Un quatre couches (AR 4 couches) et l'autre 3 couches (AR 3 couches). Nous exposons les résultats de leur caractérisation ci-dessous.

2.3 Caractérisation des multicouches antireflets

Les deux types d'antireflet ont été observés par microscopie électronique (MEB) (Figure 114). Nous distinguons différentes couches sur les deux photos. Cependant elles ne sont pas toutes visibles. Sur la photo a) alors que nous devrions observer quatre couches nous n'en observons que trois distinctement. La première couche déposée étant très fine (29 nm), elle se combine avec la seconde (27 nm) pour ne donner qu'une seule couche visible par MEB. Ceci se confirme sur les mesures d'épaisseur (cf Tableau 10). La mesure de la première couche par MEB correspond exactement à la somme des deux premières couches (27+29=56nm). Malgré les petites différences entre les mesures d'épaisseur, l'AR 4 couches a été construit assez fidèlement au modèle donné par la simulation.

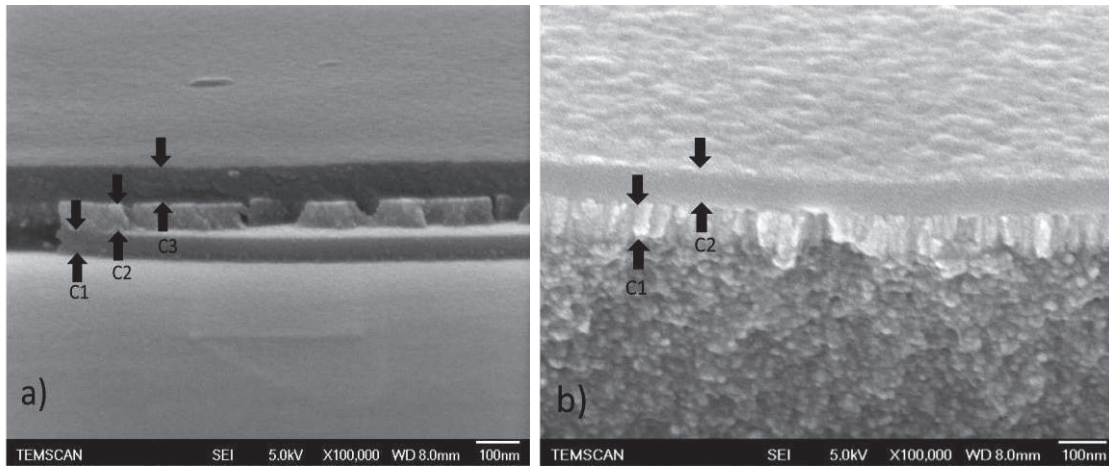


Figure 114: Images MEB de multicouches AR a) 4 couches b) 3 couches

Multicouches	Epaisseurs simulées (nm)				Mesures MEB (nm)			Mesures Profilomètre (nm)	Régression Ellipsométrique (nm)
AR 4 couches	220.41				186			209	207.4
	C1	C2	C3	C4	C1	C2	C3		
	29	27	69	87	56	53	77		
AR 3 couches	224				164			155	XXXX
	C1	C2	C3	C1	C2				
	69	69	84	88	76				

Tableau 10: Comparaisons des épaisseurs mesurées pour les multicouches AR

Dans le cas de l'AR 3 couches la même observation peut être faite (Figure 114 b). Il y a seulement deux couches visibles (au lieu de trois). L'épaisseur mesurée de la première couche visible par MEB ne correspond pas à la somme des deux premières couches souhaitées (Tableau 10). De plus il y a une différence importante entre l'épaisseur totale déposée et celle souhaitée. L'empilement de l'AR 3 couches obtenu réellement est donc assez différent de celui attendu et proposé par le modèle simulé.

Ces écarts d'épaisseur sont le résultat du mauvais contrôle de la vitesse de dépôt comme nous avons pu le constater sur la dispersion des points de mesures de la vitesse de dépôt et des indices optiques.

Nous pouvons donc penser que l'AR 4 couches aura des performances assez proches de sa simulation tandis que l'AR 3 couches en sera éloigné.

Les deux systèmes multicouches ont donc été caractérisés par une mesure en transmission (Figure 115). Les oscillations sont dues à la couche de quelques micromètres de vernis déposée sur le substrat PET qui crée des interférences. Nous pouvons remarquer que les transmissions des deux AR sont quasiment similaires et qu'ils permettent d'augmenter la transmission du PET vierge. L'AR 3 couches a une meilleure transmission dans la gamme 600-700 nm malgré les écarts d'épaisseur par rapport à la simulation.

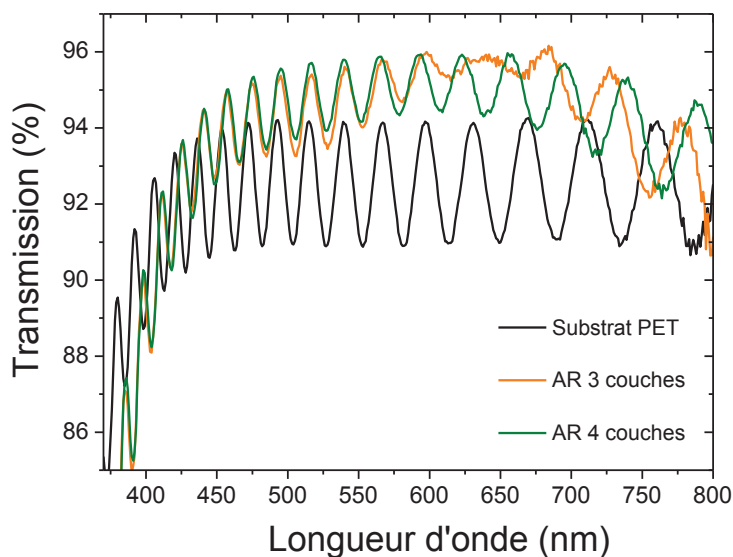


Figure 115: Comparaison des transmission du substrat vierge et du substrat + AR

Afin de les comparer à la simulation ces multicouches ont aussi été caractérisées en réflexion (cf Figure 116 et Figure 117). Pour les deux antireflets la mesure et la simulation présentent des différences. La forme en W de la courbe simulée ne se retrouve pas entièrement sur la courbe mesurée. La mesure répète seulement la partie du spectre de 500 à 800nm. La partie basse réflexion vers 430 nm n'est pas assurée par nos antireflets. Ceci signifie que les couches déposées n'ont pas exactement les mêmes épaisseurs ou/et les mêmes indices optiques que ceux utilisés pour la simulation. Ceci est en accord avec les mesures d'épaisseur présentées ci-dessus. Les simulations montrent que 5 % d'erreur sur l'épaisseur des couches peut aboutir à des spectres en réflexion proches de ceux mesurés (Figure 118).

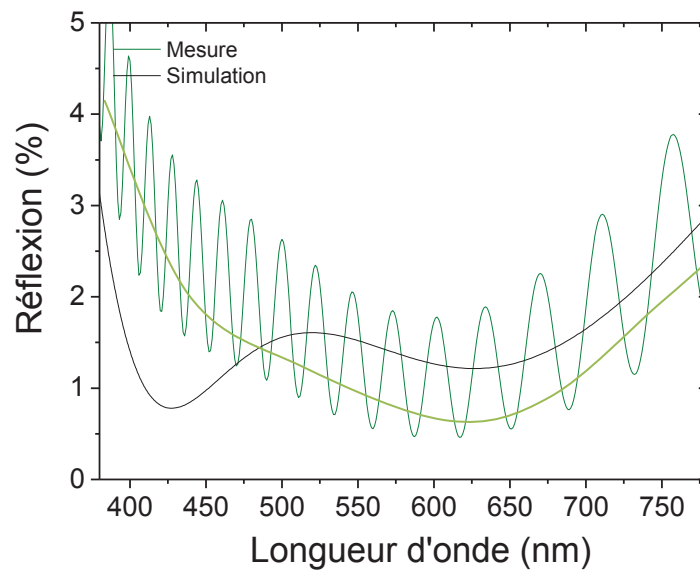


Figure 116: comparaison simulation-mesure AR 4 couches

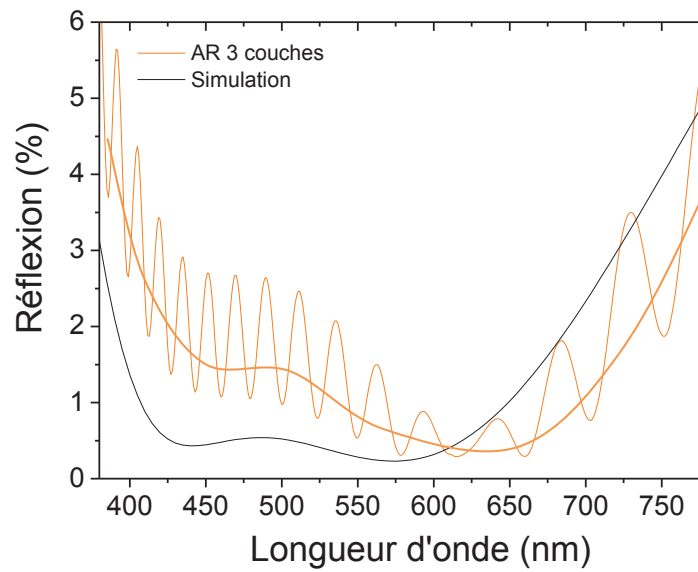


Figure 117: comparaison simulation-mesure AR 3 couches

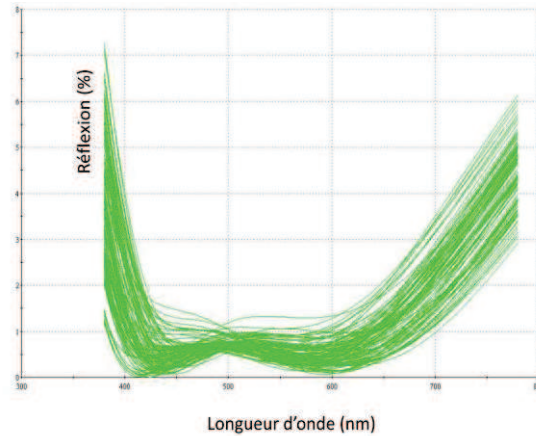


Figure 118: Courbes en réflexion avec des erreurs sur l'épaisseur de 5% (100 cas différents affichés)

En revanche pour l'AR 3 couches, l'épaisseur mesurée est tellement éloignée de celle indiquée par le modèle que l'écart d'épaisseur ne peut expliquer sa propriété antireflet. Nous pensons que nous avons construit sans le vouloir un antireflet à gradient d'indice. En effet, un tel antireflet peut avoir un profil d'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur exponentiel (Figure 119)[30]. Ce profil pourrait correspondre au dépôt des deux premières couches (couches moyen et fort indice de réfraction). Le profil imaginé aurait alors une transition beaucoup moins abrupte entre les deux premières couches (Figure 120). Cette explication serait en accord avec l'existence d'une interface pour des films très oxydés (cf 2.2.4).

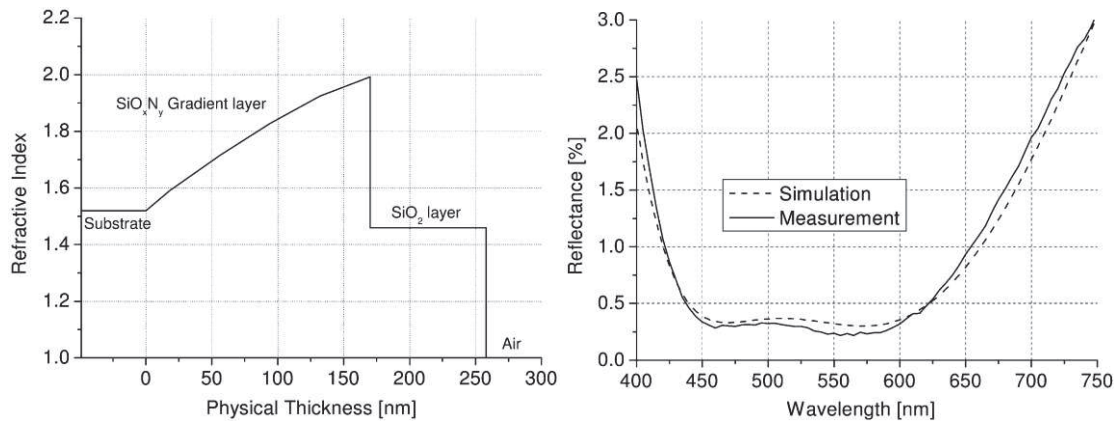


Figure 119: Profil d'indice de réfraction d'un antireflet à gradient d'indice et son spectre en réflexion [30]

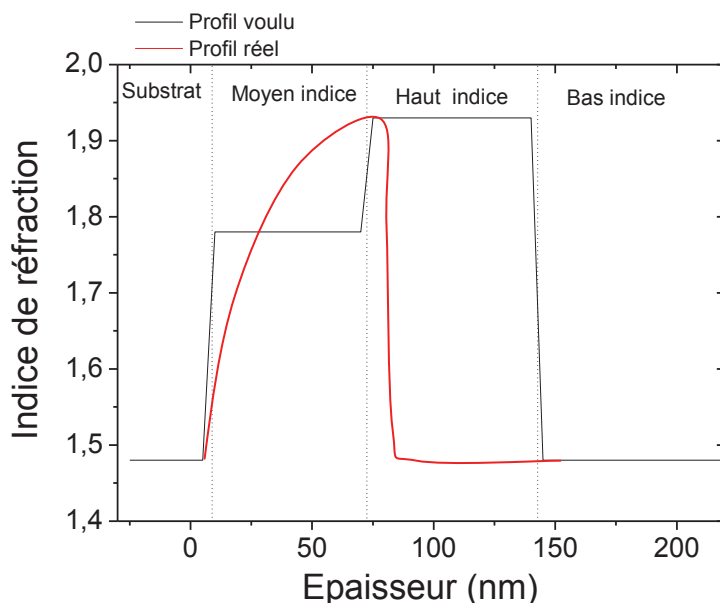


Figure 120: Profil d'indice de réfraction simulé et supposé en fonction de l'épaisseur de l'AR 3 couches

Malgré la difficulté à reproduire un modèle d'AR défini par simulation, les multicouches réalisées possèdent des propriétés antireflets intéressantes. Il serait nécessaire de pouvoir travailler de manière plus précise sur la reproductibilité des films obtenus. Nous aborderons dans le prochain chapitre certaines causes pouvant expliquer ces problèmes de reproductibilité.

Nous allons maintenant aborder les propriétés barrière à l'oxygène de ces empilements.

3 Propriétés barrières

Les propriétés barrières à l'oxygène ont été mesurées pour plusieurs types de couches déposées sur un substrat de PET (Tableau 11). Le substrat de PET vierge possède une valeur d'OTR élevée, $11 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$, sa propriété de barrière à l'oxygène est donc mauvaise. Les dépôts à partir de ZTB sur le substrat de PET (100% ZTB, 20%ZTB/80%O₂ et 10%ZTB/90%O₂) provoquent une toute petite diminution de l'OTR ($\approx 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$). Ils ne permettent donc pas d'améliorer la propriété barrière du PET. Ce résultat était prévisible étant donnée la porosité de ces films due à la croissance colonnaire. Le dépôt d'une seule couche à partir d'HMDSO (10%HMDSO/90%O₂) n'apporte pas non plus d'amélioration. Il est nécessaire pour cela de rajouter entre la couche et le substrat une couche de protection réalisée en plasma d'HMDSO pur. Cette constatation avait déjà été établie par I. Savin dans sa thèse [6]. Le rôle de cette couche est de protéger le substrat polymère de la gravure par l'oxygène atomique. Avec cette couche de protection l'OTR diminue jusqu'à $0.66 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$. Ces deux couches permettent donc d'améliorer l'OTR d'un film de PET d'un facteur 16.

Structure de l'échantillon	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$)
PET vernis vierge 130 μm	11
Films 100%ZTB : 125 nm PET vernis	10.51
Films 20%ZTB/80%O ₂ : 140 nm PET vernis	10.12
Films 10%ZTB/90%O ₂ : 140 nm PET vernis	10.11
Films 10%HMDSO/90%O ₂ : 100 nm PET vernis	11.52
Films double couche : Films 10%HMDSO/90%O ₂ : 100 nm Films 100% HMDSO : 30nm PET vernis	0.66
Films Multicouches AR 3 couches : Films 10%HMDSO/90%O ₂ : 76 nm Films 3%ZTB/97%O ₂ } 88 nm Films 20%ZTB/80%O ₂ } PET vernis	0.45

Tableau 11: Taux de transmission en oxygène (OTR) de PET recouvert par différents empilements mono et multicouches

Cette valeur d'OTR pour un film type SiO_x est en accord avec les résultats de la littérature [23]. Le résultat le plus important pour cette étude est la bonne performance obtenue pour un multicouche ZTB/HMDSO type AR 3 couches. Le dépôt de cet empilement permet d'avoir la meilleure amélioration de l'OTR. Il atteint 0.45 $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 24. L'OTR de ce multicouche est bien entendu contrôlé par celui de la couche d'HMDSO/O₂. Les premières couches de ZTB jouent le rôle de protecteur de substrat.

4 Propriétés mécaniques

4.1 Tests préliminaires

Lors de la présentation du projet Pixcell, la description de la procédure de collage de la matrice de pixels sur le verre a été présentée (Figure 121). Il a été nécessaire de regarder si les multicouches pouvaient résister à cette procédure. Les multicouches AR 3 et 4 couches ont été appliquées suivant cette procédure sur un verre de rayon de courbure de 80mm. Aucun endommagement, type microfissures, n'a été observé. En effet, pour des couches fragiles il est possible d'observer lors de sa déformation le développement d'un réseau de microfissures (voir Figure 122). Les multicouches semblent donc bien résister à la déformation mécanique induite par la procédure de report.

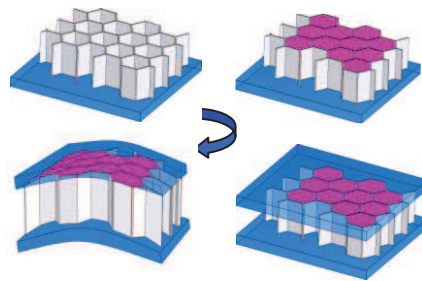


Figure 121: procédure d'intégration de la matrice de pixels sur un verre ophtalmique

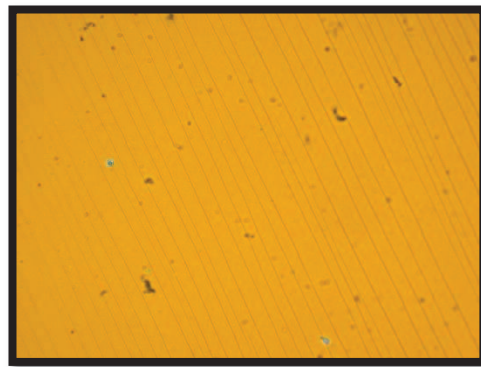


Figure 122: Image au microscope d'un réseau de microfissures pouvant se développer sur un film lors de la procédure de report, (objectif X 20)

Ces multicouches ont été aussi soumises à un test d'usure mécanique normalisé. Ce test est utilisé par l'entreprise ESSILOR pour valider les antireflets développés en interne. Il consiste à soumettre la surface du film multicouche à un frottement répété par une mousse abrasive représentatif des contraintes qu'un verre ophtalmique muni d'un antireflet subit lors d'une utilisation dans la vie de tous les jours. Ce test est révélateur de la résistance à l'abrasion des couches mais aussi de leurs adhérences entre elles et par rapport au substrat. Les multicouches testées ont révélé une très faible résistance aux frottements. Le décollement total du système

multicouche a été constaté pour tous les essais sur les AR 3 et 4 couches. Ceci peut s'expliquer de plusieurs manières :

- Toutes les couches de l'antireflet ont une mauvaise résistance à l'abrasion. La mousse abrasive raye et creuse les couches une par une jusqu'au substrat.
- La couche en surface de l'antireflet résiste à l'abrasion mais par cisaillement les couches inférieures ne résistent pas et subissent une rupture. Ceci mène au décollement total du multicouche.
- L'adhérence du multicouche est très mauvaise: la contrainte mécanique apportée par la l'abrasion rompt l'interface entre la couche 20%ZTB/80%O₂ et le substrat. Ceci provoque l'arrachement de la totalité du multicouche.

Pour pouvoir identifier la ou les couches responsables de la mauvaise résistance et/ou adhérence du système multicouches nous avons testé chaque film individuellement par un test de nano-rayure et de nano-indentation.

Le test de nano-rayure permet d'avoir des indications sur l'adhérence d'une couche mince sur un substrat.

Le test de nano-indentation permet de mesurer la dureté des couches. Cette propriété pourra nous renseigner sur la résistance à l'abrasion de chaque couche. En effet, en général un matériau possédant une dureté élevée possède une forte résistance à l'abrasion.

4.2 Nano-rayure et nano-indentation

4.2.1 Nano-rayure

Les couches testées par nano-rayure ont une épaisseur de 500nm et ont été déposées sur le même substrat PET vernis utilisé pour les tests préliminaires. Les résultats ont été obtenus pour une rayure de 500µm en appliquant une force variant de 0.01 à 10 mN.

La mesure comporte trois étapes :

- La première étape consiste à mesurer le profil de surface initial en utilisant une très faible charge (0.01mN). Cette étape donne un premier profil qui est utilisé pour corriger la mesure du déplacement vertical dans le but de calculer la véritable profondeur de pénétration de la pointe dans l'échantillon.
- La seconde étape est le test de rayure, réalisé pour une charge croissante de la pointe de 0.01 à 10 mN et pour un déplacement de 500 µm, en enregistrant en parallèle la profondeur de la pointe. Cette étape permet d'obtenir la courbe de profondeur de pénétration de la pointe en fonction du déplacement et de la charge appliquée.

- La troisième étape consiste à mesurer la profondeur résiduelle de la rayure grâce à un passage à très faible charge (0.01mN) sur la longueur totale de la rayure (500µm).

La profondeur de pénétration pendant le test ainsi que la profondeur résiduelle en fonction de la du déplacement de la pointe sont représentées sur la Figure 123. Le substrat PET vernis vierge a été testé ainsi que trois échantillons recouverts par des films 20% ZTB/ 80% O₂, 3%ZTB/97%O₂, et 10%HMDSO/90%O₂.

La première chose que nous pouvons remarquer sur ces mesures est que la rupture de la couche n'est pas observée. En effet une rupture de la couche provoque des variations brutales de la profondeur mesurée très facilement détectable par ce test [108].

Ceci se confirme par les mesures de la profondeur résiduelle de la rayure après le test qui est quasiment nulle quel que soit l'échantillon. Ceci signifie que la pointe raye très peu l'échantillon. Il est alors normal de ne pas observer de rupture de la couche. La profondeur mesurée durant le test à force croissante serait donc due à la déformation élastique du substrat. La charge appliquée par la pointe a pour effet de déformer le substrat au lieu de rayer la couche. Si c'est le PET qui est responsable de cette élasticité il serait nécessaire de faire ces mesures sur un vernis déposé sur matériau plus rigide. Il pourrait être aussi nécessaire de faire des mesures pour des charges de pointe maximales plus importantes

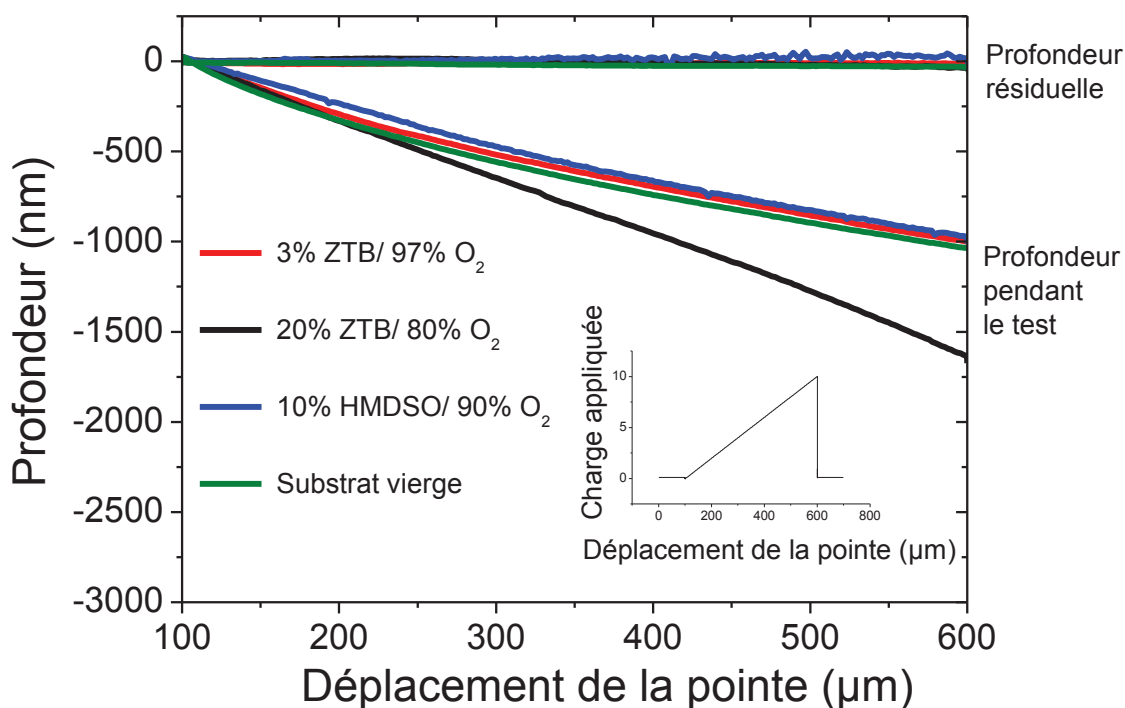


Figure 123: Profondeur de la pointe en fonction de son déplacement

La différence observée pour l'échantillon recouvert par un film élaboré à 20%ZTB/80% O₂ peut avoir deux raisons :

- La couche est moins rigide que les autres. C'est à dire que pour la même force appliquée elle subit une déformation élastique plus importante.
- La couche de vernis ou le PET constituant le substrat ont des épaisseurs légèrement supérieures à celles des autres échantillons. La déformation élastique du substrat serait donc plus importante ce qui se traduirait par un enfoncement plus important.

Il apparait ici que les mesures de nano-rayures des films sur substrat PET vernis demanderaient un travail supplémentaire dans le but de trouver les bonnes conditions pour mesurer des évènements significatifs de l'adhérence des couches.

4.2.2 Nano-indentation

Les mesures ont été réalisées sur un substrat de silicium, pour des films de 500 nm d'épaisseur. Les courbes chargement-déchargement sont présentées sur la Figure 124. Ces courbes sont très sensibles aux films déposés sur l'échantillon. La description de leur allure permet de tirer certaines informations de manière qualitative.

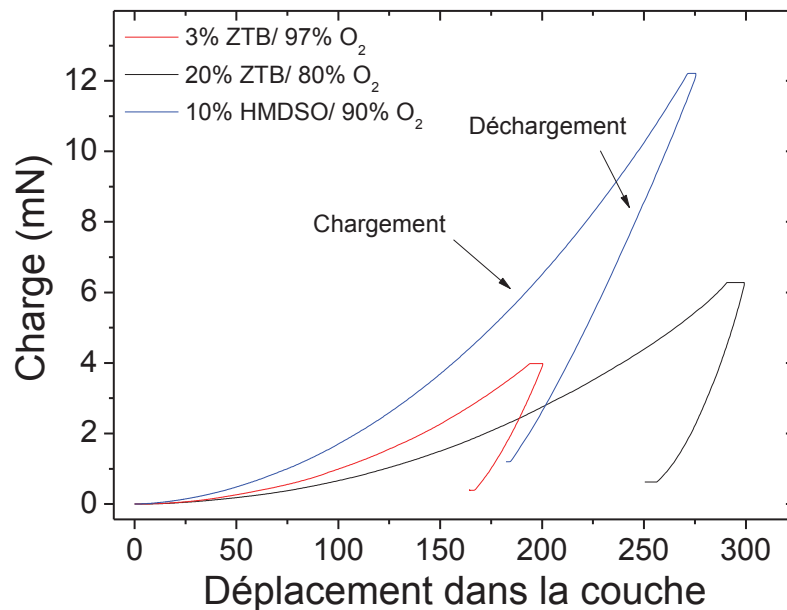


Figure 124: Mesures de nano-indentation, courbes de chargement-déchargement

Nous pouvons remarquer pour chaque échantillon une différence notable de la profondeur de pénétration de l'indenteur pour une même charge appliquée. Par exemple, pour une charge de 3mN, l'indenteur s'enfonce de 135 nm dans la couche élaborée à 10%HMDSO/90%O₂, de 171 nm dans celle élaborée à 3%ZTB/97%O₂ et de 210 nm dans celle élaborée à 20% ZTB/ 80% O₂. Ces valeurs sont révélatrices de différence de dureté entre échantillons. La dureté étant définie

comme la résistance à la déformation, il est possible de conclure qualitativement que le film élaboré à 10%HMDSO/90%O₂ est le plus dur tandis que celui à 20% ZTB/80%O₂ est le moins dur.

De plus, cette mesure permet aussi de voir qualitativement la part de déformation plastique (irréversible) et élastique (réversible). La courbe de déchargement peut être considérée comme l'image de l'élasticité du film. Si le film analysé était parfaitement élastique, sa courbe de déchargement serait confondue avec celle de chargement. Au contraire, un matériau uniquement plastique aurait sa courbe de déchargement la plus éloignée possible de celle de chargement, c'est-à-dire parallèle à l'axe des ordonnées. Le film élaboré à 10%HMDSO/90%O₂ possède la plus grande part d'élasticité comparé aux deux autres qui sont très proches. En effet, à la fin du déchargement, la profondeur de l'empreinte laissée par l'indenteur est égale 66 % de la profondeur à charge maximale, tandis que pour les deux autres elle est égale à 85%.

A partir de ces courbes nous avons pu calculer par la méthode d'Oliver et Pharr la dureté (H) et le module d'élasticité (E) [73] (Tableau 12).

Echantillons	20%ZTB/80%O ₂	3%ZTB/97%O ₂	10%HMDSO/90%O ₂
Dureté (H) (GPa)	3.28±0.23	3.7±0.6	12.8±0.4
Module (E) (GPa)	80.61±4.1	114.4±9.2	103±0.9

Tableau 12: Dureté et Module calculés à partir des mesures de nano-indentation

Pour les films élaborés à partir de ZTB, les valeurs de dureté et de module sont très éloignées de celles mesurées pour des films de ZrO₂ déposés par d'autres techniques de dépôt sous vide. (8 GPa > H > 20 GPa, E≈200GPa) [48][42][109]. Ces différences peuvent s'expliquer par la porosité des films induite par la morphologie colonnaire et par la concentration non négligeable en carbone et hydrogène [48][110].

Par contre, les valeurs mesurées pour le film déposé à partir d'HMDSO sont supérieures à celles de la silice thermique (H=9 GPa, E=68 Gpa) [73].

Pour conclure sur les mesures mécaniques, l'objectif était d'identifier la couche responsable de la mauvaise résistance au test d'abrasion du multicouche. Il n'a pas été possible de mesurer l'adhérence relative des films déposés à partir de ZTB et d'HMDSO par nano-rayure car le substrat utilisé était trop souple.

Par contre, les mesures de nano-indentation ont donné plusieurs informations qui pourraient permettre d'identifier le maillon faible de l'empilement multicouche testé. Le film déposé à partir d'HMDSO est le plus dur et le plus souple (retour élastique le plus important) tandis que les films déposés à partir de ZTB sont les moins durs et les moins souples en particulier celui déposé pour 20% de ZTB. Ceci pourrait indiquer que la couche à base d'HMDSO qui est la première couche de l'antireflet résiste au test d'abrasion car elle possède la plus grande dureté. Le problème devrait donc venir des couches à partir de ZTB qui ont soit une mauvaise adhérence et/ou soit une mauvaise résistance à la force de cisaillement appliquée par le test d'abrasion à cause de leurs faibles duretés.

5 Conclusion du chapitre 4

La mise en application des couches dans le cadre du projet Pixcell nous a amené à étudier les propriétés optiques, antireflets, barrières et mécaniques des films déposés à partir d'un mélange ZTB+O₂. Ceci a permis de mettre en évidence que:

- L'indice de réfraction augmente de 1,65 à 1,90 pour des films élaborés avec un taux de O₂ dans le mélange variant de 0 à 95%.
- Les coefficients d'extinction sont dans la gamme des 10⁻³ et augmentent dans la gamme de 10⁻² pour de forts taux de O₂ dans le mélange.
- Les mesures des indices optiques ont été validées par des simulations pour des films élaborés avec des mélanges comportant jusqu'à 80% de O₂. Pour des taux plus forts, la mesure des indices optiques est entachée d'une erreur. Cette erreur est probablement liée au problème d'homogénéité de composition en épaisseur rencontrée (interface) mais aussi à la présence de colonnes.
- L'évolution des propriétés optiques en fonction du taux de O₂ est caractérisée par un palier à 80% de O₂. Palier que l'on retrouve dans toutes les mesures effectuées dans cette thèse.

Ces films combinés à ceux élaborés à partir d'HMDSO ont donc été mis en œuvre dans la conception d'un antireflet couche barrière. Il a été mis en avant que :

- Il est difficile de reproduire exactement le modèle d'empilement de couche déterminé par simulation à cause de problèmes de reproductibilité (vitesse de dépôts, homogénéité).
- Malgré ces erreurs, les empilements antireflets déposés ont permis cependant de réduire la réflexion d'un PET vernis.

- Une bonne propriété barrière a été obtenue avec un antireflet 3 couches. Un OTR de $0,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot 24\text{h}^{-1}$ a été mesuré, ce qui représente une amélioration d'un facteur 24 par rapport au substrat vierge.

Les empilements AR 3 et 4 couches ont été ensuite testés mécaniquement. Les déformations appliquées par la procédure de report ne l'ont pas endommagé. Par contre ces couches ont une très mauvaise résistance au test d'abrasion. Ce problème est lié aux couches réalisées à partir de ZTB qui ont soit une mauvaise adhérence et/ou soit une trop faible résistance face à des contraintes de cisaillement.

Cinquième chapitre

Cinquième chapitre : Origine de l'interface et effet de la température et de la polarisation

L'objectif de ce chapitre est de trouver des réponses aux problèmes rencontrés dans les précédents chapitres. Les points que nous allons traiter sont les suivants: l'interface carbonée et la morphologie colonnaire présentes dans les dépôts à partir de mélanges fortement oxygénés.

Dans une première partie le problème de l'interface carbonée sera abordé: Des mesures sur l'évolution du plasma en fonction du temps permettront de mettre en évidence des phénomènes pouvant expliquer la présence de l'interface. Les causes en seront ensuite discutées.

Dans une seconde partie les effets de la température de substrat et du bombardement ionique (par polarisation du substrat) sur les propriétés des films seront étudiés. Nos motivations dans cette étude sont d'obtenir des films avec une morphologie homogène et un indice de réfraction élevé.

1 Interface carbonée

L'analyse XPS couplée avec le modèle de régression ellipsométrique ont permis de mettre en évidence une interface pour les films élaborés par plasma dans le mélange 10% ZTB/90 %O₂. Ainsi, cette interface semble posséder les caractéristiques d'un film élaboré à faible taux de O₂: présence d'une forte concentration en carbone. La composition de la couche étant liée à la composition du plasma, il devrait donc être possible par observation du plasma de détecter des changements au cours du temps. Deux types de suivis ont été mis en œuvre et couplés :

- Mesures de l'évolution de la pression du plasma en fonction du temps de dépôt.
- Mesures par OES de l'évolution du rapport d'intensité des pics H α (656nm) sur O(777nm). Ce rapport d'intensité a été choisi car il est caractéristique du mélange ZTB/O₂. Pour des plasmas réalisés à faible taux de O₂ ce rapport est élevé et > 1 tandis que pour des plasmas à fort taux de O₂ ce rapport est faible et < 1.

1.1 Mise en évidence d'un changement du plasma pour de forts taux de O₂

Les évolutions de la pression en fonction du temps de dépôt pour plusieurs mélanges ZTB/O₂ sont présentées sur la Figure 125. Les pressions évoluent de manière différente suivant le mélange ZTB/O₂. Pour un plasma de ZTB pur et pour un mélange à 20 % de O₂, un régime transitoire d'une durée de 50 à 75s est observable. Il est caractérisé par un pic de pression très

bref de quelques secondes et d'intensité supérieure à 3.5 mTorr se produisant à l'allumage du plasma. Ensuite un régime permanent s'installe pendant lequel la pression se stabilise autour 1.35 mTorr.

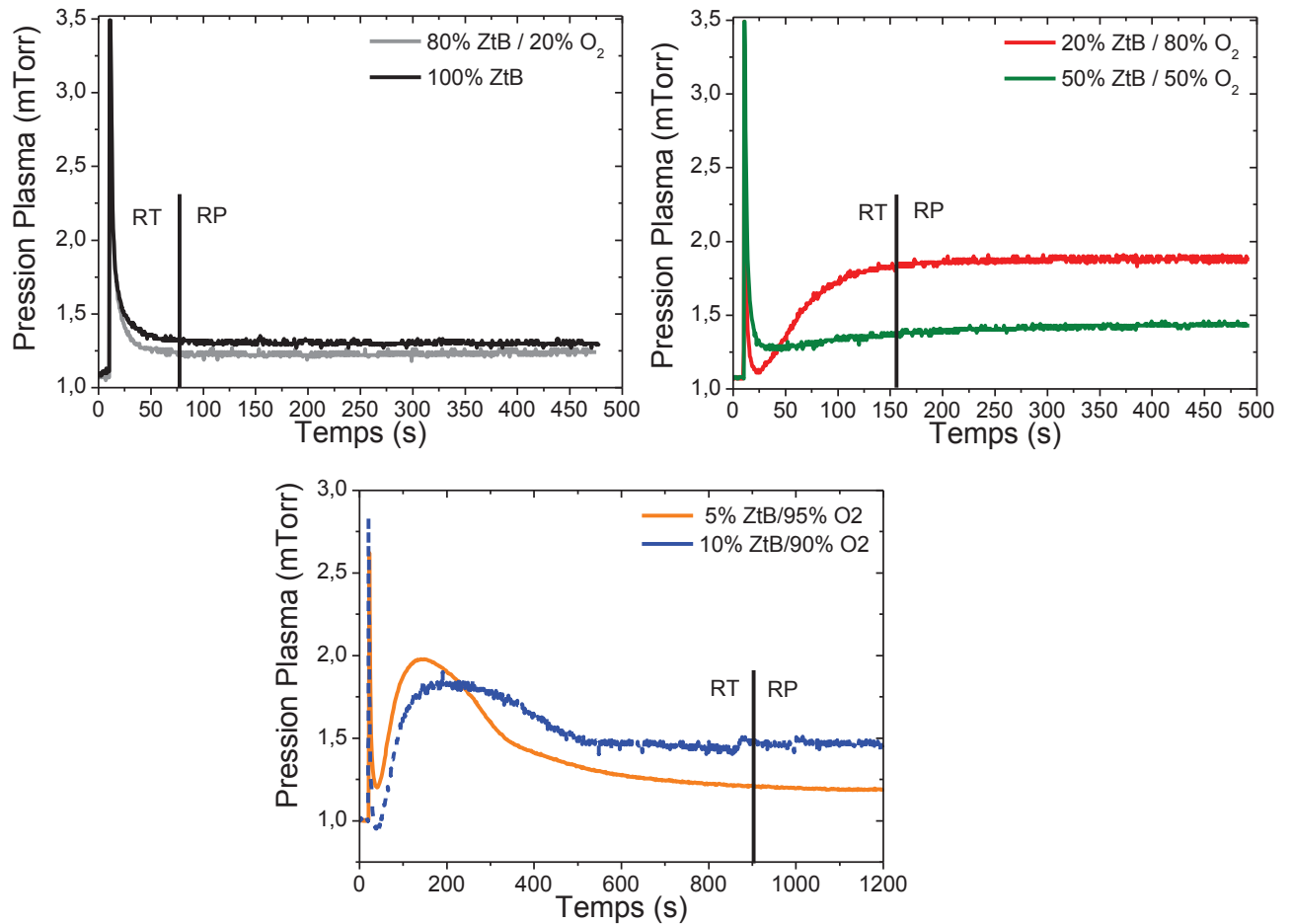


Figure 125: Evolution de la pression, plasma allumé, en fonction du temps pour différents mélanges ZTB/O₂, 400W, 1 mTorr, Vf, Ts non contrôlée, RT : Régime Transitoire, RP: Régime Permanent

Pour des taux de O₂ supérieurs (50 et 80%), le régime transitoire s'allonge, il dure environ 150 s. La pression se stabilise à une valeur supérieure à celle des plasmas élaborés à faibles taux de O₂. Plus le taux de O₂ est fort plus la pression stabilisée est élevée. Ainsi à 80% de O₂ la pression se stabilise à 1.86 mTorr.

Pour de forts taux de O₂ (90 et 95%), le régime transitoire continue d'augmenter, il dure environ 900s. Par contre, la pression, au lieu de se stabiliser à une forte valeur redescend pour se stabiliser à une valeur intermédiaire. Dans ces cas extrêmes, plus le taux de O₂ est élevé plus la pression stabilisée est faible.

Finalement les mesures de pression mettent en évidence un régime transitoire pendant lequel la pression évolue suivant une durée fortement dépendante du taux de O₂. Plus il y a de O₂

dans le mélange plus la durée du régime transitoire est grande. De plus, la forme de l'évolution de la pression met en évidence deux phénomènes différents:

- Un, caractérisé par un temps très court, commun à tous les mélanges et par une montée en pression élevée. Ce phénomène est associé à la décomposition de la molécule de ZtB à l'allumage du plasma [77].
- L'autre, beaucoup plus lent caractérisé par une oscillation beaucoup moins intense et présente uniquement pour de forts taux de O_2 ($> 80\%$) qui pourrait être associé au dépôt de l'interface carbonée.

Les évolutions de pression vont maintenant être reliées aux évolutions du rapport des intensités des pics d'émission de H et O.

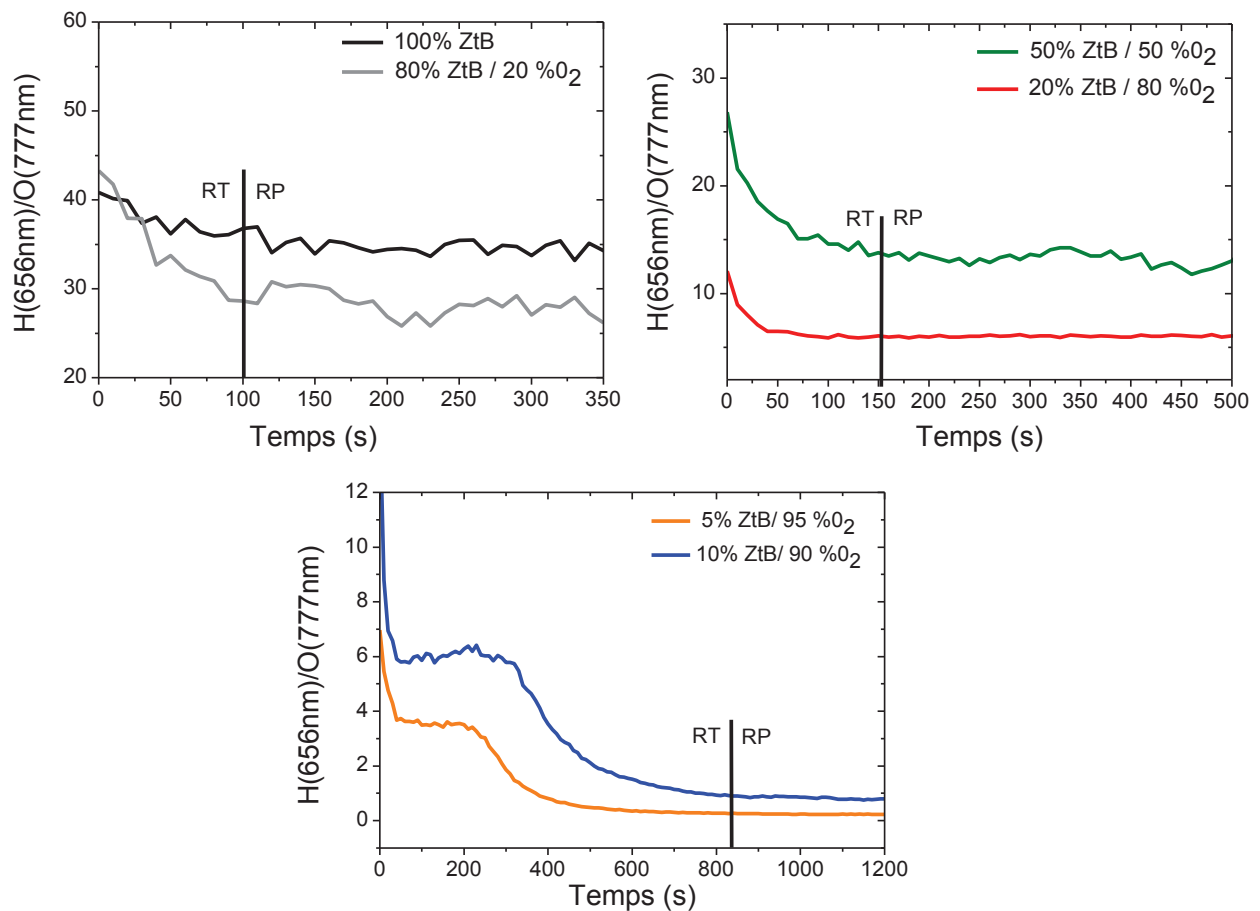


Figure 126: Evolution du rapport d'intensité des pics H (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps pour plusieurs mélange ZtB/ O_2 , 400W, 1 mTorr, Vf, Ts non contrôlée, RT : Régime Transitoire, RP: Régime Permanent

Les évolutions du rapport d'intensité des pics $H\alpha$ (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps sont présentées sur la Figure 126. Elles montrent sensiblement les mêmes comportements que ceux obtenus pour la pression. En particulier, l'apparition du régime transitoire, qui a une durée qui augmente de façon significative à partir de 90% de O_2 . Dans ce

cas, le rapport H/O passe de 6 en régime transitoire à 0.88 en régime permanent. La valeur du rapport H/O en régime transitoire est du même ordre de grandeur que celui fait à plus faible taux de O₂ (80% de O₂). Cela va dans le sens d'un dépôt d'une couche plus carbonée durant les premières minutes de dépôt (comme ont pu le montrer les analyses FTIR et XPS). Ceci pourrait donc expliquer l'apparition de l'interface. Ces régimes transitoires semblent être la cause de l'apparition de l'interface carbonée pour des dépôts très oxydés.

Il apparait intéressant de comprendre qu'elle peut en être la cause.

1.2 Causes du changement du plasma pour de forts taux de O₂

Le changement de composition du film pendant la croissance est donc corrélé à un changement du plasma. Ceci a été observé par des mesures couplées de pression et du rapport d'émission I(H)/I(O). Les causes pouvant expliquer un changement du plasma dans le temps sont multiples :

- Evolution de l'injection du ZTB
- Evolution de la puissance injectée
- Evolution de l'état de surface des parois du réacteur.

Les deux premières hypothèses ne semblent pas convenir car si cela était le cas, les changements sur la pression et l'émission optique seraient visibles pour toutes les conditions. L'élément qui permet de penser que les modifications du plasma sont dues à des modifications de surface est que la durée du régime transitoire est fonction du taux de O₂ et qu'à partir de 80% de O₂ son évolution change. Ceci se corrèle bien avec le changement drastique des propriétés des couches présentées dans le chapitre 3 du à la gravure des parties hydrocarbonées des surfaces par l'oxygène atomique.

Pour isoler ce processus nous avons regardé par des mesures OES l'évolution du rapport I(H)/I(O) pour un plasma de O₂ pur. Les parois du réacteur ayant été recouvertes préalablement d'un dépôt élaboré en plasma de ZTB pur (Figure 127).

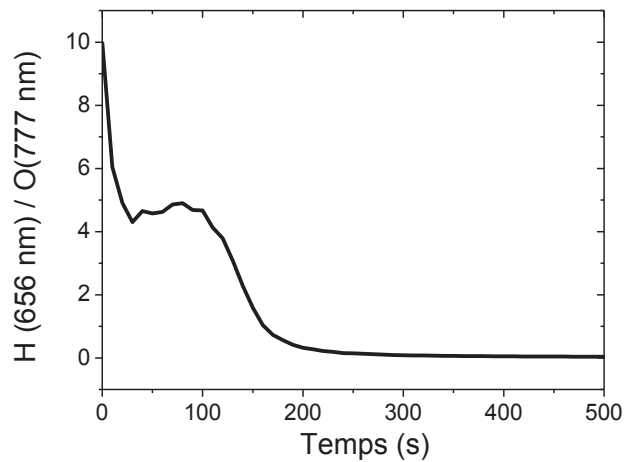


Figure 127: Evolution du rapport d'intensité des pics H (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps pour un plasma de O₂, 400W, 1 mTorr, Vf, Ts non contrôlée, surface préalablement recouverte par plasma de ZTB pur

L'évolution est représentative de la consommation des parties hydrocarbonées des dépôts sur les parois. Elle est du même type que celle observée dans les plasmas de ZTB/O₂ avec de forts taux de O₂. Nous identifions et corrélons alors le régime transitoire à la consommation de parties hydrocarbonées des parois déposées par les plasmas réalisés antérieurement.

Les dépôts sur les parois représentent alors des sources de carbone et d'hydrogène supplémentaires qui s'ajoutent à celles délivrées par le flux de ZTB. Son influence est donc visible à partir du moment où elle n'est plus négligeable par rapport à celle du flux de ZTB, c'est-à-dire pour de faibles flux.

L'ultime validation de ces conclusions est de montrer que le régime transitoire disparaît si les parois sont préalablement nettoyées par plasma de O₂ (c'est-à-dire exemptes de parties hydrocarbonées)

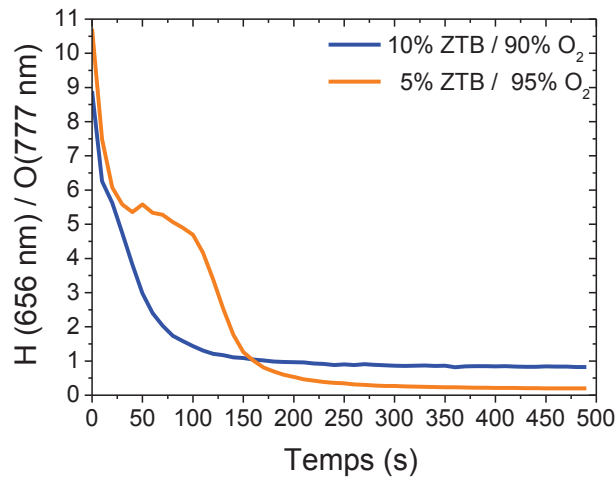


Figure 128: Evolution du rapport d'intensité des pics H (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps pour deux mélanges ZTB/O₂, 400W, 1 mTorr, Vf, Ts non contrôlée, parois du réacteur préalablement nettoyées par plasma de O₂

Les mêmes mesures ont été réalisées pour des plasmas à fort taux de O₂ avec préalablement un nettoyage des parois par plasma de O₂. La procédure de nettoyage consiste à réaliser un plasma de O₂ jusqu'à disparition de la raie d'hydrogène.

L'évolution du rapport $I(H)/I(O)$ montre toujours un régime transitoire (cf Figure 128). Cependant il est beaucoup plus court que dans le cas où les parois n'ont pas été nettoyées. Le nettoyage semble donc diminuer l'effet de régime transitoire mais n'est pas suffisant pour expliquer la totalité du phénomène.

La seule source d'hydrocarbures qui pourrait rester après nettoyage des parois est celle provenant du ZTB qui se physisorbe sur les parois lors de phase de stabilisation de son flux avant chaque dépôt (avant d'allumer le plasma). Nous avons donc mené l'expérience suivante : après un nettoyage des parois par plasma de O₂, une pression de 0.1 mTorr de ZTB a été stabilisée pendant 2 min dans le réacteur. Le flux de ZTB a ensuite été coupé. Après avoir laissé la pression du réacteur atteindre un vide limite de 10⁻⁵ Torr, un plasma de O₂ a alors été initié et suivi par spectroscopie d'émission. Si le ZTB se physisorbe sur les parois il sera alors consommé par le plasma d'oxygène.

Les évolutions des pics d'émission sont très similaires à celles enregistrées pour des plasmas de ZTB/O₂ (Figure 129). La consommation du ZTB dure quelques dizaines de secondes. Ceci indiquerait que le ZTB physisorbé est une source d'hydrocarbures supplémentaire.

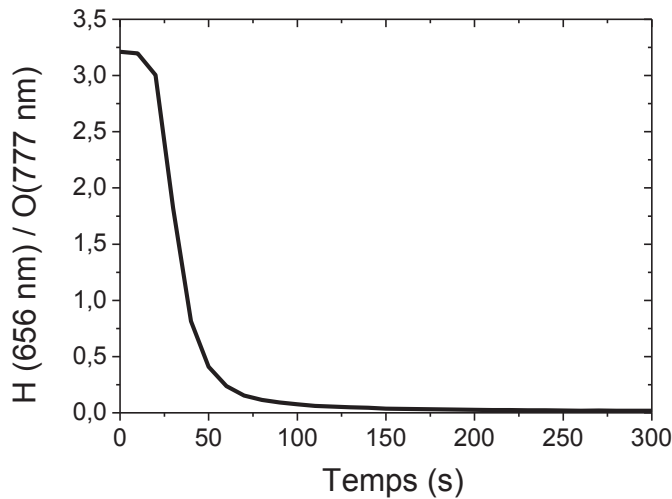


Figure 129: Evolution du rapport d'intensité des pics H (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps pour un plasma de O₂, 1 mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée, après exposition de 0.1 mTorr de ZTB pendant 2 min sans plasma

Cette même expérimentation a été menée avec l'HMDSO (Figure 130). Sa consommation par le plasma de O₂ est très rapide, beaucoup plus que dans le cas du ZTB, le rapport H/O est dès le début du plasma très faible et en quelques dizaines de secondes le plasma est assimilable à un plasma de O₂ pur. Ceci expliquerait qu'il n'a jamais été rapporté de tel effet avec l'HMDSO.

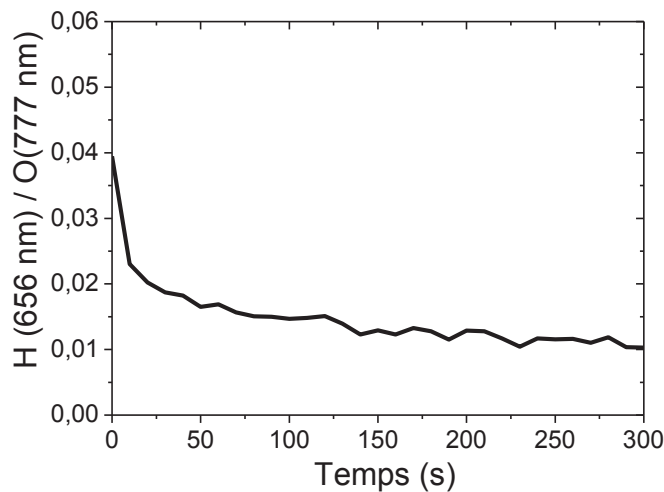


Figure 130: Evolution du rapport d'intensité des pics H (656 nm)/O (777 nm) en fonction du temps pour un plasma de O₂, 1 mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée, après exposition de 0.1 mTorr de HMDSO pendant 2 min sans plasma

En conclusion, un régime transitoire du plasma a été identifié par des mesures couplées de pression et de spectroscopie d'émission en fonction du temps. La durée de ce régime a comme spécificité d'augmenter en fonction du taux de O₂ et plus particulièrement à partir de 90% de O₂. Ceci a été corrélé avec l'évolution de la composition des films qui change fortement à partir du

même taux de O_2 . Le phénomène de gravure a été désigné comme responsable du régime transitoire. L'observation de l'évolution des pics d'émission d'un plasma de O_2 pour différents états des parois a permis de confirmer la cause du régime transitoire : les parties hydrocarbonées du dépôt sur les parois du réacteur ainsi que la physisorption du précurseur sont à l'origine de la forte concentration en carbone du plasma pendant les premières minutes. Ceci a donc comme conséquence de créer une interface carbonée. Ces connaissances vont être mises en application pour la réalisation de dépôts d'un film à fort taux de O_2 exempts d'interface carbonée.

1.3 Analyses des films élaborés sans régime transitoire

Pour élaborer un film sans le régime transitoire du plasma il est nécessaire de cacher l'échantillon au plasma lors des premières minutes. Ceci a été possible en positionnant l'échantillon en « post décharge » assez loin de la zone plasma grâce au vérin pneumatique du porte substrat. Une fois le plasma stabilisé, l'échantillon est repositionné dans la zone de plasma.

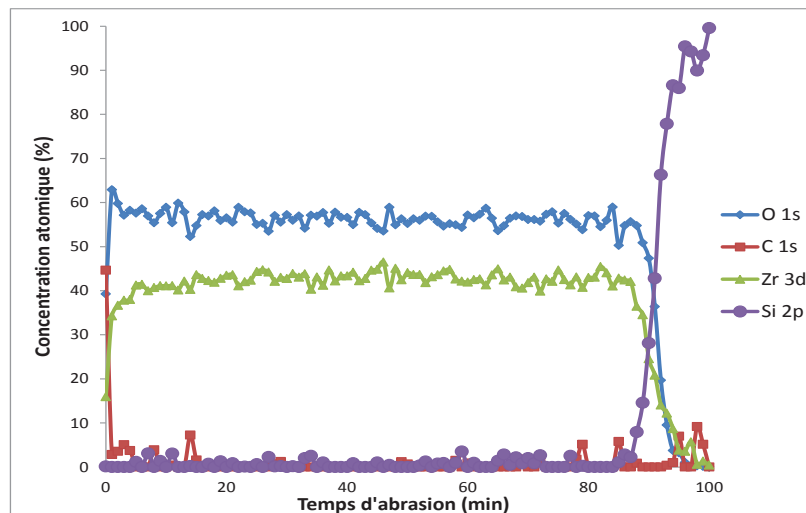


Figure 131: Profil de concentration atomique mesuré par XPS pour un film élaboré par un plasma de 10% ZTB/90% O_2 , 1mTorr, 400W, Vf, Ts non contrôlée

Cette expérimentation a été réalisée pour un film déposé par plasma à partir d'un mélange 10% ZTB/90% O_2 . Le profil de concentration XPS du film en fonction de la profondeur révèle une concentration en carbone quasi uniforme sur toute l'épaisseur du film (Figure 131). L'interface carbonée n'est donc plus présente et ceci confirme que le régime transitoire était bien responsable de son existence.

L'élimination de l'interface pour ce film très oxydé a eu comme effet de modifier certaines propriétés du film. Ces changements sont rassemblés dans le Tableau 13.

Propriétés	Vitesse de dépôt	Densité	Indice de réfraction (à 550 nm)
Avec régime transitoire	≈ 6 nm.min-1	≈ 4.1 g.cm-3	1.82
Sans régime transitoire	≈ 2 nm.min-1	≈ 5.7 g.cm-3	1.99

Tableau 13: Comparaison des propriétés pour des films élaborés avec et sans régime transitoire

L'indice et la densité se rapproche de celle du ZrO_2 (2.1 à 550nm et 5.8 g.cm⁻³) et la vitesse de dépôt diminue. Cependant les colonnes sont toujours présentes. L'interface carbonée a donc modifié fortement toutes les caractéristiques mesurées des films.

Ces évolutions mettent en évidence l'importance que peut avoir l'état des parois sur les propriétés des films. Maintenant que ce phénomène a été mesuré et compris, l'influence de la température et du bombardement ionique de surface vont être traités dans la prochaine partie.

2 Effets de la température du substrat et du bombardement ionique

Nous allons nous focaliser ici, sur l'effet de la température du substrat et du bombardement ionique sur les films déposés. Ces paramètres sont pertinents à étudier pour les raisons suivantes :

- Nous avons vu au chapitre 3 que la température de surface augmente en fonction du temps de dépôt et de la puissance micro-onde. Il est donc nécessaire de définir précisément ces effets. Théoriquement la température permet d'augmenter la diffusion de surface et de modifier les processus d'absorption/désorption des espèces incidentes [79][111][6]. Ceci devrait aboutir à un changement de la composition chimique des films et donc des propriétés.
- Le bombardement ionique a aussi une influence sur la croissance du film. Ainsi suivant l'énergie des ions, il est possible d'augmenter la mobilité de surface des espèces adsorbées mais aussi de les pulvériser et d'implanter des espèces ioniques [22]. Ces phénomènes ont comme effet de changer la composition des films mais aussi leur structure. Dans plusieurs études l'effet du bombardement a été de densifier les films [22][5][112][113].

Pour l'étude de ces deux paramètres, les films ont été élaborés pour deux conditions différentes, 100% ZTB et 20%ZTB/80%O₂:

- La condition 100% ZTB a été choisie car elle possède la vitesse de dépôt la plus élevée. Il apparaît intéressant de voir s'il est possible d'obtenir dans ce cas un indice de réfraction élevé en gardant une vitesse de dépôt élevée.
- La condition 20%ZTB/80%O₂ a été choisie car la morphologie des films est colonnaire et la vitesse de dépôt reste encore assez élevée.

Le but ultime avec ces deux mélanges gazeux serait de réussir à élaborer un matériau à haut indice de réfraction avec une morphologie homogène en jouant sur la température et le bombardement de surface

2.1 Effets de la température du substrat

La température du porte substrat est fixée grâce à la circulation d'un fluide caloporteur à l'intérieur de celui-ci. Ce fluide est maintenu à une température précise grâce à un bain thermostaté. Afin d'assurer un bon contact thermique entre le porte substrat et le substrat, de l'huile PFPE a été appliqué en face arrière du substrat. Ceci permet de maintenir la température du substrat très proche de celle du porte substrat [68].

2.1.1 Films « 100% ZTB »

L'évolution de la vitesse de dépôt pour différentes températures (30, 60 et 80°C) est présentée sur la Figure 132. L'augmentation de température de 30 à 80 °C a comme effet de diminuer la vitesse de dépôt de 70 à 52 nm.min⁻¹. Cette baisse est liée à deux phénomènes favorisés par l'augmentation de la température :

- Elle permet d'augmenter la mobilité de surface. Ceci a comme effet de permettre la réorganisation des espèces adsorbées qui auront donc tendance à combler les vides qui pourraient être créés par les mêmes espèces avec une mobilité plus faible. Ceci permet donc de densifier les films. La densification par augmentation de la mobilité de surface peut donc être un phénomène menant à une baisse de la vitesse de dépôt.
- L'augmentation de température permet aussi de déplacer l'équilibre absorption/désorption. En effet, elle favorise la désorption des espèces faiblement liées. Ce phénomène a déjà été montré pour des plasmas d'HMDSO et de TEOS [79][6][111]. L'augmentation de la désorption a aussi comme conséquence de diminuer la vitesse de dépôt.

L'analyse FTIR va nous aider à confirmer l'effet de ces deux phénomènes.

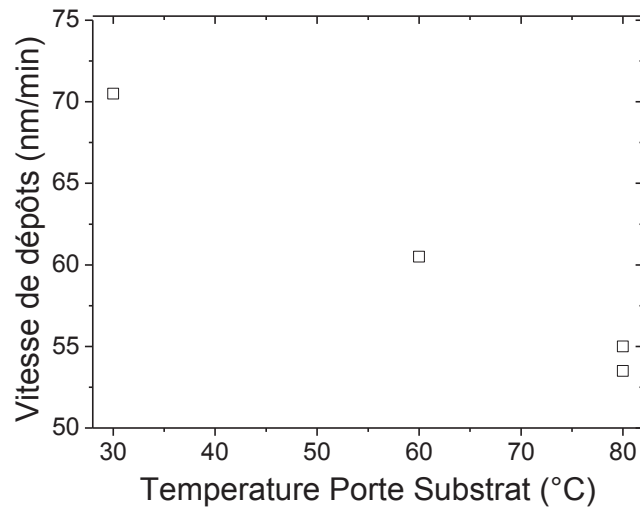


Figure 132: vitesse de dépôt en fonction de la température du porte substrat, 100%ZTB, 400W, 1 mTorr, Vf

L'étude des spectres FTIR a été réalisée en « réflexion » et non en « transmission ». L'analyse en « réflexion » a été choisie car la face arrière des substrats est contaminée par l'huile utilisée pour obtenir un bon contact thermique. Les spectres obtenus sont donc légèrement différents des spectres en transmission car certains modes sont préférentiellement excités en fonction de l'angle de réflexion. Néanmoins les liaisons OH, CH, C=O et ZrO sont observables. Les intensités des spectres ont été normalisées par l'épaisseur du film analysé.

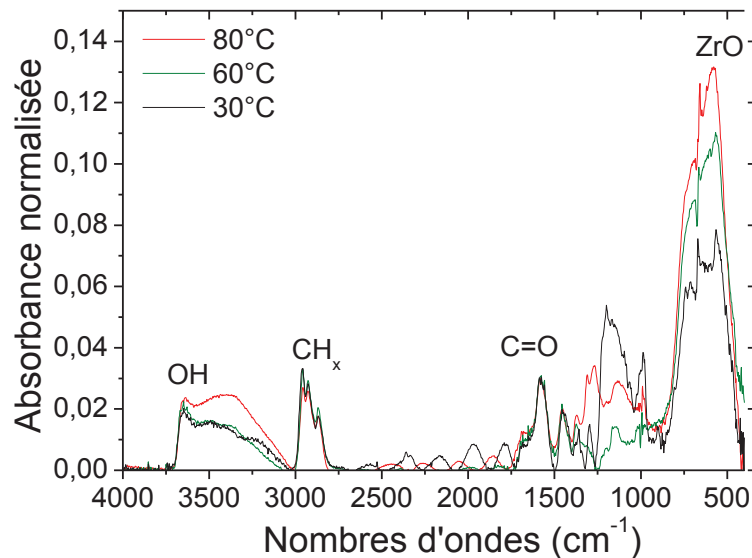


Figure 133: spectres FTIR en réflexion pour différentes température du porte substrat, 100%ZTB, 400W, 1mTorr, Vf, angle de réflexion : 70°

L'évolution des spectres montre une augmentation des pics de ZrO et une légère diminution des pics de CH avec l'augmentation de la température (Figure 133) :

- La diminution du pic de CH va dans le sens de l'augmentation de la désorption. Dans ce cas, elle serait liée aux espèces hydrocarbonées.
- L'augmentation du pic de ZrO va dans le sens d'une densification du film. En effet le même type d'évolution des spectres FTIR a été observé dans l'étude en fonction de la puissance micro-onde (cf 2.2.2 page 110). Ce type d'évolution avait été corrélé à l'augmentation des mesures de densité des films.

L'évolution des spectres ne peut pas être expliquée qu'avec un seul des deux phénomènes. En effet, si le seul phénomène activé par l'augmentation de température était la densification, les spectres FTIR normalisés à l'épaisseur montreraient une augmentation proportionnelle de tous les pics. Le fait d'observer seulement l'augmentation du pic de ZrO montre que la proportion des liaisons chimiques change. L'augmentation de la désorption des parties hydrocarbonées permet d'interpréter ce changement.

L'augmentation de la température semble donc augmenter parallèlement la mobilité de surface et la désorption, ce qui mène à une baisse de la vitesse de dépôt et à des films de plus en plus dense et de moins en moins hydrocarbonés.

L'évolution de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie est présentée sur la Figure 134. L'indice de réfraction augmente jusqu'à 1,71 pour une température de 80°C. Cette évolution est similaire à celle observée lors de l'étude en fonction de la puissance (1.1 page 137). Cette augmentation se corrèle donc très bien avec l'augmentation de la densité des films. La même évolution a été mesurée pour des films à base d'HMDSO [6].

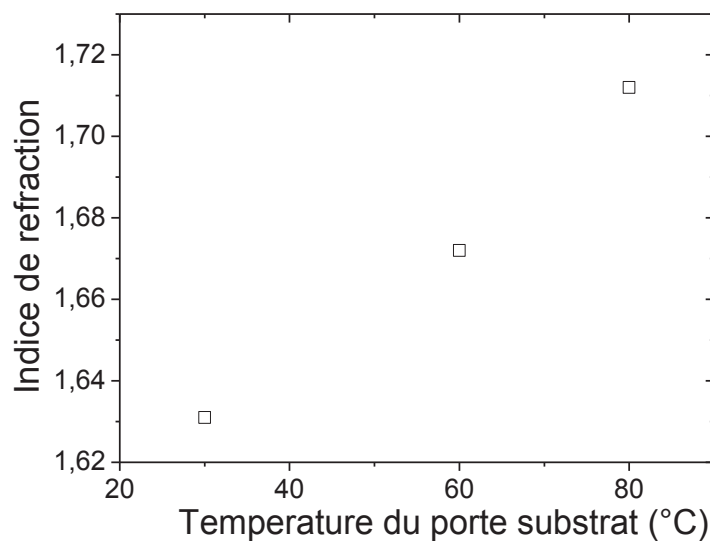


Figure 134: Evolution de l'indice de réfraction fonction de la température du porte substrat, 100%ZTB, 400W, 1mTorr, Vf

2.1.2 Films « 20% ZTB/80%O₂ »

Pour ce mélange gazeux, les mesures ont été effectuées pour 4 températures de porte substrat (-5°C, 30°C, 50°C, 80°C). L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température du porte substrat est présentée sur la Figure 135. Elle diminue en fonction de la température et semble atteindre un palier à partir de 50°C.

Nous pouvons remarquer que pour une température de -5°C la vitesse de dépôt est « très élevée » (≈ 30 nm/min) par rapport à celle trouvée pour le même mélange gazeux mais pour une température non contrôlée (≈ 16 nm/min) (cf chapitre 3). Nous avons vu que pour ce type de mélange la gravure par l'oxygène atomique était le phénomène qui, en plus de la dilution du ZTB dans le O₂, contrôlait la vitesse de dépôt. Ceci permet donc d'identifier une forte dépendance entre la gravure et la température.

La diminution de la vitesse de dépôt en fonction de l'augmentation de la température semble donc être liée au phénomène de gravure qui est très peu actif à faible température.

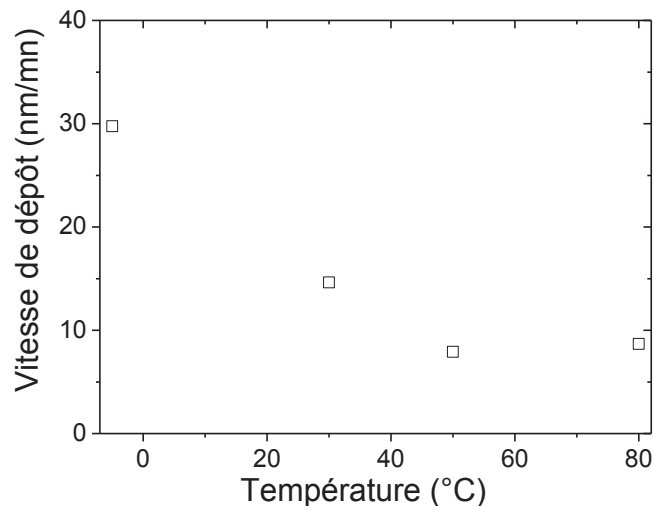


Figure 135: vitesse de dépôt en fonction de la température du porte substrat, 20%ZTB/80%O₂, 400W, 1mTorr, Vf

Les analyses infrarouges ont été réalisées en ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-FTIR) toujours pour les mêmes raisons de contamination de la face arrière du substrat par l'huile de contacte (Figure 136). Ainsi, le pic de CH_x diminue en fonction de la température jusqu'à disparaître à partir de 50°C. Ceci confirme le rôle de la gravure dans la diminution de la vitesse de dépôt. De plus, en considérant le pic de CH_x comme un marqueur de la quantité d'espèces gravées, sa disparition à partir de 50°C signifie que la gravure est totalement active à partir de cette température. Ceci explique donc la stabilisation de la vitesse de dépôt à partir de 50°C.

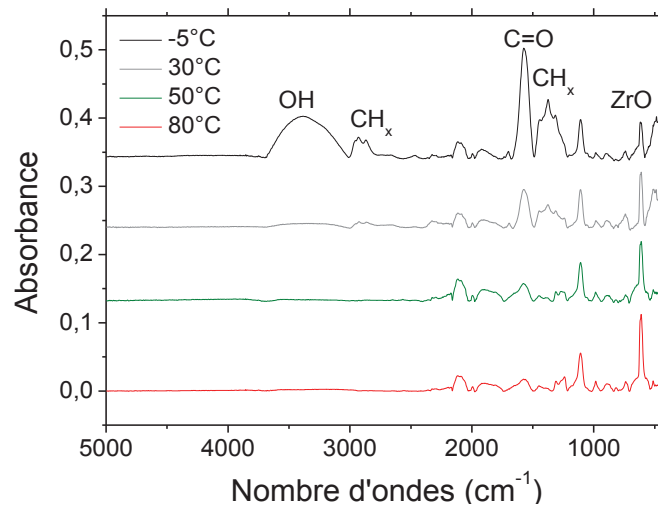


Figure 136: Spectre ATR-FTIR pour différentes températures du porte substrat, 20%ZTB/80%O₂, 400W, 1mTorr, Vf

Les images MEB montrent une morphologie qui change en fonction de l'épaisseur (Figure 137). Quelle que soit la température du porte substrat la morphologie commence par être homogène et termine de manière colonnaire. Pour le film déposé à -5°C , cette évolution est très visible : la première centaine de nanomètres du film est homogène alors que le reste est colonnaire (Figure 137 a).

Pour le film déposé à 80°C , l'évolution est moins visible. En effet la base du film semble être homogène alors que le reste est colonnaire.

Ce changement de morphologie en cours de croissance est du à une augmentation de la température du film en fonction du temps malgré la consigne de température imposée par le porte substrat.

Durant les premières minutes de dépôt, la température du substrat est proche de celle du porte substrat, le phénomène de gravure est peu actif, le film contient donc beaucoup de partie hydrocarbonée. Il en résulte une morphologie homogène.

Au cours du temps, le plasma provoque une augmentation de la température du film qui s'écarte donc de celle du porte substrat. Le phénomène de gravure diminue alors la concentration des parties hydrocarbonées. Il en résulte une croissance colonnaire.

L'augmentation de la température, volontaire ou involontaire, favorise dans les deux cas la croissance colonnaire.

Finalement l'augmentation de la température ne permet pas d'obtenir une morphologie homogène. Théoriquement son augmentation permet d'augmenter la mobilité de surface et donc de favoriser une croissance homogène.

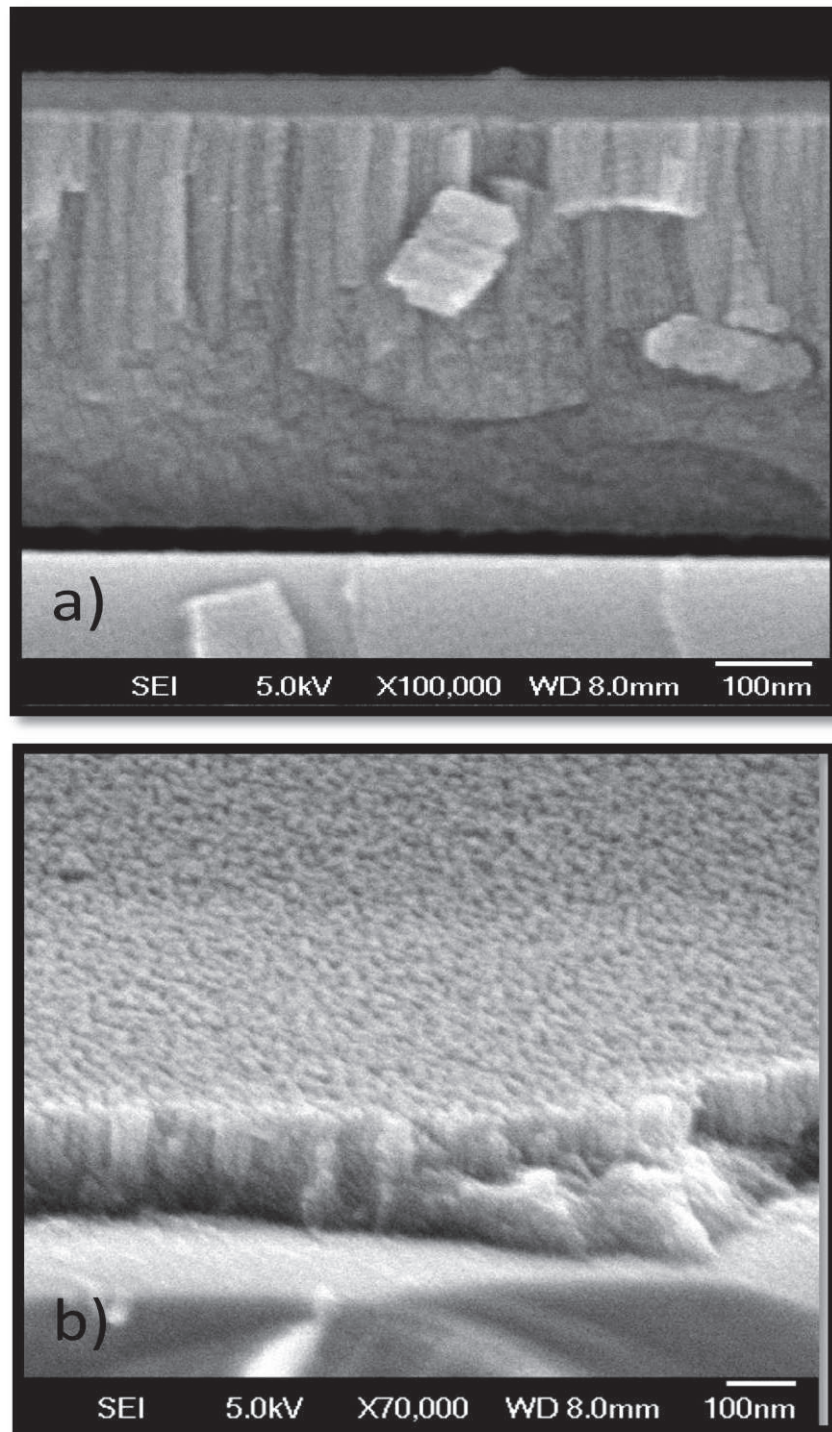


Figure 137: Images MEB de films élaborés par plasma 20%ZTB/80% O₂ pour différentes températures de porte substrat, 400W, 1mTorr, Vf, a) -5°C, X 100 000 b) 80°C, X 70 000

Au contraire les résultats présentés ici montrent que son augmentation favorise la croissance colonnaire. La température a eu l'effet inverse de celui attendu, au lieu d'augmenter la mobilité on pourrait penser qu'elle l'a diminué. Ceci peut se s'expliquer par le fait que son augmentation favorise le phénomène de gravure.

La reproductibilité et donc ces conclusions sont à confirmer car les courbes ont été construites avec une seule valeur pour chaque point. Néanmoins les tendances observées ne sont pas contradictoires entre elles ni avec le reste des résultats. Il serait intéressant de tester des températures plus élevées, supérieure à 80°C. Si l'on se fie aux travaux de l'équipe de Borrás et al qui ont travaillé avec le TTIP (précurseur organométallique de titane), la température favorise la croissance de colonnes qui deviennent de plus en plus cristallines [34]. Les travaux de Colpo, Rossi et al vont aussi dans ce sens. Ils obtiennent des films colonnaires pour des températures de porte substrat comprises entre 280 et 350 °C [48]. Il semble donc que l'augmentation de température ne soit pas un bon moyen pour obtenir une morphologie homogène. Les essais en fonction de la température nous ont montré qu'il est difficile de maintenir la température de l'échantillon constante. Il serait nécessaire de réaliser ce type d'expérimentation avec un matériel plus adapté. L'effet du bombardement ionique va être abordé dans la prochaine partie.

2.2 Effet du bombardement ionique

L'effet du bombardement ionique a été étudié pour des films déposés avec les deux mêmes mélanges gazeux (100% ZTB, 20% ZTB/ 80 O₂). La puissance micro-onde a été fixée à 400W, la pression à 1 mTorr et la température du porte substrat n'est pas contrôlée. Cette étude a été réalisée pour trois tensions d'autopolarisation (-20, -40 et -80V). Il est à noter que le bombardement ionique cause une augmentation de la température de la surface bombardée [68]. L'évolution de température est dépendante du mélange gazeux et du temps de dépôt. Ainsi pour une autopolarisation de -80V la température augmente jusqu'à 90°C en plasma 100% ZTB et jusqu'à 150°C en plasma 20% ZTB/ 80%O₂.

2.2.1 Films « 100% ZTB »

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension d'autopolarisation est présentée sur la Figure 138. Elle diminue en augmentant la tension d'autopolarisation et atteint un palier de 20nm/min à partir de -40V.

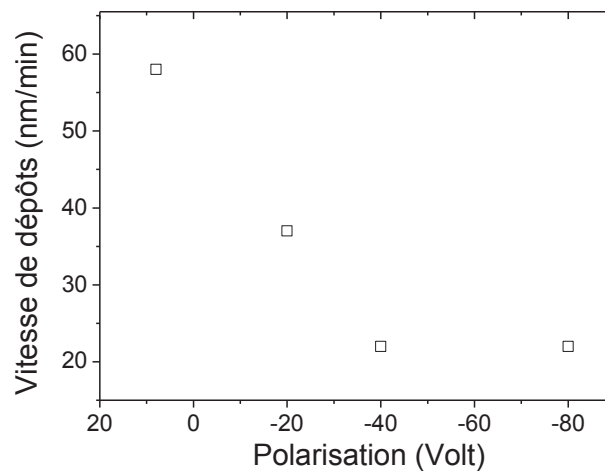


Figure 138: vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du porte substrat, 100% ZTB, 400W, 1mTorr, Ts non contrôlée

Cette diminution est liée à l'augmentation du bombardement ionique qui provoque les phénomènes suivants :

- Une augmentation de la mobilité de surface, activée par un transfert d'énergie entre les ions incidents et les espèces adsorbées [22]. Ce phénomène est d'autant plus important que la température du substrat est augmentée par le bombardement ionique. Ceci se traduit par une densification du film.

- L'augmentation de la température a aussi pour conséquence d'augmenter le phénomène de désorption d'espèces faiblement liées.
- Le bombardement ionique peut provoquer aussi des phénomènes de pulvérisation physique et d'implantation ionique [22].

La diffusion de surface est un phénomène activé pour de faibles énergies de bombardement ionique, à partir de 10 eV (\approx -10V d'autopolarisation). La pulvérisation physique et l'implantation ionique s'activent à plus forte énergie, à partir de 100 eV (\approx -100V d'autopolarisation). Ces seuils d'énergie sont dépendants de la nature des ions et du film [22].

Les tensions d'autopolarisation utilisées pour notre étude (comprise -20 à -80V) permettent donc d'augmenter fortement la diffusion de surface. Les phénomènes de pulvérisation et d'implantation ne seront surement visibles qu'à partir de tensions plus élevées (> 80V).

La diminution de la vitesse de dépôt peut donc s'interpréter par les mêmes phénomènes mis en jeu lors d'une augmentation de température mais de manière plus prononcée (augmentation de la mobilité de surface+désorption). Ceci pourrait expliquer une baisse de vitesse de dépôt plus élevée par rapport aux expérimentations en fonction de la température.

Ces résultats sont en accord avec une publication de Martinu et al [113], dans laquelle ils étudient l'influence de la tension d'autopolarisation sur le dépôt de films par plasma micro-onde pour une pression de 50 mTorr d'HMDSO. L'augmentation de la polarisation jusqu'à -50V a pour effet de diminuer la vitesse de dépôt. Ils associent cette baisse à l'augmentation du processus de désorption d'espèces faiblement liées.

L'évolution des spectres FTIR montrent la même évolution que dans l'étude en fonction de la température, c'est-à-dire une forte augmentation des pics de ZrO et faible diminution des pics de CH_x. Cependant cette évolution est beaucoup plus prononcée ici (Figure 139). Ceci confirme le fait que l'augmentation de l'autopolarisation a le même type d'influence sur les films que l'augmentation de la température. Les films sont donc de plus en plus denses et de moins en moins hydrocarbonés.

L'évolution de l'indice de réfraction pour les films « 100%ZTB » en fonction de la tension d'autopolarisation est présentée sur la Figure 140. L'indice augmente très fortement à partir d'une tension de -40V, il atteint une valeur de 2.03. Pour une tension plus élevée (-80V) l'indice de réfraction diminue légèrement. Ceci est surement lié à la création de défauts dans la couche. L'augmentation de l'indice des films polarisés se corrèle bien avec l'évolution des spectres FTIR et de la vitesse de dépôt.

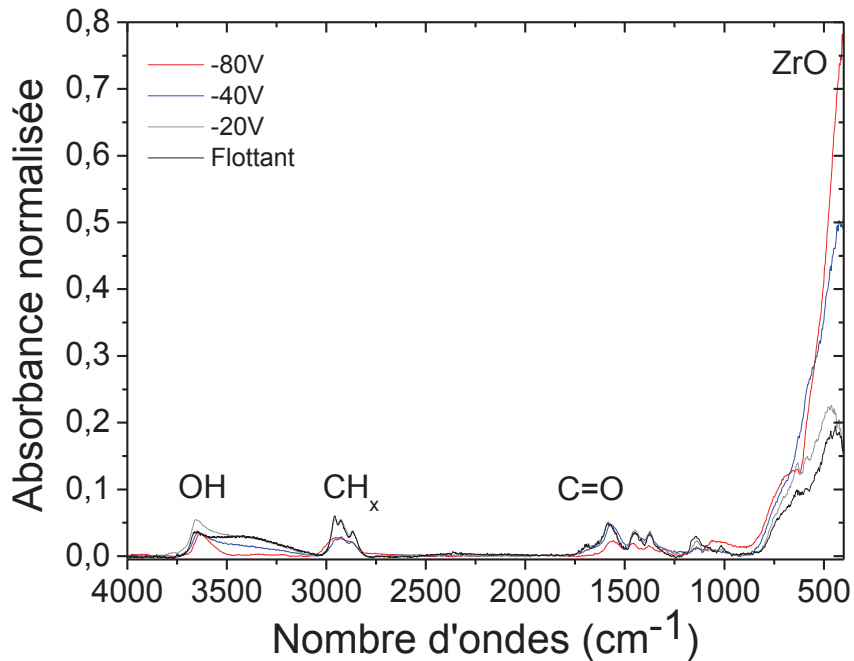


Figure 139: spectres FTIR pour différentes polarisations du porte substrat, 100%ZTB, 400W, 1 mTorr, Ts non contrôlée

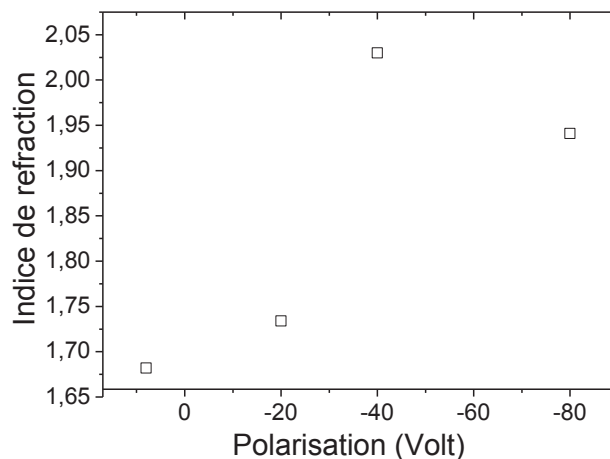


Figure 140: Evolution de l'indice de réfraction fonction de la polarisation du porte substrat, 100%ZTB, 400W, 1mTorr, Ts non contrôlée

Tous ces films présentent une morphologie homogène (Figure 141). Cependant, la surface des films à -80V possède une multitude de petits cratères de taille nanométrique. Ces nano-trous peuvent provenir de la pulvérisation des couches par le bombardement ionique qui commence à être relativement intense. Si l'état de surface est l'image de celui du volume, le film contient probablement des cavités nanométriques. Ceci pourrait expliquer la baisse de l'indice de réfraction, le taux de vide étant plus important.

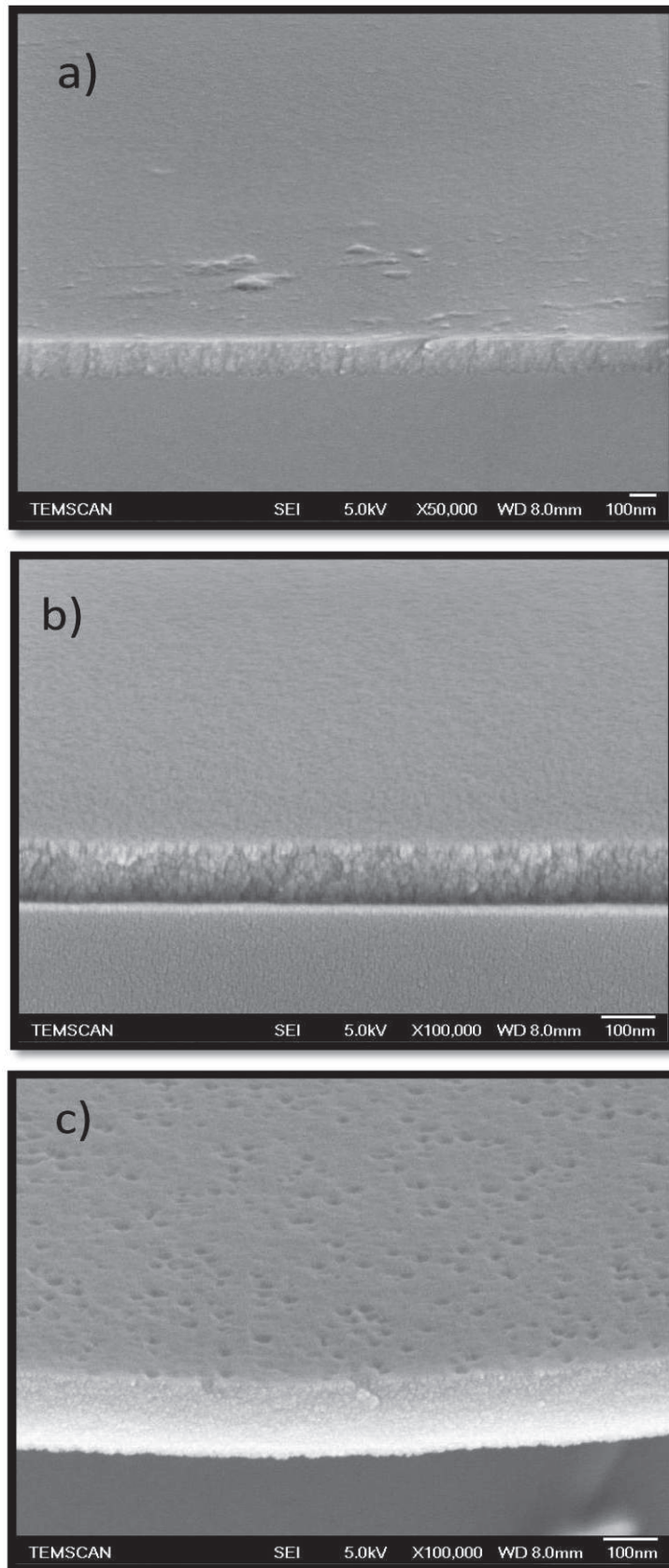


Figure 141: Images MEB de films élaborés par plasma 100% ZTB pour différentes polarisations du porte substrat, 400W, 1mTorr, T_s non contrôlée, a) -20V, X 50 000 b) -40V, X 100 000 c) -80V 100 000

Dans le cas de dépôt « 100% ZTB » l'application d'une polarisation apparaît comme un facteur important permettant de modifier la densité, l'indice de réfraction et la morphologie. En effet les films obtenus à -40V sont les premiers à avoir un indice de réfraction élevé et une morphologie homogène.

2.2.2 Films « 20% ZTB/80%O₂ »

L'effet du bombardement ionique va maintenant être étudié pour des films élaborés à partir d'un plasma de 20% ZTB/ 80%O₂. Le challenge pour cette condition serait de s'affranchir de la morphologie colonnaire qui se développe pour les films déposés au potentiel flottant.

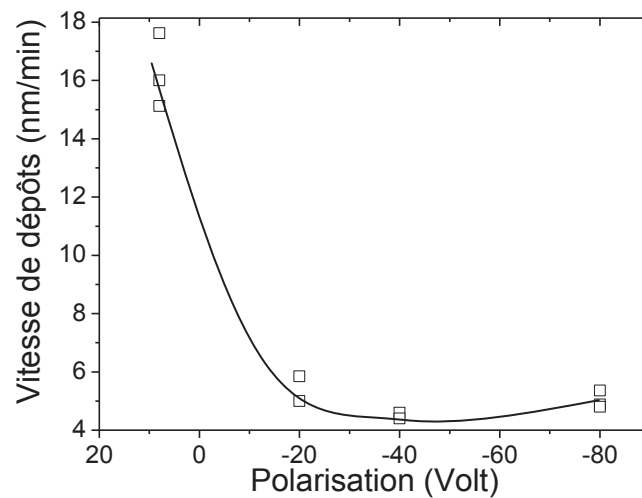


Figure 142: vitesse de dépôts en fonction de la polarisation du porte substrat, 20%ZTB/80% O₂, 400W, 1mTorr, Ts non contrôlée

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension d'autopolarisation est présentée sur la Figure 142. La vitesse de dépôt chute immédiatement à partir de -20V de polarisation et se stabilise à 5nm/min quelle que soit la tension d'autopolarisation.

En plus des phénomènes décrits plus haut, le bombardement pour ce type de mélange permet d'augmenter le phénomène de gravure. Ceci est dû à l'effet des ions O₂⁺ qui contribuent avec les espèces neutres à la gravure des parties hydrocarbonées du film [5].

L'analyse Infrarouge présentée sur la Figure 143 permet de confirmer ce phénomène. Dès -20V d'autopolarisation nous pouvons constater la disparition de la bande des CH.

L'évolution des spectres montre d'autres phénomènes intéressants : la polarisation favorise la création des liaisons de type C=O et C-O dans CO₃ (pic à 1560 et 1394 cm⁻¹). De plus, un nouveau pic (jamais observé jusqu'à présent) localisé à 2338 cm⁻¹, est observable à partir de -40V de polarisation. Il est aussi attribué à la liaison C=O. Cette attribution a été choisie car le CO₂ en phase gaz possède un pic d'absorption à cette fréquence. La création de ce type de liaison peut

être reliée aux ions CO^+ et CO_2^+ présents dans le plasma et détectés par spectroscopie d'émission (cf 1.3 page 92). L'énergie donnée à ces ions par la polarisation permet de les lier chimiquement aux atomes présents dans le film. Il n'a pas été possible de trouver dans une publication des résultats décrivant l'observation de cette liaison chimique.

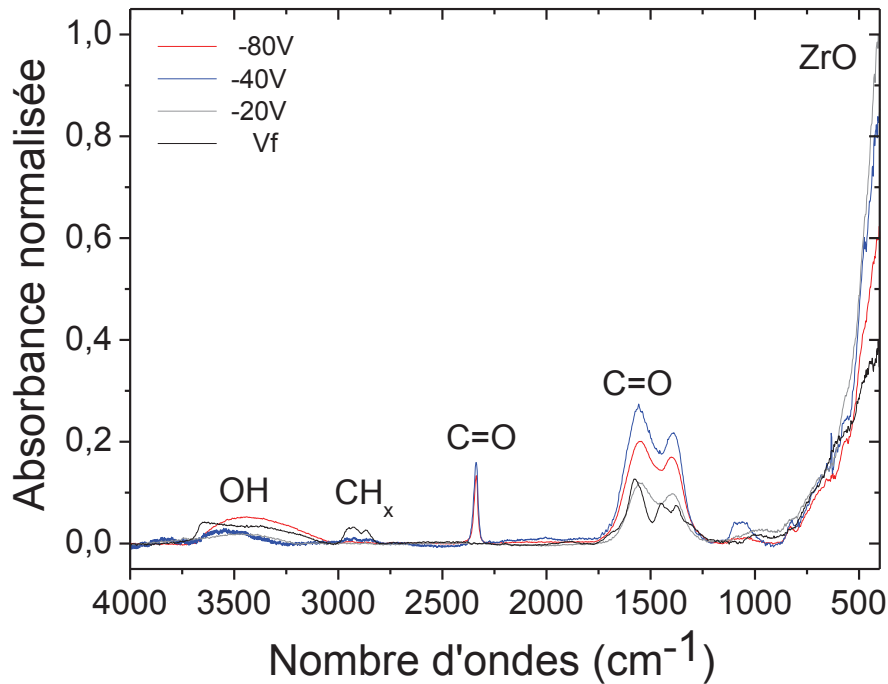


Figure 143: spectres FTIR pour différentes polarisations du porte substrat, 20%ZTB/80%O₂, 400W, 1 mTorr, Ts non contrôlée

La polarisation permet aussi d'augmenter les indices de réfraction (Figure 144). Ils atteignent des valeurs élevées, entre 1.94 et 2.05 comme dans le cas d'un plasma de ZTB pur. La petite baisse à -40V est difficile à interpréter. Le seul changement qui intervient à cette polarisation est l'apparition du pic d'absorption à 2338 cm⁻¹.

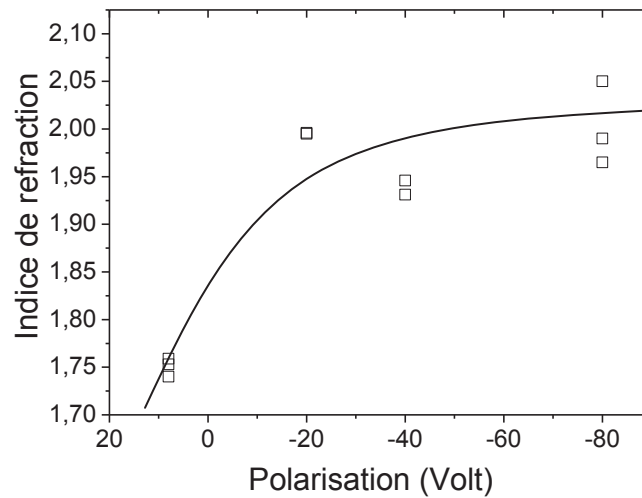


Figure 144: Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la polarisation du porte substrat, 20%ZTB/80% O₂, 400W, 1mTorr, Ts non contrôlée

Les images MEB nous permettent de voir un autre changement (Figure 145). A -20V le film est colonnaire mais à partir de -40V il ne l'est plus. Il est constitué de grains plus ou moins sphériques d'une dizaine de nanomètres. Ces grains sont moins visibles à -80V. Le film apparaît de plus en plus homogène en fonction de la polarisation. En effet l'énergie amenée par les ions provoque une augmentation de la mobilité des espèces adsorbées [22]. La polarisation permet donc d'éviter la formation de colonnes car elle initie une croissance bidimensionnelle. Nikzad et al ont montré dans le cas de dépôt de germanium sur du SiO₂ que la densité et la taille des germes sont fonction de l'énergie des ions [114][115]. Ils ont observé grâce à des images TEM que la densité de germes augmente tandis que leur taille diminue en fonction de l'énergie des ions. Ceci permet de favoriser une croissance à deux dimensions menant à un film homogène [7]. Ce changement de morphologie n'a pas été observé par Colpo, Rossi al. Ils ont rapporté une morphologie colonnaire des films de ZrO₂ quel que soit le niveau de polarisation [48]. Ceci peut être lié au fait qu'ils travaillent à plus forte pression (aux alentours de 100mTorr). Ceci implique que les libres parcours moyens seront beaucoup plus courts que dans notre procédé. Les réactions en phase gaz ne seront donc plus négligeables. Les ions bombardant le film seront donc différents des nôtres. De plus ils déposent du ZrO₂ sans contamination par le carbone, ce qui n'est pas notre cas.

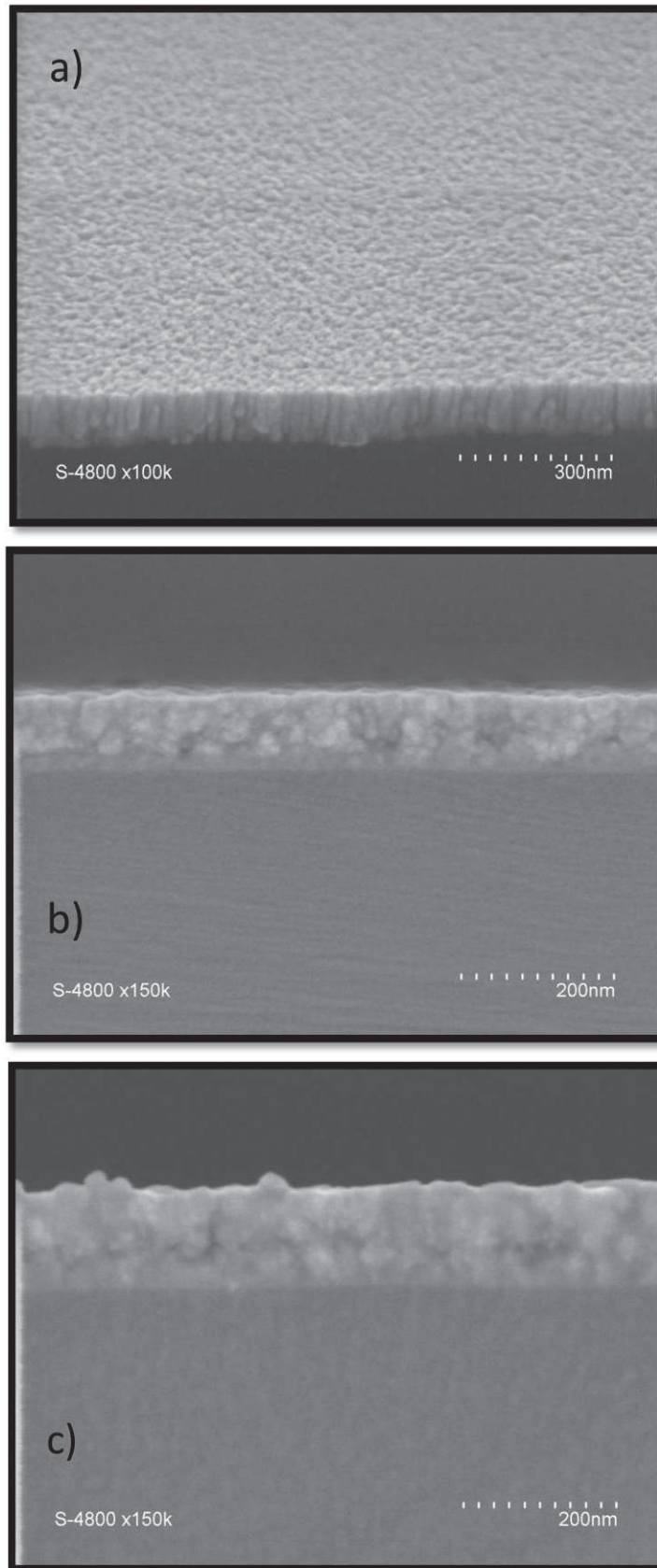


Figure 145: Images MEB de films élaborés par plasma 20%ZTB/80% O₂ pour différentes polarisations du porte substrat, 400W, 1mTorr, Ts non contrôlée, a) -20V, X 100 000 b) -40V, X 150 000 c) -80V, X 150 000

Finalement, une faible polarisation, -20V, permet d'éliminer les parties hydrocarbonées sans changer la morphologie. Ceci entraîne une augmentation de l'indice de réfraction de 1,75 à 1,95. L'augmentation de la polarisation provoque la création de liaisons de type C=O. Ceci a comme conséquence de baisser légèrement l'indice de réfraction et d'éviter la formation de colonnes. Pour des polarisations plus élevées les intensités des pics C=O diminuent légèrement, l'indice augmente et la morphologie reste homogène. Un lien entre les liaisons C=O, l'indice de réfraction et la morphologie semble exister. Il serait donc intéressant de faire le même type d'expérimentation à partir d'un plasma avec un taux de O₂ plus élevé (95%). D'après les spectres d'émission optique, ce type de plasma contient moins d'ions CO⁺ et CO₂⁺. La polarisation aboutirait sûrement à un niveau plus faible d'implantation de ces espèces dans les films. Les conséquences sur la morphologie et l'indice de réfraction pourraient alors révéler des liens avec ce type de liaison chimique.

Du point de vue mécanique il est aussi intéressant de voir les changements que l'on obtient grâce à ce paramètre. Des mesures de nano indentation ont été réalisées sur ce type d'échantillon. La courbe de chargement-déchargement de l'indenteur permet de visualiser qualitativement le gain en dureté qu'apporte la polarisation (cf Figure 146). Pour une même charge, la profondeur de pénétration est moins importante pour les films élaborés en appliquant une polarisation.

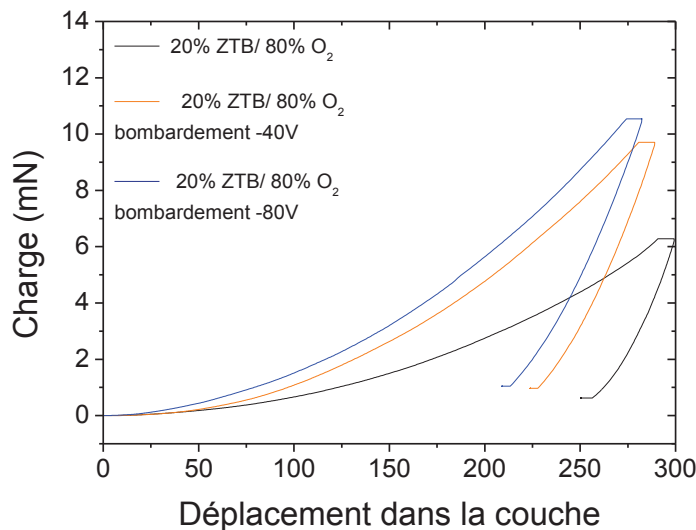


Figure 146: Mesures de nano-indentation (courbes de chargement-déchargement) en fonction de la polarisation pour des films élaborés 20%ZTB/80%O₂, 1mTorr, 400W, Ts non contrôlée.

A partir de ces courbes nous avons pu calculer par la méthode d'Oliver et Pharr la dureté (H) et le module d'élasticité (E) [73] (Tableau 14).

La dureté augmente en fonction de la polarisation, elle passe de 3.28 ± 0.23 à 5.1 ± 1.45 GPa. Ce résultat est cohérent avec la disparition des colonnes et la formation d'un film avec une morphologie plus compacte.

Echantillons	20%ZTB/80%O ₂ Vf	20%ZTB/80%O ₂ -40V	20%ZTB/80%O ₂ -80V
Dureté (H) (GPa)	3.28 ± 0.23	4.2 ± 0.8	5.1 ± 1.45
Module (E) (GPa)	80.61 ± 4.1	111.2 ± 11.1	118.3 ± 20.4

Tableau 14: Dureté et Module calculés à partir des mesures de nano-indentation

3 Conclusion du chapitre 5

Ce chapitre a permis de lever les verrous détectés aux chapitres 3 et 4 :

- L'origine de l'interface carbonée (en plasma de ZTB/O₂) a été comprise et il a été possible de s'en affranchir. Son origine provient de la contamination des parois du réacteur par les dépôts préalablement déposés et par la physisorption du ZTB pendant la phase de stabilisation de son flux.

Ce problème montre l'obligation d'utiliser un cache échantillon pendant la stabilisation du plasma (visualisé par la stabilisation de la pression ou du rapport $I(H)/I(O)$ par OES). Il serait aussi nécessaire de mettre en place un procédé de nettoyage des surfaces par plasma de gravure. Ces problèmes d'interaction avec les parois montrent la difficulté de reproduire des films identiques pour les mêmes conditions d'élaboration.

- L'effet de la température sur les propriétés des films a été étudié. Son augmentation permet de déposer des films de moins en moins hydrocarbonés et de plus en plus denses grâce à l'augmentation de la mobilité de surface et de la désorption. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'indice de réfraction d'un film « 100% ZTB » de 1.65 à 1.71 pour une température allant de 30 à 80°C. Par contre pour les films « 20%ZTB/80%O₂ » des problèmes de tenue en température n'ont pas permis de déposer des couches homogènes en épaisseur. De plus, la morphologie colonnaire n'a pas pu être éliminée.

Cette étude demanderait un travail supplémentaire avec un matériel plus adapté. Il serait nécessaire d'améliorer le contact thermique entre l'échantillon et le porte substrat ainsi que le système de mesure de température.

- L'effet de la polarisation s'est révélé être très bénéfique pour les propriétés des films déposés. Son effet est d'augmenter les mobilités de surface et la désorption mais de manière plus intense que la température. Elle permet en plus de « pulvériser » certaines parties du film pendant la croissance et d'implanter des espèces ioniques. Ainsi pour des films «100% ZTB » il a été possible d'augmenter significativement les indices de réfraction de 1.65 à 2.05 en gardant une morphologie homogène. Pour les films « 20%ZTB/80%O₂ » les indices de réfraction ont aussi atteint la valeur de 2.05 et il a été possible de faire varier la morphologie de colonnaire à homogène. Ces changements ont eu pour conséquence d'augmenter significativement la dureté de ces films.

D'autre part les résultats obtenus dans cette partie ont permis d'élaborer des perspectives sur plusieurs plans.

Du point de vue académique, beaucoup de questions restent à résoudre sur la croissance colonnaire. Il serait nécessaire d'étudier de manière plus approfondie l'évolution de la morphologie en fonction de la polarisation pour des plasmas à plus fort taux de O₂ mais aussi en fonction des paramètres du plasma (puissance, pression, temps de résidence). Ces résultats permettraient de vérifier si les modèles d'évolution de morphologie [101][104] sont en accord avec nos observations.

Du point de vue application, les propriétés des films déposés avec une polarisation sont très intéressantes. Il serait nécessaire de leur faire subir les mêmes tests que les films élaborés sans polarisation. Leur morphologie plus homogène pourrait avoir comme conséquence d'améliorer leurs propriétés barrière à l'oxygène. Leurs propriétés mécaniques supérieures à celle des films déposés sans polarisation pourrait aussi permettre de construire un multicouche antireflet plus résistant.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'est située dans la cadre d'une collaboration entre le laboratoire LAPLACE et la société Essilor à travers le laboratoire commun Pix-Cell. Le but de ce laboratoire est de concevoir un système optique pixellisé. Cette collaboration a commencé par une première thèse soutenue en 2008 par Isabelle Savin de Larclause [1], dans laquelle il a été montré que des couches minces de type SiO_x déposées par procédé plasma, à partir d'HMDSO, étaient très intéressantes pour encapsuler ce système. Cette première étude a permis de valider les procédés plasmas de dépôt à très basse pression comme une solution utilisable dans le processus de fabrication de l'optique pixellisé.

Dans la présente thèse, nous nous sommes donc concentrés sur la recherche d'une nouvelle fonction apportée par le procédé plasma dans la conception de ce système : la fabrication d'un antireflet, fonction incontournable d'un système optique. Il a été montré que la fabrication d'un antireflet nécessitait la mise en œuvre de couches minces transparentes à haut indice de réfraction. Le ZTB a été sélectionné comme précurseur de dépôt. Ce choix a été motivé par plusieurs études qui ont montré la possibilité de déposer à partir de cette molécule des couches aux propriétés désirées.

Les objectifs de cette thèse furent alors définis ainsi :

- Etude des couches minces déposées par procédé plasma à partir de Zirconium tert butoxide : composition chimique, morphologie et structure.
- Etude des propriétés optiques.
- Application de ces couches à la fabrication d'un antireflet multicouche : design par simulation et caractérisation d'un multicouche (optique, barrière et mécanique).

La caractérisation des couches minces s'est faite tout d'abord en fonction de deux paramètres du procédé : la puissance micro-onde et le mélange ZTB/ O_2 .

Ces couches déposées à partir de ZTB pur sont caractérisées par :

- Une très forte concentration en éléments hydrocarbonés.
- Un indice de réfraction faible ($n_{400\text{W}} \approx 1.66$).
- Une bonne transparence dans le domaine visible ($k \approx 10^{-3}$).
- Une morphologie homogène.

L'effet de la puissance a été analysé seulement sur les couches élaborées à partir de ZTB pur. L'étude a montré que la puissance permettait:

- Une augmentation de la densité des couches déposées.

- Une diminution de la concentration d'éléments d'hydrocarbonés.
- Une augmentation de l'indice de réfraction ($n_{800\text{nm}} \approx 1.74$).

A puissance constante, nous avons observé l'effet de l'ajout de O_2 au ZTB. Nous avons remarqué qu'au delà de 80% de O_2 dans le mélange ZTB+ O_2 le matériau obtenu semblait présenter un changement brusque. Ce palier a été détecté dans pratiquement tous les types d'analyses réalisées et caractérisé par les changements suivants:

- Diminution des éléments hydrocarbonés, évolution de la composition chimique de ($\text{ZrO}_{1.6}\text{C}_1\text{:H}$) à ($\text{ZrO}_{1.47}\text{C}_{0.19}\text{:H}$).
- Augmentation de la densité.
- Evolution des propriétés optiques : augmentation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction ($k \approx 10^{-2}$).
- Evolution de la morphologie : passage d'une croissance homogène à une croissance colonnaire.
- Evolution de la cristallinité : passage d'une structure amorphe à structure polycristalline.

Tous ces changements sont à relier au phénomène de gravure des espèces hydrocarbonées par les espèces chimiquement actives issues de la décomposition de l' O_2 . Ce phénomène mène donc à la formation d'un matériau inorganique ($\text{ZrO}_x\text{:H}$). Ces observations ont été comparées aux travaux réalisés avec un précurseur organosilicié : le TEOS. Ainsi, concernant la variation de la composition de la couche en fonction du taux de O_2 dans le mélange TEOS/ O_2 des résultats similaires ont été obtenus, avec cependant une transition qui apparaît pour un taux de O_2 plus faible (50%). D'autre part aucune croissance colonnaire n'a été détectée dans ce cas. La comparaison s'est donc portée sur un autre type de précurseur organométallique (le TTIP). Il a été observé le même type de croissance colonnaire pour les deux types de dépôts (TTIP et ZTB) réalisés dans des conditions très proches. Ce mode de croissance est décrit comme la conséquence d'un dépôt à partir d'un flux isotrope d'espèces incidentes possédant un fort coefficient de collage et une faible diffusion de surface.

Ces couches ont ensuite été mises en œuvre pour la fabrication d'un antireflet. Deux types de structures multicouches ont été déterminés par simulation (AR trois couches et AR quatre couches). Il a été difficile, à cause de problèmes de reproductibilité, de déposer exactement les épaisseurs des couches désirées. La réalisation des antireflets à l'image précise du modèle simulé n'a donc pas été possible. Cependant ces multicouches déposées par plasma présentent des propriétés antireflet. Il a été possible d'abaisser la réflexion moyenne du substrat de 4 à 1.5% dans le domaine visible (400-750nm).

Un point important était de tester les capacités barrières à l'oxygène de ces couches. La seule couche utilisée dans notre application à avoir des propriétés barrières est celle déposée à partir d'HMDSO (SiO_x). En effet, la morphologie colonnaire des couches déposées à partir de ZTB les rend très perméables à l'oxygène. Ainsi, la bonne propriété barrière de la couche de SiO_x a permis de réaliser un antireflet 3 couches imperméable à l'oxygène.

La faiblesse de ces couches se révèle lors de mesures des propriétés mécaniques. Les tests d'abrasion ont montré qu'elles étaient très peu résistantes. Cette faiblesse semble être liée aux faibles duretés des couches déposées à partir de ZTB (3%ZTB/97% O_2 et 20%ZTB/80% O_2), la couche de SiO_x se révélant très dure.

Ces premiers résultats sur le dépôt à partir de ZTB ont mis en évidence des problèmes de reproductibilité du procédé, entraînant des difficultés à réaliser un multicouche à l'image du modèle simulé, et une interface assez conséquente très carbonée pour un film élaboré à 10% ZTB/90% O_2 .

Ce dernier point nous a amené à analyser l'évolution du plasma au cours du temps. Ainsi, pour des plasmas riches en O_2 , un régime transitoire conséquent a été observé. Ce régime a été rattaché à la pollution des parois du réacteur par des dépôts précédents et par la physisorption du ZTB gazeux. Ces pollutions représentaient une source de carbone et d'hydrogène supplémentaire pendant les premiers instants de dépôt. Ceci a été confirmé par le dépôt d'une couche en supprimant les premiers instants liés au régime transitoire. Les résultats de l'analyse d'une telle couche ont révélé qu'elle ne possédait pas d'interface.

Il a été ensuite observé l'effet de deux autres paramètres du procédé: La température et la polarisation du porte substrat. Ces paramètres nous ont paru importants pour faire évoluer la morphologie des films déposés.

L'augmentation de la température semble permettre de densifier les films déposés pour un même mélange gazeux. Dans ce cas l'augmentation de la désorption serait le principal phénomène expliquant ces changements. Ceci a permis de mettre en avant une corrélation entre la gravure des éléments hydrocarbonés et la température du substrat.

Cependant c'est la polarisation du porte substrat, permettant de contrôler le bombardement ionique, qui semble être un des paramètres clef de ce procédé. Ses effets sont apparus bénéfiques sur plusieurs points :

- Augmentation de l'indice de réfraction (proche de 2) pour des dépôts réalisés à partir de ZTB pur et du mélange 20%ZTB/80% O_2 .

- Modification de la morphologie : passage d'une structure colonnaire à une structure granulaire pour un film déposé à partir de 20%ZTB/80%O₂ (à partir de -40V).
- Augmentation de la dureté (passage de 3.3 à 5.1Gpa par application d'une polarisation de -80V)

Dans l'optique de continuer à exploiter les résultats de cette thèse, il serait nécessaire d'améliorer quelques points au niveau du matériel et de la procédure

- Injection du ZTB: installer un système d'injection qui permet de réguler finement le flux de vapeur du précurseur liquide sur une large gamme de débit et de manière plus homogène.
- Introduire une procédure de nettoyage par plasma de gravure (plasma de CF₄ ou SF₆ par exemple [116][117])
- Utiliser un cache substrat dans le but d'éliminer la phase de stabilisation du plasma.
- Utiliser un porte substrat régulé en température permettant un excellent contact thermique avec le substrat.

Du point de vue de l'analyse des matériaux, des améliorations devront aussi être réalisées dans le but d'amener des éclaircissements sur la compréhension des phénomènes menant à la formation des films et de leurs propriétés. Il serait intéressant de:

- Confirmer les liaisons chimiques observées par FTIR, du type C=O, Zr-H ou C=C. Ceci pourrait se faire en exploitant les spectres en énergie de l'analyse XPS mais aussi en corrélant nos résultats avec d'autres types d'analyses (spectroscopie d'électrons Auger (AES), spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS), spectroscopie Raman).
- Déterminer le taux d'hydrogène dans nos couches par des analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) afin d'établir la stœchiométrie exacte des couches.
- Exploiter et valider les modèles de croissance. Essayer d'autres conditions et comparer avec les résultats de modèles de croissance: une collaboration avec l'Institut des Sciences des Matériaux de Séville (ICMS) est en cours, dans laquelle il est prévu de développer des expérimentations spécifiques pour vérifier la validité des modèles. Pour cela, une thèse a été commencée en octobre 2011 sur ce sujet au Laboratoire LAPLACE.

Sur le plan de l'application optique, afin de réaliser un multicouche avec des propriétés antireflet, barrières, et mécaniques intéressantes, il serait nécessaire de réaliser les dépôts à base de ZTB en polarisant le substrat. Les couches obtenues n'étant plus colonnaires leurs propriétés barrières seraient sûrement améliorées. De plus elle devrait obtenir de meilleurs résultats au test d'abrasion du fait de leur plus haute dureté.

Enfin pour terminer et avoir une vision globale du procédé, l'étude de la phase plasma est incontournable. A titre d'exemple, la spectroscopie d'émission a été un moyen facile et efficace pour mettre en place un contrôle de procédé. Il serait donc intéressant afin de compléter les données recueillies dans ce travail de mettre en œuvre des mesures par sonde Langmuir, FTIR et spectroscopie de masse.

Références

Références

- [1] Cahier de l'optique oculaire: Traitements, « <http://www.varilux-university.org/SiteCollectionDocuments/WEBSHOP/Cahiers%20d%27Optique%20Oculaire/COLLECTOR/Traitements.pdf> » [Accessed: 31-mai-2011].
- [2] Site internet ESSILOR, « <http://www.essilor.fr/verre-optique/innovation-recherche.htm?id=123> » [Accessed: 31-mai-2011].
- [3] M. Latrèche, « Contribution à l'étude des procédés de croissance de films minces obtenues par plasma RCER à partir de monomères organosiliciés », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 1993.
- [4] L. AGRES, Y. SEGUI, R. DELSOL, et P. RAYNAUD, « Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating », *J. appl. polym. sci.*, vol. 61, n°. 11, p. 2015-2022, cover date 1996.
- [5] A. Zenasni, « Couches à faibles permittivité diélectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciés », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2003.
- [6] I. Savin de Larclause, « Dépôt organosilicié par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats microstructurés », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008.
- [7] G. Denneler, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 2002.
- [8] C. Vallée, « Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon », Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 1999.
- [9] J. D. Traylor Kruschwitz et W. T. Pawlewicz, « Optical and durability properties of infrared transmitting thin films », *Applied optics*, vol. 36, n°. 10, p. 2157-2159.
- [10] D. Smith et P. Baumeister, « Refractive index of some oxide and fluoride coating materials », *Applied Optics*, vol. 18, n°. 1, p. 111-115.
- [11] A. Soum Claude et L. Thomas, « Interaction ions/surface en PACVD basse fréquence du TMS », in *Plasmas Froids, Interactions Plasma-Surface: Modèles, Diagnostics et Procédés*, MRCT CNRS, 2011.
- [12] A. Von Keudell, « Surface processes during thin-film growth », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, p. 455-467, 2000.
- [13] P. Brault, « Mécanismes élémentaires d'interaction particules-surfaces », in *Plasmas Froids, Réactivité en volume et en surface*, Publication de l'Université de Saint-Etienne, 2005.
- [14] A. Dollet, « Modélisation de la croissance de couches minces », in *Plasmas Froids, Interactions Plasma-Surface: Modèles, Diagnostics et Procédés*, MRCT CNRS, 2011.
- [15] R. Limpaecher et K. R. MacKenzie, « Magnetic Multipole Containment of Large Uniform Collisionless Quiescent Plasmas », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 44, n°. 6, p. 726-731, 1973.
- [16] M. Pichot, A. Durandet, J. Pelletier, Y. Arnal, et L. Vallier, « Microwave multipolar plasmas excited by distributed electron cyclotron resonance: Concept and performance », vol.

59, p. 1072-1075, 1988.

- [17] T. Lagarde, J. Pelletier, et Y. Arnal, « Influence of the multipolar magnetic field configuration on the density of distributed electron cyclotron resonance plasmas », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 6, p. 53-60, 1997.
- [18] L. Martinu, « Plasma Processing Polymer », in *Plasma Processing Polymer*, Applied Sciences., vol. 346, R. d'Agostino, p. 247-272.
- [19] L. Martinu et D. Poitras, « Plasma deposition of optical films and coatings: A review », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 18, p. 2619-2645, 2000.
- [20] R. Botha, B. Haj Hibrabim, P. Bulkin, et B. Drévilon, « Deposition of dielectrics using a matrix distributed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition system », *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 7594-7597, 2007.
- [21] R. Delsol, P. Raynaud, Y. Segui, M. Latreche, L. Agres, et L. Mage, « Growth processes of dielectric thin films in a multipolar microwave plasma excited by distributed electron cyclotron resonance using tetraethylorthosilicate (TEOS) and oxygen precursors », *Thin Solid Films*, vol. 289, n° 1-2, p. 170-176, nov. 1996.
- [22] W. Ensinger, « Low energy ion assist during deposition - an effective tool for controlling thin film microstructure », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 127/128, p. 796-808, 1997.
- [23] A. S. da Silva Sobrinho, M. Latreche, G. Czeremuskin, J. E. Klemberg-Sapieha, et M. R. Wertheimer, « Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, p. 3190-3198, 1998.
- [24] Y. Leterrier, « Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers », *Progress in Materials Science*, vol. 48, p. 1-55, 2003.
- [25] J. P. Pérez, *Optique, Fondements et applications*, 7^e éd. Dunod.
- [26] H. A. Mac Leod, *Thin films optical filters*, 4^e éd. CRC press Taylor & Francis Group.
- [27] « Bienvenue chez Carl Zeiss Vision France S.A.S. » [Online]. Available: <http://www.smt.zeiss.com/c12568e8002594cd/Contents-Frame/6fea98bb934cd234c12569c800786cdb>. [Accessed: 31-mai-2011].
- [28] S. Schulz, U. B. Schallenberg, et N. Kaiser, « Antireflection coating design for plastic optics », *Applied optics*, vol. 41, n° 16, p. 3107-3110, 2002.
- [29] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, et M. Acree, « Toward Perfect Antireflection Coatings: Numerical Investigation », *APPLIED OPTICS*, vol. 41, n° 16, p. 3075-3083, 2002.
- [30] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach, et K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, p. 616-620, 2004.
- [31] W. H. Southwell, « Gradient-index antireflection coatings », *OPTICS LETTERS*, vol. 8, n° 11, p. 584-586, 1983.
- [32] B. HAJ IBRAHIM, « Dépôt de couches minces à saut et gradient d'indice par plasma en résonance cyclotron », Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2007.
- [33] Takashi Goto, W. Zhang, et T. Hirai, « preparation of Al-O-N films by electron Cyclotron Resonance plasma assisted Chemical vapor deposition », *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 38, p. 3668-3674.

- [34] A. Borrás, J. R. Sánchez-Valencia, J. Garrido-Molinero, A. Barranco, et A. R. González-Elipe, « Porosity and microstructure of plasma deposited TiO₂ thin film », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 118, p. 319-324, 2009.
- [35] D. C. Bradley, « Metal alkoxides as precursors for thin-film growth », *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 330, n° 167-171, 1990.
- [36] J. . Robbins, R T Alexander, W. Xiao, T. L. Vincent, et C. A. Wolden, « An investigation of tin oxide plasma-enhanced chemical vapor deposition using optical emission spectroscopy », *Thin Solid Films*, vol. 406, p. 145-150, 2002.
- [37] J. P. Holgado et al., « Ar stabilisation of the cubic/ tetragonal phases of ZrO in thinfilms prepared by ion beam induced chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol. 389, p. 34-42, 2001.
- [38] F. J. Ferrer, F. Frutos, J. García-López, A. R. Gonzalez-Elipe, et F. Yubero, « Optical refractive index and static permittivity of mixed Zr–Si oxide thin films prepared by ion beam induced CVD », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 481-485, 2007.
- [39] H. Szymanowski, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha, et L. Martinu, « Optical properties and microstructure of plasma deposited Ta₂O₅ and Nb₂O₅ films », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 23, p. 241-247, 2005.
- [40] D. Yuvaraj et K. Narasimha Rao, « Optical and electrical properties of ZnO films deposited by activated reactive evaporation », *Vacuum*, vol. 82, p. 1274-1279, 2008.
- [41] D. C. Bradley, « Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials », *Chem. Rev.*, vol. 89, p. 1371-1322, 1989.
- [42] K. Koski, J. Holsa, et P. Juliet, « Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 120-121, p. 303-312, nov. 1999.
- [43] M. A. Cameron et S. M. George, « ZrO₂ film growth by chemical vapor deposition using zirconium tetra-tert-butoxide », *Thin Solid Films*, vol. 348, p. 90-98, 1999.
- [44] G. Bertrand et R. Mévrel, « Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 292, p. 241-246, 1997.
- [45] P. Robin, « Modelisation et diagnostic de barrieres thermique sous chargement thermique cyclique », Thèse de doctorat de l'Université de Limoges et l'Université de Sherbrooke, 2005.
- [46] M. Yashima et S. Tsunekawa, « Structures and the oxygen deficiency of tetragonal and monoclinic zirconium oxide nanoparticles », *Acta Crystallagrpahica Section B*, vol. 62, p. 161-164.
- [47] P.-E. Coulon, « Films minces d'oxydes à grande permittivité pour la nanoélectronique :organisation structurale et chimiqueet propriétés diélectriques », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, 2009.
- [48] P. Colpo, G. Ceccone, P. Sauvageot, M. Baker, et F. Rossi, « Characterization of zirconia coatings deposited by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, vol. 18, n° 4, p. 1096-1101.
- [49] F. Samson, « Ophthalmic lens coatings », *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, p. 79-86, 1996.
- [50] P. J. Martin, « Ion-based methods for optical thin film deposition », *JOURNAL OF*

- MATERIALS SCIENCE*, vol. 21, p. 1-25, 1986.
- [51] B.-O. Cho, J. Wang, L. Sha, et J. P. Chang, « Tuning the electrical properties of zirconium oxide thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n^o. 6, p. 1052-1053, 2002.
- [52] J. P. Chang, Y.-S. Lin, et K. Chu, « Rapid thermal chemical vapor deposition of zirconium oxide for metal oxide semiconductor field effect transistor application », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 19, n^o. 5, p. 1782-1787.
- [53] J. P. Chang et You-Sheng Lin, « Highly conformal ZrO₂ deposition for dynamic random access memory application », *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n^o. 6, p. 2964-2969, 2001.
- [54] S. Chatterjee, S. K. Samanta, H. D. Banerjee, et C. K. Maiti, « Deposition of high-k ZrO₂ films on strained SiGe layers using microwave plasma », *ELECTRONICS LETTERS*, vol. 37, n^o. 6, p. 390-391, 2001.
- [55] U. Patil et al., « MOCVD of ZrO₂ and HfO₂ thin films from modified monomeric precursors », *Chem. Vap. Deposition*, vol. 12, p. 172-180, 2006.
- [56] K. L. Choy, « Chemical vapour deposition of coatings », *Progress in Materials Science*, vol. 48, p. 57-170, 2003.
- [57] Y. TAKAHASHI, T. KAWAE, et M. NASU, « Chemical vapour deposition of undoped and spinel doped cubic zirconia film using organometallic process », *Journal of Crystal Growth*, vol. 74, p. 409-415, 1986.
- [58] B. J. Gould, I. M. Povey, M. E. Pemble, et W. R. Flavell, « Chemical Vapour Deposition of ZrO₂ Thin Films monitored by IR Spectroscopy », *J. Mater. Chem*, vol. 1994.
- [59] M. Ritala et M. Leskelä, *Atomic Layer Deposition-Handbook of Thin Film Materials*, vol. 1. H.S Nalwa.
- [60] B. H. Lee, S. Cho, J. K. Hwang, S. H. Kim, et M. M. Sung, « UV-enhanced atomic layer deposition of ZrO₂ thin films at room temperature », *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 6432-6436, 2010.
- [61] M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, et K. Starbova, « Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films », *Thin Solid Films*, vol. 141, p. 70-77, 2001.
- [62] S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, et M. Nardin, « Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering », *Materials Science and Engineering B*, vol. 57, p. 28-39, 1998.
- [63] E. S. Thiele, L. S. Wang, T. O. Mason, et S. A. Barnett, « Deposition and properties of yttria-stabilized zirconia thin films using reactive direct current magnetron sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, n^o. 6, p. 3054-3060, 1991.
- [64] B.-O. Cho, S. X. Lao, et J. P. Chang, « Origin and effect of impurity incorporation in plasma-enhanced ZrO₂ deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n^o. 11, p. 9345-9351, juin 2003.
- [65] B.-O. Cho, J. P. Chang, J.-H. Min, S. H. Moon, Y. W. Kim, et I. Levin, « Material characteristics of electrically tunable zirconium oxide thin films », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, n^o. 1, p. 745-749, 2003.
- [66] R. H. French, S. J. Glass, et F. Ohuchi, « Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of the three phases of ZrO₂ », *Physical Review B*, vol. 49, n^o. 8, p. 5133-5142.

- [67] R. Delsol, « Etude de la croissance et des propriétés des couches minces organosiliciées, obtenues dans un plasma multipolaire à résonance cyclotronique électronique répartie », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 1995.
- [68] R. Murillo, « Nettoyage de surface par plasma froid: Etude de l'interaction plasma-molécule organique », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.
- [69] B. F et al., « Ellipsométrie-Théorie ». Technique de l'ingénieur.
- [70] A. R. Forouhi et I. Bloomer, « Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics », *Physical Review B*, vol. 34, n^o. 10, p. 7018-7026, 1986.
- [71] A. R. Forouhi et I. Bloomer, « Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics », *Physical Review B*, vol. 38, n^o. 3, p. 1865-1874, 1988.
- [72] S. J. Bull et E. G. Berasetegui, « An overview of the potential of quantitative coatings adhesion measurement by scratch testing », *Tribology International*, vol. 2005, p. 1-16.
- [73] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, n^o. 6, 1992.
- [74] « <http://www.thinfilmcenter.com/> » [Accessed: 25-november-2011] .
- [75] A. N. Zaidel', V. K. Prokov'ev, S. M. Raikii, V. A. Slvanyi, et E. Y. Shreider, *Tables of spectral lines*. NEW-YORK-LONDON: IFI/PLENUM, 1970.
- [76] R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *The identification of molecular spectra*, THIRD EDITION. 11 NEW FETTER LANE, E.C 4, LONDON: CHAPMAN & HALL LTD, 1965.
- [77] B.-O. Cho, S. Lao, L. Sha, et J. P. Chang, « Spectroscopic study of plasma using zirconium tetra-tert-butoxide for the plasma enhanced chemical vapor deposition of zirconium oxide », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, n^o. 6, p. 2751-2761.
- [78] K. Aumaille, « Etude comparative des procédés de dépôts de couche minces par plasma d'organosiliciés: TEOS, HMDSO et HMDSN », Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, 2000.
- [79] K. Sano, S. Hayashi, S. Wickramanayaka, et Y. Hatanaka, « High quality SiO₂ depositions from TEOS by ECR plasma », *Thin Solid Films*, vol. 281-282, n^o. 1-2, p. 397-400, août 1996.
- [80] A. Von Keudell et W. Jacob, « Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, n^o. 2, p. 1092-1098, 1995.
- [81] D. Escaich, « Caractérisation et élaboration de couches de carbones amorphes hydrogénés à propriétés optiques par procédés plasmas », Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.
- [82] R. Clergereaux, D. Escaich, I. Savin de Larclause, B. Bernecker, et P. Raynaud, « Plasma deposition of carbon layer: Correlations between plasma parameters, film structure and properties », *Diamond and Related Materials*, vol. 15, n^o. 4-8, p. 888-892, Avril.
- [83] S. C. Deshmukh et E. S. Aydil, « Investigation of SiO₂ plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy », *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, vol. 13, n^o. 5, p. 2355-2367, 1995.
- [84] C. T. Lynch, K. S. Mazdiyasi, J. S. Smith, et W. J. Crawford, « Infrared Spectra of

- Transition Metal Alkoxides », *Analytical Chemistry*, vol. 36, n^o. 12, p. 2332-2337, 1964.
- [85] J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, Ken-ichi Maruya, K. Domen, et T. Onishi, « Infrared studies of adsorbed species of H₂, CO and CO₂ over ZrO₂ », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, vol. 84, n^o. 2, p. 511-519, 1988.
- [86] A. A. Tsyganenko et V. N. Filiminov, « Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides », *Journal of Molecular Structure*, vol. 19, p. 579-589, 1973.
- [87] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, et A. Guerrero-Ruiz, « Interaction of Carbon Dioxide with the surface of Zirconia Polymorphs », *Langmuir*, vol. 14, p. 3556-3564, 1998.
- [88] P. A. Agron, E. L. Fuller, et J. and H. F. Holmes, « IR Studies of Water Sorption on ZrO₂ Polymorphs », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 52, n^o. 3, p. 553-561, 1975.
- [89] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, et S. Patai, « The chemical vapour deposition and characterization of ZrO₂ films from organometallic compounds », *Thin Solid Films*, vol. 47, p. 109-120, 1977.
- [90] C. Pecharroman, M. Ocana, et C. J. Serna, « Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n^o. 6, p. 3479-3483, 1996.
- [91] N. T. McDevitt et W. L. Baun, « Infrared adsorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240 cm⁻¹) », *Spectrochimica Acta*, vol. 20, p. 799-808, 1964.
- [92] D. A. Neumayer et E. Cartier, « Materials characterization of ZrO₂-SiO₂ and HfO₂-SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 90, n^o. 4, p. 1801-1808, 2001.
- [93] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third edition. JOHN WILEY AND SONS, LTD.
- [94] K. D. Dobson et A. J. McQuillan, « An Infrared Spectroscopic Study of Carbonate Adsorption to Zirconium Dioxide Sol-Gel Films from Aqueous Solutions », *Langmuir*, vol. 13, p. 3392-3396, 1997.
- [95] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, n^o. 4-6, p. 129-281, mai 2002.
- [96] M. Zhou, L. Zhang, J. Dong, et Q. Qin, « Reactions of group IV Metal Atoms with Water Molecules. Matrix isolation FTIR and Theoretical Studies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, p. 10680-10688, 2000.
- [97] Y. Sun et P. A. Sermon, « Surface reactivity and bulk properties of ZrO », *J. Mater. Chem.*, vol. 6, n^o. 6, p. 1019-1023, 1996.
- [98] W.-S. Dong, F.-Q. Lin, C.-L. Liu, et M.-Y. Li, « Synthesis of ZrO₂ nanowires by ionic-liquid route », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 233, p. 723-740, 2009.
- [99] W. Hertl, « Surface Chemistry of Zirconia Polymorphs », *Langmuir*, vol. 5, p. 96-100, 1989.
- [100] J. Kondo, Y. Sakata, K. Domen, K.-ichi Maruya, et T. Onishi, « Infrared Study of Hydrogen Adsorbed on ZrO₂ », *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 86, n^o. 2, p. 397-401.
- [101] R. Alvarez et al., « On the microstructure of thin films grown by an isotropically directed deposition flux », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n^o. 64316, 2010.
- [102] A. Borrás, J. Cotrino, et A. R. González-Elipé, « Type of Plasmas and

- Microstructures of TiO₂ Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition », *Journal of Electrochemical Society*, vol. 154, n^o. 12, p. 152-157, 2007.
- [103] A. Borrás, A. Yanguas-Gil, A. Barranco, J. Cotrino, et A. R. González-Elipe, « Relationship between scaling behavior and porosity of plasma-deposited TiO₂ thin films », *Physical Review B*, vol. 76, n^o. 235303, 2007.
- [104] M. Pelliccione, T. Karabacak, C. Gaire, et G. C. Wang, « Mound formation in surface growth under shadowing », *Physical Review B*, vol. 74, n^o. 125420, p. 2006.
- [105] « Fiche Powder Diffraction File (PDF) N°00 037 1484 ».
- [106] « Fiche Powder Diffraction File (PDF) N°01 072 7115 ».
- [107] N. Laidani, V. Micheli, R. Bartali, G. Gottardi, et M. Anderle, « Optical and mechanical characterization of zirconia-carbon nanocomposite films », *Thin solid films*, vol. 516, p. 1553-1557, 2008.
- [108] S. Roy, E. Darque-Ceratti, E. Felder, F. Raynal, et I. Bispo, « Experimental analysis and finite element modelling of nano-scratch test applied on 40–120 nm SiCN thin films deposited on Cu/Si substrate », *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 3859-3865, 2010.
- [109] G. Soyez, J. A. Eastman, L. J. Thompson, G. R. Bai, et P. M. Baldo, « Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n^o. 8, p. 1155-1157.
- [110] J. Luo et R. Stevens, « Porosity dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics », *Ceramics International*, vol. 25, p. 281-286, 1996.
- [111] C. Bourreau, « Croissance et caractérisation de couches minces d'oxyde de silicium obtenues par plasma de composés organosiliciés (HMDSO, TEOS) », Thèse de doctorat de l'Université de Nantes.
- [112] A. Durandet et D. R. McKenzie, « Effect of ion energy on the optical and structural properties of SiO₂ grown by plasma enhanced chemical vapor deposition », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n^o. 8, p. 4707-4714, 1996.
- [113] L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, et M. R. Wertheimer, « Dual mode microwave/radio frequency plasma deposition of dielectric thin films », *Applied Physics Letters*, vol. 54, n^o. 26, p. 2645-2647, 1989.
- [114] S. Nikzad et H. A. Atwater, « Microstructure modifications during early stages of ion-beam-assisted film growth of germanium on SiO₂ ».
- [115] S. Nikzad, H. A. Atwater, et T. J. Watson, « Island Evolution During Early Stages of Ion-Assisted Film Growth: Ge on SiO₂ », vol. 223, p. 53, 1991.
- [116] J.-C. Woo, G.-H. Kim, D.-P. Kim, D.-S. Um, et C.-I. Kim, « Etch Characteristics of ZrO₂ Thin Films in High Density Plasma », *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 48, n^o. 08HD03, 2009.
- [117] J.-C. Woo et al., « A study on dry etching for profile and selectivity of ZrO₂ thin films over Si by using high density plasma », *Thin Solid Films*, vol. 517, p. 4246-4250, 2009.

Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert-Butoxide : application aux traitements antireflets

Cette thèse se situe dans le cadre du projet PIXCELL commun entre la société Essilor et trois laboratoires toulousains : LAAS, LAPLACE, CIRIMAT. L'objectif de ce projet est de concevoir un système optique pixellisé. Ce système est constitué par une matrice de pixels prise en sandwich par plusieurs films polymères micrométriques. Les procédés plasmas basses pressions ont été choisis comme solution pour traiter plusieurs parties du système dans le but de leur donner de nouvelles propriétés. Une première étude a montré que le dépôt de films minces organosiliciés par plasma permettait d'encapsuler ce système afin d'augmenter sa durée de vie. Il apparaît maintenant important de pouvoir amener avec les procédés plasma d'autres fonctionnalités au système.

Afin d'améliorer leur transparence, les systèmes optiques subissent des traitements antireflets. Un antireflet est constitué d'un empilement multicouche de films minces d'épaisseurs et d'indices de réfraction différents (alternativement haut indice /bas indice). Nous avons donc choisi de réaliser ce type de traitement par procédé plasma. Par ce procédé les couches minces d'organosiliciés possèdent des indices de réfraction faible (1.43 à 1.56). Il est nécessaire de trouver une solution permettant de déposer des films à indices de réfraction élevés afin de réaliser un système antireflet.

La molécule avec laquelle il est apparu possible de réaliser un matériau haut indice de réfraction est le Zirconium Tert-Butoxide (ZTB). Ainsi le dépôt de couches minces à partir de ZTB a été étudié en fonction des différents paramètres du procédé: puissance micro-onde, pourcentage de gaz oxydant (O_2), polarisation et température du porte substrat. Les propriétés physico-chimiques et optiques des couches obtenues ont été étudiées afin de choisir le matériau le plus adéquat à la réalisation d'un antireflet multicouche. Il a été mis en évidence que l'indice de réfraction de ces couches pouvait être contrôlé entre 1.58 et 2.05 essentiellement par le contrôle du pourcentage de gaz oxydant dans le mélange ZTB+ O_2 . Ce changement d'indice a été relié aux changements de composition chimique. La morphologie de ces dépôts a aussi été étudiée et un changement brusque à partir d'un certain rapport de gaz oxydant/ZTB a été mis en évidence. Nous avons observé le passage d'une structure des couches minces homogène à une structure colonnaire à partir de 80% de gaz oxydant. En faisant varier la polarisation et la température du porte substrat, nous avons réussi à faire disparaître la structure colonnaire des dépôts fabriqués avec le même taux de gaz oxydant. Ceci montre l'importance de la mobilité de surface sur la croissance des dépôts. Outre la description de ces phénomènes et leur compréhension, des couches antireflets de bonnes qualités ont pu être réalisés (réflexion aux alentours de 1.5% de la lumière incidente).

Study of metalorganic thin films deposited by low pressure plasma process from Zirconium Tert-Butoxide: antireflective application

This thesis is a part of PIXCELL project which is collaboration between Essilor Company and three academic laboratories: LAAS, LAPLACE and CIRIMAT. The project's goal is to design an optical pixelated system. This system is composed by a pixel matrix sandwiched between several polymeric micrometric films. Low pressure plasma process has been chosen as a solution to treat several systems' parts to improve their properties. First study has shown organosilicon layer allows to encapsulate this system and to improve his life time. Now it appears important to give more functionality to the system thanks to plasma process.

Optical systems are submitted to antireflection treatment in order to improve their transparency. Generally, antireflection treatment is composed by thin film multilayer with different thickness and refractive index (low/high refractive index alternatively). We have chosen to realize this type of treatment by plasma process. By this way, refractive indexes of organosilicon thin films are low (1.43 à 1.56). Nevertheless, to obtain an antireflection treatment, it's necessary to find another material with high refractive index value. The Zirconium Tert-Butoxide (ZTB) molecule appears to be the right choice to this goal. Thus we have studied deposition from ZTB in function of process parameters: microwave-power, oxidant gas rate (O_2), substrate bias and temperature. Thin film properties have been studied to choose the good materials to build an antireflection multilayer. We have shown refractive index is controlled between 1.58 and 2.05 mainly by O_2 rate. This variation has been correlated to chemical composition. Thin film morphology has also been studied. A drastic morphology change has been observed from a certain O_2 rate in ZTB+ O_2 mixture. At 80% of O_2 the homogeneous film structure changes to a columnar one. Substrate bias and temperature parameters have investigated to control the film structure (i.e. removal of columnar structure). This shows the surface mobility importance. In addition to phenomena description and comprehension, good antireflection multilayer coatings have been built (reflection rate around 1.5% of incident light).